



HAL
open science

Etude de vieillissement d'un silicone de type VMQ sous contrainte mécanique

Haoua Brahami

► **To cite this version:**

Haoua Brahami. Etude de vieillissement d'un silicone de type VMQ sous contrainte mécanique. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. HESAM Université, 2022. Français. NNT : 2022HESAE033 . tel-03696550

HAL Id: tel-03696550

<https://pastel.hal.science/tel-03696550>

Submitted on 16 Jun 2022

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

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

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

THÈSE

présentée par : **Haoua Amina BRAHAMI**

soutenue le : **23 mai 2022**

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

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

Spécialité : **Mécanique - Matériaux**

**Etude de vieillissement d'un silicone de type VMQ
sous contrainte mécanique**

THÈSE dirigée par :
Xavier COLIN

et co-dirigée par :
Mai LE HUY

Jury :

M. Philippe CASSAGNAU, Professeur des universités, IMP, UCBL Lyon

M. Yann MARCO, Professeur des universités, ENSTA Bretagne

M. Jean-François CHAILAN, Professeur des universités, MAPIEM, Université de Toulon

Mme Alba MARCELLAN, Maître de conférences, HDR, Sorbonne université

Mme Valérie GAUCHER, Professeure des universités, UMET, Université de Lille

M. Xavier COLIN, Professeur des universités, PIMM, ENSAM Paris

Mme Mai LE HUY, Expert Senior, LRCCP

M. Patrick HEUILLET, Directeur R&D, LRCCP

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examinatrice

Examineur

Examinatrice

Examineur

T
H
È
S
E

« L'important ce n'est pas la destination, c'est le voyage. »

Robert Louis Stevenson

« Le voyage est le meilleur moyen de se perdre et de se retrouver en même temps. »

Brenna Smith

Remerciements

Les travaux de cette thèse ont été réalisés en collaboration entre le Laboratoire de Recherche et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques (LRCCP) et le laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM) des Arts et Métiers de Paris (ENSAM).

La thèse était pour moi une aventure extraordinaire qui m'a permis d'évoluer professionnellement et personnellement. Evidemment cela n'aurait pas été possible sans toutes les personnes qui ont pu contribuer de près ou de loin à mon apprentissage.

Tout d'abord, je remercie les membres de mon jury pour l'intérêt et le temps qu'ils ont consacré pour évaluer et rapporter ces travaux de thèse et pour l'échange très constructif lors de la soutenance. Je remercie ainsi M. Philippe Cassagnau d'avoir accepté de présider ce jury. M. Yann Marco et M. Jean-François Chailan d'avoir rapporté mon manuscrit avec beaucoup de considération et pour leurs remarques très pertinentes. Mme Alba Marcellan et Mme Valérie Gaucher d'avoir examiné mon travail.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Xavier Colin pour la confiance que tu m'as accordée, ta disponibilité, ton soutien, tes encouragements et l'exigence dont tu as fait preuve qui m'a permis d'évoluer sur le plan scientifique et professionnel.

Je remercie pareillement l'équipe encadrante du LRCCP : Mai Le Huy et Patrick Heuillet, pour votre confiance, votre accompagnement, vos conseils et pour l'apprentissage que vous m'avez transmis.

Je tiens également à remercier le client industriel pour sa disponibilité et l'implication qu'il a montré durant ces trois ans de thèse.

Un grand merci à tout le personnel du PIMM pour leur accueil et leur bonne humeur. Je remercie particulièrement Farida Zidekhile et Christine Schrive pour votre réactivité et votre aide administrative. Guillaume Miquelard-Garnier et Matthieu Gervais de m'avoir donné l'opportunité d'encadrer des travaux pratiques au CNAM qui était pour moi une expérience enrichissante et constructive. Sébastien Roland d'avoir fait partie de mon CSID, pour tes remarques et tes conseils. Emmanuel Richaud et Bruno Fayolle pour l'intérêt que vous avez porté à mon sujet de thèse lors des échanges qu'on a pu avoir. Gaëlle Minard, Frederic Vales et Vincent Michel pour votre pédagogie et le temps que vous m'avez accordé.

J'adresse également mes sincères remerciements à tous mes collègues du LRCCP. Tout d'abord, je remercie l'équipe incontournable sans qui mon aventure n'aurait pas été la même :

- Anne-Sophie : de m'avoir intégré au sein de ton équipe PMS (Best Team ever) et pour ta bienveillance.
- Laurence, pour ta disponibilité, d'avoir été présente à toutes mes réunions avec toujours des idées très pertinentes en poche et surtout pour ton soutien psychologique.
- Karim (le timide), de m'avoir initié à la DRC, pour les conceptions que t'as réalisées pour faire avancer les travaux de thèse, ta patience pour assouvir ma curiosité sur les différents essais mécaniques et pour toutes les discussions qu'on a pu partager.
- Nathan (le Dr), pour tous ce que tu m'as appris, ta pédagogie, les réponses pertinentes à mes nombrables questions, tes conseils et pour tout le temps que tu m'as accordé.
- Eino (le sarcastique), pour ton efficacité à me trouver des solutions quand j'en avais besoin, ton humour

infaillible, tout ce que tu m'as appris dans le domaine des plastiques et de la mécanique et de m'avoir fait découvrir l'escalade.

- Hejer, pour ta sympathie, ta gentillesse, ta disponibilité et tout ce que tu m'as apporté durant la thèse.
- Pascal, pour tous les montages usinés, les découpes réalisées sur le PP, ton efficacité à respecter des deadlines très courtes et ta disponibilité.

Ensuite, je remercie les opérateurs des différents pôles et l'ensemble du personnel du LRCCP que j'ai pu côtoyer. Je remercie tout particulièrement : Sylvie, Anildo, Jérôme et Sylvain.

Bien évidemment, mes remerciements vont également à mes ex-collègues du LRCCP qui ont marqué cette aventure :

- Bernard, pour ta joie de vivre qui égayait mes journées, ton naturel, ta bienveillance et ton aide précieuse pour les vieillissements en hyperbare et humide.
- Stéphane, pour ta sympathie, de m'avoir formé à la DMA, pour toutes les pauses café partagées (que j'appellerais plutôt pauses cultures car j'ai beaucoup appris en discutant avec toi) et de t'être déplacé pour assister à ma soutenance.
- Houria, de m'avoir formé sur l'ensemble des techniques de caractérisation physico-chimiques, pour ta bienveillance, ton écoute et tous les échanges qu'on a pu partager que ce soient scientifiques (d'ordre général et sur mon sujet de thèse) ou informels (sur l'Algérie ou les sujets d'actualité).
- Rémy, en plus d'avoir été un collègue avec qui j'ai commencé l'aventure LRCCP, on a pu se lier d'amitié au fil du temps. Je te remercie pour ton amitié fidèle, tous les

trajets partagés qui m'ont permis de décompresser après une longue journée de manips, ton écoute attentive, tes conseils pertinents et ton aide précieuse sur divers sujets.

Je remercie également Pascal, Daniela, Stéphanie, Karene, Bee, Georges, Alexia et Alexis pour tous ce qu'ils m'ont apporté.

Merci aux doctorants et ex-doctorants du PIMM, pour leur soutien, conseils et bonne humeur. Mention spéciale à Sarah, Alexis et Nyhal. Je remercie également les ex-doctorants du LRCCP, pour leur sympathie et les moments partagés (je pense particulièrement au séminaire européen du caoutchouc) : Clémentine, Etienne et Jesbeer.

Merci à mes amis qui m'ont soutenu et encouragé durant toute la période de thèse. Je pense à Moundji, Meryame, Hélène et Salim.

Plus que tout je remercie ma famille qui était pour moi d'un grand soutien. Ainsi, je remercie mon cher frère pour le soutien inconditionnel que tu m'as apporté et pour tes encouragements qui m'ont permis de donner le meilleur de moi-même. Merci à mes sœurs d'amour : Sara (ma sœur de sang) et Iman (ma sœur de cœur) de m'avoir accompagné et rassuré durant les moments les plus stressants. Je vous remercie de m'avoir redonné confiance en moi dans tous mes moments de remise en question. Bien sûr, je vous remercie pour tous les voyages partagés qui m'ont permis de décompresser et de me ressourcer pour reprendre les rênes de la thèse.

Pour finir, je dédie ce travail à mes chers parents et à ma tendre grand-mère, qui ont été présents à mes côtés malgré la distance qui nous séparait. Je vous remercie pour l'éducation que vous m'avez donnée, de m'avoir toujours encouragé à poursuivre mes rêves et d'avoir cru en moi en toutes circonstances. Je vous remercie pour votre soutien tout le long de mon parcours universitaire et pendant ma thèse. Je vous serai éternellement reconnaissante.

TABLE DES MATIERES

<i>TABLE DES MATIERES</i>	1
<i>LISTE DES FIGURES</i>	3
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	11
<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	15
<i>CHAPITRE 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</i>	19
Introduction.....	23
1. Généralités	23
2. Les silicones.....	36
3. Vieillissement	41
Conclusion	56
<i>CHAPITRE 2 MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES</i>	59
Introduction.....	63
1. Matériaux de l'étude et son application	64
2. Vieillissement	65
3. Méthodes de caractérisation.....	75
Conclusion	85
Annexes	89
<i>CHAPITRE 3 RESULTATS EXPERIMENTAUX DE DRC</i>	97
Introduction.....	101
1. Vieillissement réel.....	101
2. Vieillissements accélérés	104
Conclusions.....	132
Annexes	135
<i>CHAPITRE 4 DISCUSSION DES MECANISMES DE VIEILLISSEMENT</i>	137
Introduction.....	141

1. Etude des effets réversibles (Vieillessement physique).....	143
2. Etude des effets irréversibles (Vieillessement chimique).....	149
Conclusions.....	161
Annexes.....	163
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	167
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	173
<i>PERSPECTIVES</i>	179
<i>Résumé</i>	182
<i>Mots clés</i>	182
<i>Abstract</i>	182
<i>Keywords</i>	182

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1- Mesure de DRC suivant la norme ISO 815-1 [5], [6]</i>	<i>24</i>
<i>Figure 2- Courbe maitresse de DRC à 25 °C pour une mousse RTV comprimée à 10 % par TMA sous azote [8]</i>	<i>25</i>
<i>Figure 3- Evolution de la contrainte en fonction du temps pour une mousse RTV vieillie en conditions réelles et de manière accélérée sous différentes atmosphères [8]</i>	<i>26</i>
<i>Figure 4- Corrélacion entre la DRC (après 10 000 h de retour élastique) de joints en silicone conducteur (chargé de noir de carbone) comprimé à 40 %, et la force résiduelle de serrage de joints en fluorosilicone (FVMQ) comprimés à 25 % [9]</i>	<i>27</i>
<i>Figure 5- Evolution de de la DRC (après 10 000 h de retour élastique) de joints en silicone conducteur comprimés à 40 % [9].....</i>	<i>27</i>
<i>Figure 6- Superposition de la DRC après 40 ans de vieillissement réel avec la courbe maitresse à 25 °C établie par glissement des isothermes de la Figure 5 [9].....</i>	<i>27</i>
<i>Figure 7- Etablissement de la courbe maitresse à la température de référence T_0 par glissement d'isothermes obtenues à différentes températures supérieures [13]</i>	<i>29</i>
<i>Figure 8- Courbe des coefficients de glissement en fonction de la température [13]</i>	<i>30</i>
<i>Figure 9- Etablissement du graphe d'Arrhenien de la durée de vie à partir d'une cinétique à 4 températures et d'un critère de fin de vie y_i [13], [19]</i>	<i>32</i>
<i>Figure 10- Allongement à la rupture du NBR à cinq températures de vieillissement [20], [21]</i>	<i>34</i>
<i>Figure 11- Courbe maitresse à 64,5 °C établie par glissement des isothermes de la Figure 10 [20], [21].....</i>	<i>34</i>
<i>Figure 12- Graphe d'Arrhenius du facteur de glissement a_T ayant permis l'établissement de la courbe maitresse de la Figure 11 [21].....</i>	<i>34</i>
<i>Figure 13- illustration des limites du modèle d'Arrhenius. Evolution du facteur de glissement en fonction de la température [22]</i>	<i>35</i>
<i>Figure 14- Structure chimique du silicone VMQ terminé triméthyle [31]</i>	<i>37</i>
<i>Figure 15- Classification des silicones</i>	<i>38</i>
<i>Figure 16- Synthèse des silicones linéaires à partir de la réduction du sable [5]</i>	<i>40</i>
<i>Figure 17- Evolution de la DRC d'une mousse RTV comprimée à 10 % sous argon dans un spectromètre TMA entre 25 °C et 215°C [8], [12]</i>	<i>45</i>

<i>Figure 18- Courbe maitresse de DRC à 25 °C établie par glissement des isothermes de la Figure 13 [8], [12].....</i>	<i>45</i>
<i>Figure 19- Graphe d'Arrhenius du facteur de glissement ayant permis l'établissement de la courbe maitresse de la Figure 18 [8], [12]</i>	<i>45</i>
<i>Figure 20- Evolution de la DRC d'une mousse RTV comprimée à 25 % sous air entre 30 et 110°C [24]</i>	<i>45</i>
<i>Figure 21- Evolution de la force de serrage d'une mousse RTV comprimée à 25 % sous azote entre 21 °C et 175°C [12], [23].....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 22- Courbes maitresses de DRC établies à deux températures de référence (21 °C et 120 °C) par glissement des isothermes de la Figure 21 [12], [23].....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 23- Graphes d'Arrhenius du facteur de glissement ayant permis l'établissement des deux courbes maitresses de la Figure 22 (♦ à 20 °C et ● à 120 °C) [12], [23]</i>	<i>46</i>
<i>Figure 24- Evolution de la force normalisée d'un silicone RTV sous 20 % de compression sous différentes atmosphères (♦ air sous 40 % HR, ▲ argon sous 40 % HR et ■ argon sous 18 % HR) à température ambiante.....</i>	<i>49</i>
<i>Figure 25- Effet de l'humidité sur la relaxation de contrainte d'une mousse en silicone [53]</i>	<i>50</i>
<i>Figure 26- Evolution de la DRC d'une mousse en silicone comprimée à 30 % sous 10 % HR (●) et 25 % HR (♦) à 70 °C [24]</i>	<i>50</i>
<i>Figure 27- Schéma d'une chaine pendante piégée dans un tube constitué de contraintes topologiques. (a) immédiatement après une perturbation de son état d'équilibre. (b) après un certain temps où la chaine s'est partiellement rétractée dans le tube [54]</i>	<i>51</i>
<i>Figure 28- Mécanisme de condensation de fonctions silanols dans une mousse silicone en présence d'un catalyseur d'étain (Sn) [24]</i>	<i>53</i>
<i>Figure 29- Mécanisme de dépolymérisation amorcée aléatoirement le long de la chaine polydiméthylsiloxane avec libération d'un fragment cyclique [63].....</i>	<i>54</i>
<i>Figure 30- Dépolymérisation intramoléculaire du PDMS amorcée par les terminaisons hydroxyles [64]</i>	<i>55</i>
<i>Figure 31- Dépolymérisation intramoléculaire du PDMS par rupture aléatoire des liaisons Si-O [50].....</i>	<i>55</i>
<i>Figure 32- Dépolymérisation intermoléculaire du PDMS par rupture aléatoire des liaisons Si-O [50].....</i>	<i>55</i>
<i>Figure 33- Dépolymérisation du PDMS par réaction catalysée par les impuretés résiduelles de synthèse</i>	<i>56</i>
<i>Figure 34- Joint torique en silicone VMQ (lot 4464) à l'état neuf.....</i>	<i>65</i>

<i>Figure 35- Plan 3D du montage de DRC sous compression seule conçu avec SolidWorks....</i>	<i>67</i>
<i>Figure 36- Positionnement de 5 segments de joints sur le montage de DRC sous compression seule.....</i>	<i>67</i>
<i>Figure 37- Montage de DRC sous compression seule au contact du PP</i>	<i>67</i>
<i>Figure 38- Positionnement de 5 segments de joints sur le montage de DRC sous compression seule au contact du PP.....</i>	<i>67</i>
<i>Figure 39- Plan 3D du montage de DRC sous compression/cisaillement de type A.....</i>	<i>68</i>
<i>Figure 40- Plan 2D du montage de DRC sous compression/cisaillement de type A.....</i>	<i>68</i>
<i>Figure 41- Montage de DRC sous compression/cisaillement : première étape de compression des échantillons.....</i>	<i>69</i>
<i>Figure 42- Montage de DRC sous compression/cisaillement : seconde étape de cisaillement des échantillons avec un dynamomètre</i>	<i>69</i>
<i>Figure 43- Positionnement du joint complet sur le montage de DRC sous compression/cisaillement</i>	<i>70</i>
<i>Figure 44- Montage de DRC après compression et cisaillement du joint.....</i>	<i>70</i>
<i>Figure 45- Hyperbare permettant de réaliser des vieillissements sous divers gaz.....</i>	<i>72</i>
<i>Figure 46- Cloche hermétique installée dans l'enceinte de régulation thermique au Cetim de Nantes.....</i>	<i>72</i>
<i>Figure 47- Etuve humide permettant une régulation en température et en humidité.....</i>	<i>73</i>
<i>Figure 48- vieillissement sous 100 % HR (en immersion dans l'eau déminéralisée).....</i>	<i>73</i>
<i>Figure 49- Dispositif (dessiccateur avec solution saline) pour une régulation à basse humidité</i>	<i>74</i>
<i>Figure 50- Enregistreur Nanodac permettant de contrôler la température et l'humidité</i>	<i>74</i>
<i>Figure 51- Evolution du module élastique du lot 2307 ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) à l'état neuf en fonction de la température (Fréquence = 1 Hz)</i>	<i>78</i>
<i>Figure 52- Evolution de l'angle de perte du lot 2307 ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) à l'état neuf en fonction de la température (Fréquence = 1 Hz)</i>	<i>79</i>
<i>Figure 53- Thermogramme DSC du lot 2307 ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) à l'état neuf avant gonflement.....</i>	<i>83</i>
<i>Figure 54- Thermogramme DSC du lot 2307 ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) à l'état neuf après gonflement.....</i>	<i>83</i>
<i>Figure 55- Spectre IR en mode ATR du lot 2307 ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) à l'état neuf.....</i>	<i>85</i>
<i>Figure 56- Récapitulatif du vieillissement en condition réelle</i>	<i>87</i>
<i>Figure 57- Récapitulatif des conditions de vieillissement accélérées à court terme.....</i>	<i>87</i>
<i>Figure 58- Récapitulatif des conditions de vieillissement accélérées à long terme et au contact du PP.....</i>	<i>87</i>

<i>Figure 59- Récapitulatif des caractérisations mécaniques et physico-chimiques aux états neuf et vieillis</i>	<i>88</i>
<i>Figure 60- Humidités relatives au-dessus des différentes solutions salines entre 0 et 100 °C</i>	<i>93</i>
<i>Figure 61- Micro-duromètre mécanique pour mesures de DIDC M.....</i>	<i>94</i>
<i>Figure 62- Evolution de la DRC en fonction du temps pour les échantillons du lot 2307 (Ø = 5 mm) vieillis en conditions réelles (● CU/CS et ◆ CU).....</i>	<i>101</i>
<i>Figure 63- Exemples de modifications à l'échelle macromoléculaire pour expliquer les évolutions de DRC.....</i>	<i>103</i>
<i>Figure 64- Evolution de la DRC en fonction du temps jusqu'à 102 jours d'exposition sous air ambiant et 22 % de compression (à ▲ 30 °C, ■ 70 °C, ◆ 100 °C, ● 130 °C et x 160 °C) pour le lot 4464 (Ø = 4,1 mm).....</i>	<i>105</i>
<i>Figure 65- Evolution de la DRC en fonction du temps jusqu'à 1025 jours d'exposition sous air ambiant et 22 % de compression (à ▲ 60°C, ■ 80 °C et ◆ 100 °C) pour le lot 2307 (Ø = 5 mm)</i>	<i>106</i>
<i>Figure 66- Regroupement des résultats des essais de DRC de la Figure 64 et la Figure 65 (résultats obtenus à court terme à ▲ 30 °C, ■ 70 °C, ◆ 100 °C, ● 130 °C et x 160 °C, et à long terme à ▲ 60, ■ 80 et ◆ 100 °C).....</i>	<i>107</i>
<i>Figure 67- Droite d'Arrhenius du facteur de glissement ayant permis d'établir la courbe maitresse de la Figure 68.....</i>	<i>108</i>
<i>Figure 68- Courbe maitresse de DRC à 30 °C sous air ambiant et 22 % de compression (humidité < 50 % HR).....</i>	<i>108</i>
<i>Figure 69- Superposition des mesures de DRC après vieillissement réel avec la courbe maitresse établie précédement à 30 °C sous air ambiant et 22 % de compression (humidité < 50 % HR).....</i>	<i>111</i>
<i>Figure 70- Evolution de la DRC en fonction du taux de compression après 102 jours de vieillissement à 130 °C sous air ambiant.....</i>	<i>112</i>
<i>Figure 71- Evolution de la DRC en fonction de la température après 30 jours de vieillissement sous 22 % de compression en atmosphère inerte (● sous N₂ et ○ sous He)</i>	<i>114</i>
<i>Figure 72- Evolution de la DRC en fonction de la température après 30 jours de vieillissement sous 22 % de compression en atmosphère oxygénée (◆ sous O₂ et ◇ sous air synthétique) ..</i>	<i>115</i>
<i>Figure 73- Evolution de la DRC en fonction de la température après 30 jours de vieillissement sous 22 % de compression (◆ oxygénée et ● inerte)</i>	<i>115</i>
<i>Figure 74- Evolution de la DRC en fonction du taux d'humidité après 30 jours de vieillissement à 70 °C sous 22 % de compression</i>	<i>117</i>

<i>Figure 75- Evolution de la DRC en fonction du temps jusqu'à 108 jours d'exposition sous air sous 50 % HR et 22 % de compression (à ▲ 30 °C, ■ 50 °C, ◆ 70 °C et ● 95 °C)</i>	<i>119</i>
<i>Figure 76- Evolution de la DRC en fonction du temps jusqu'à 620 jours d'exposition sous air sous 50 % HR et 22 % de compression à 70 °C.....</i>	<i>119</i>
<i>Figure 77- Regroupement des résultats des essais de DRC de la Figure 75 et de la Figure 76 (résultats à court terme à ▲ 30 °C, ■ 50 °C, ◆ 70 °C et ● 95 °C et à long terme à ◆ 70 °C)</i>	<i>120</i>
<i>Figure 78- Droite d'Arrhenius du facteur de glissement ayant permis d'établir la courbe maitresse de la Figure 79.....</i>	<i>121</i>
<i>Figure 79- Courbe maitresse de DRC à 30 °C sous air sous 50 % HR et 22 % de compression</i>	<i>121</i>
<i>Figure 80- Superposition des mesures de DRC après vieillissement réel avec la courbe maitresse établie précédement à 30 °C sous air sous 50 % HR et 22 % de compression</i>	<i>122</i>
<i>Figure 81- Evolution de la DRC en fonction de la température après 30 jours d'exposition sous différentes atmosphères et 22 % de compression.....</i>	<i>123</i>
<i>Figure 82- Evolution de la DRC en fonction du temps jusqu'à 102 jours d'exposition au contact du PP sous air ambiant et 22 % de compression (à Δ 30 °C, □ 70 °C, ◇ 100 °C et ○ 130 °C)</i>	<i>124</i>
<i>Figure 83- Evolution de la DRC en fonction du temps au contact ou en absence de PP sous air ambiant et 22 % de compression entre 30 et 130 °C</i>	<i>125</i>
<i>Figure 84- Evolution de la DRC en fonction du temps jusqu'à 570 jours d'exposition au contact du PP sous air ambiant et 22 % de compression (à Δ 60, □ 80 et ◇ 100 °C)</i>	<i>126</i>
<i>Figure 85- Evolution de la DRC en fonction du temps au contact du PP sous air ambiant et 22 % de compression (résultats à court terme à Δ 30 °C, □ 70 °C, ◇ 100 °C et ○ 130 °C et à long terme à Δ 60, □ 80 et ◇ 100 °C)</i>	<i>126</i>
<i>Figure 86- Droite d'Arrhenius du facteur de glissement ayant permis d'établir la courbe maitresse de la Figure 87.....</i>	<i>127</i>
<i>Figure 87- Courbe maitresse de DRC à 30 °C sous air ambiant au contact du PP et sous 22 % de compression.....</i>	<i>127</i>
<i>Figure 88- Comparaison des droites d'Arrhenius des facteurs de glissement ayant permis d'établir les courbes maitresses de la Figure 87 et la Figure 68 sous air ambiant au contact et en absence de PP respectivement.....</i>	<i>128</i>

<i>Figure 89- Superposition des mesures de DRC après vieillissement réel avec les courbes maitresses établies précédemment à 30 °C sous air ambiant et 22 % de compression (— en absence de PP, ... au contact du PP).....</i>	<i>128</i>
<i>Figure 90- Evolution de la DRC en fonction du temps jusqu'à 108 jours d'exposition au contact du PP sous air sous 50 % HR et 22 % de compression (à Δ 30 °C, \square 50 °C, \diamond 70 °C et \circ 95 °C).....</i>	<i>129</i>
<i>Figure 91- Evolution de la DRC en fonction du temps au contact ou en absence de PP sous air sous 50 % HR et 22 % de compression.....</i>	<i>130</i>
<i>Figure 92- Courbe maitresse de DRC à 30 °C sous air sous 50 % HR au contact du PP et sous 22 % de compression.....</i>	<i>130</i>
<i>Figure 93- Droite d'Arrhenius du facteur de glissement ayant permis d'établir la courbe maitresse de la Figure 92.....</i>	<i>131</i>
<i>Figure 94- Comparaison des droites d'Arrhenius des facteurs de glissement ayant permis d'établir les courbes maitresses de la Figure 92 et la Figure 79 sous air sous 50 % HR au contact et en absence de PP respectivement.....</i>	<i>131</i>
<i>Figure 95- Superposition des mesures de DRC après vieillissement réel avec les courbes maitresses établies à 30 °C sous air sous 50 % HR (— en absence de PP, ... au contact du PP) et sous 22 % de compression.....</i>	<i>132</i>
<i>Figure 96- Superposition des 4 courbes maitresses obtenues à 30 °C dans cette étude avec les mesures de DRC après vieillissement réel.....</i>	<i>133</i>
<i>Figure 97- Hypothèses de mécanismes en fonction des conditions d'exposition.....</i>	<i>133</i>
<i>Figure 98- Courbes de compression obtenues en appliquant 1,1 mm de déplacement sur des échantillons à l'état neuf et vieillis en conditions réelles sur site industriel.....</i>	<i>135</i>
<i>Figure 99- Spectres IRTF obtenues en mode ATR du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) aux états neuf et vieillis en condition réelle.....</i>	<i>142</i>
<i>Figure 100- Thermogramme DSC du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieilli en conditions réelles 11,5 ans CU/CS avant gonflement.....</i>	<i>145</i>
<i>Figure 101- Thermogramme DSC du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieilli en conditions réelles 11,5 ans CU/CS après gonflement.....</i>	<i>145</i>
<i>Figure 102- Evolution de ΔC_p en fonction du temps pour le lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis en conditions réelles sur site industriel avant gonflement.....</i>	<i>146</i>
<i>Figure 103- Evolution de ΔH_c en fonction du temps pour le lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis en conditions réelles sur site industriel avant gonflement.....</i>	<i>146</i>

<i>Figure 104- Evolution de ΔC_p en fonction du temps après vieillissements accélérés à 100 °C avant gonflement</i>	147
<i>Figure 105- Evolution de ΔH_c en fonction du temps après vieillissements accélérés à 100 °C avant gonflement</i>	147
<i>Figure 106- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de DIDC après 30 jours d'exposition sous atmosphère inerte (● sous N₂ et ○ sous He). Définition d'un état de référence uniquement dû aux enchevêtrements</i>	150
<i>Figure 107- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de DRC <small>dégradation chimique</small> après 30 jours d'exposition sous atmosphère inerte (● sous N₂ et ○ sous He)</i>	151
<i>Figure 108- Variation de DIDC en fonction de la variation de DRC <small>dégradation chimique</small> après 30 jours d'exposition sous atmosphère inerte (● sous N₂ et ○ sous He)</i>	151
<i>Figure 109- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC <small>dégradation chimique</small> après 30 jours d'exposition sous atmosphère oxygénée</i>	152
<i>Figure 110- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC <small>dégradation chimique</small> après 30 jours d'exposition sous atmosphère oxygénée</i>	152
<i>Figure 111- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC <small>dégradation chimique</small> sous air ambiant à court terme</i>	153
<i>Figure 112- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC <small>dégradation chimique</small> sous air ambiant à court terme</i>	153
<i>Figure 113- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC <small>dégradation chimique</small> sous air ambiant à long terme</i>	153
<i>Figure 114- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC <small>dégradation chimique</small> sous air ambiant à long terme</i>	153
<i>Figure 115- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC <small>dégradation chimique</small> sous air ambiant au contact du PP à court terme (102 jours)</i>	154
<i>Figure 116- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC <small>dégradation chimique</small> sous air ambiant au contact du PP à court terme (102 jours)</i>	154
<i>Figure 117- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC <small>dégradation chimique</small> sous air ambiant au contact du PP à long terme (1 an)</i>	154
<i>Figure 118- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC <small>dégradation chimique</small> sous air ambiant au contact du PP à long terme (1 an)</i>	154
<i>Figure 119- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la microdureté DIDC pour les échantillons du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis en conditions réelles (● CU/CS et ♦ CU)</i>	155

<i>Figure 120- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique après vieillissement sur site industriel</i>	<i>156</i>
<i>Figure 121- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique après vieillissement sur site industriel</i>	<i>156</i>
<i>Figure 122- Variation du temps de relaxation T_1 en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique après vieillissement sur site industriel</i>	<i>156</i>
<i>Figure 123- Variation du temps de relaxation T_2 en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique après vieillissement sur site industriel</i>	<i>156</i>
<i>Figure 124- Variation du module élastique en fonction de la température des échantillons du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis en conditions réelles</i>	<i>157</i>
<i>Figure 125- Variation de l'angle de perte en fonction de la température des échantillons du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis en conditions réelles</i>	<i>157</i>
<i>Figure 126- Variation du module caoutchoutique en fonction de la température des échantillons du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis en conditions réelles</i>	<i>158</i>
<i>Figure 127- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous différents taux d'humidité.....</i>	<i>160</i>
<i>Figure 128- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous différents taux d'humidité.....</i>	<i>160</i>
<i>Figure 129- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous 50 % HR.....</i>	<i>160</i>
<i>Figure 130- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous 50 % HR.....</i>	<i>160</i>
<i>Figure 131- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous air sous 50 % HR au contact du PP à court terme (108 jours)</i>	<i>161</i>
<i>Figure 132- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous air sous 50 % HR au contact du PP à court terme (108 jours)</i>	<i>161</i>

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1- Récapitulatif des énergies d'activation rapportées dans la littérature pour le vieillissement thermique des silicones et EPDM.....</i>	<i>36</i>
<i>Tableau 2- Sigles des silicones selon leurs groupements latéraux [5], [20]–[22].....</i>	<i>36</i>
<i>Tableau 3- Humidité relative mesurée et estimée pour les vieillissements sous atmosphère ambiante.....</i>	<i>71</i>
<i>Tableau 4- Information relatives aux gaz utilisés pour les vieillissements en atmosphère inerte et oxygénée.....</i>	<i>73</i>
<i>Tableau 5- Résultats de DSC des lots 2307 ($\varnothing = 5$ mm) et 4464 ($\varnothing = 4,1$ mm) à l'état neuf avant et après gonflement.....</i>	<i>83</i>
<i>Tableau 6- Attribution des groupements fonctionnels [74]–[76].....</i>	<i>85</i>
<i>Tableau 7- Récapitulatif des hauteurs de cales de DRC selon la température de vieillissement.....</i>	<i>90</i>
<i>Tableau 8- Récapitulatif des résultats de DRC pour le vieillissement réel du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm).....</i>	<i>101</i>
<i>Tableau 9- Compilation des énergies d'activation de dépolymérisation des silicones rapportées dans la littérature [75].....</i>	<i>109</i>
<i>Tableau 10- Récapitulatif des résultats de DRC après 30 jours à 130 °C sous air ambiant sous compression couplée au cisaillement (CU/CS) et sous compression seule (CU).....</i>	<i>113</i>
<i>Tableau 11- Comparaison des résultats de caractérisation entre le lot 2307 et le lot 4464 à l'état neuf.....</i>	<i>143</i>
<i>Tableau 12- Estimation du temps d'enchevêtrement en fonction de la température.....</i>	<i>148</i>
<i>Tableau 13- Estimation de la DRC due uniquement aux enchevêtrements en fonction de la température.....</i>	<i>149</i>
<i>Tableau 14- Evolution des transitions physiques du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) pour les échantillons à l'état neuf et vieillis en conditions réelles sur site industriel.....</i>	<i>157</i>
<i>Tableau 15- Résultats de DSC avant et après gonflement du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis CU sur site industriel.....</i>	<i>163</i>
<i>Tableau 16- Résultats de DSC avant gonflement du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis CU/CS sur site industriel.....</i>	<i>163</i>
<i>Tableau 17- Résultats de DSC Apr7s gonflement du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis CU/CS sur site industriel.....</i>	<i>164</i>

<i>Tableau 18- Résultats de DSC avant gonflement après 30 jours d'exposition sous atmosphère inerte et oxygénée à 30 °C et 70 °C</i>	<i>164</i>
<i>Tableau 19- Résultats de DSC avant gonflement après 30 jours d'exposition sous atmosphère inerte et oxygénée à 100 °C et 130 °C</i>	<i>165</i>
<i>Tableau 20- Résultats de DSC des échantillons prélevés du lot 2307 (Ø = 5 mm) vieillis 1 an et 2 ans sous air à différentes températures (avant gonflement)</i>	<i>165</i>
<i>Tableau 21- Résultats de DSC des échantillons prélevés du lot 2307 (Ø = 5 mm) vieillis 1 an et 2 ans sous air à différentes températures (après gonflement)</i>	<i>166</i>

INTRODUCTION GENERALE

Les silicones ou polysiloxanes sont des polymères de la famille des élastomères dont le motif répétitif est $(-R_2SiO-)$. Les groupements R sont liés à la chaîne principale ainsi qu'aux extrémités de chaîne, permettant ainsi de définir le type de silicone. Les silicones se différencient des autres élastomères par leurs propriétés. Ils peuvent résister aux très hautes et très basses températures, avoir une excellente résistance à plusieurs agents chimiques et une bonne tenue à la lumière (UV). Ils montrent également de bonnes propriétés d'étanchéité et une faible toxicité. C'est pourquoi les silicones sont utilisés dans de nombreux domaines d'application comme l'aéronautique, l'automobile, l'électrique, le médical ou pour des usages domestiques.

Les silicones à groupements latéraux vinyle et méthyle sont dénommés VMQ. La présence de vinyle dans les silicones leur confère une meilleure déformation rémanente en compression (DRC) en comparaison des autres silicones, ainsi qu'une résilience satisfaisante et une tenue aux huiles améliorée. La DRC est une méthode destinée à mesurer l'aptitude des caoutchoucs à conserver leurs propriétés élastiques après une compression prolongée en déformation ou après l'application d'une force constante à une température spécifiée. La mesure de DRC est souvent réalisée dans le cas des joints afin de vérifier si leur force de contact initiale est maintenue constante durant leur utilisation en service.

Dans le but d'assurer une fonction de calage et d'amortissement dans un assemblage mécanique à température ambiante, notre client industriel s'est orienté vers des joints toriques en silicone de type VMQ. D'après le cahier des charges, ces joints doivent montrer une DRC maximale de 25 % (critère de fin de vie) pour une durée de vie souhaitée d'environ 50 ans.

Cependant, la durabilité des polymères reste un problème industriel assez fréquent. Prédire la fin de vie des pièces mécaniques permet d'anticiper leur rupture prématurée et d'éviter que celles-ci ne perdent leur fonction de départ. En effet, la problématique rencontrée au cours de la mise en service des joints industriels est l'évolution de leur DRC dans le temps, qui peut atteindre des valeurs supérieures à la valeur maximale requise pour l'application. Malheureusement, la littérature consacrée au vieillissement des silicones est trop peu abondante, encore moins celle traitant de la durabilité des joints toriques en silicone sous compression.

Compte tenu de l'augmentation de la DRC des joints en service et du manque d'études traitant la durabilité des joints en silicone sous compression, le client industriel s'est orienté vers le LRCCP afin de remédier à cette problématique dans le cadre de cette thèse intitulée « Etude du vieillissement d'un silicone de type VMQ sous contrainte mécanique ».

L'objectif principal de cette thèse est d'essayer de reproduire le vieillissement réel sur site industriel et de déterminer les paramètres influant sur l'évolution de la DRC des joints toriques sollicités sous compression. Pour ce faire, des vieillissements accélérés ont été réalisés en faisant varier différents paramètres : temps, température, atmosphère, humidité, oxygène, matériau de contact, taux de compression et type de sollicitation mécanique. De plus, la durée de vie des joints a été estimée en se basant sur le principe d'équivalence temps-température. Ensuite, des hypothèses de mécanismes de vieillissement responsables de l'évolution de la DRC ont été proposées. Enfin, une démarche analytique regroupant des caractérisations physico-chimiques et mécaniques a été suivie afin d'essayer de vérifier ces hypothèses.

Ainsi, le manuscrit de thèse se divise en quatre chapitres :

Le premier chapitre est dédié à l'étude bibliographique des silicones. Dans un premier temps, les joints, leurs propriétés ainsi que leur critère de fin de vie sont présentés. De plus, les approches semi-empiriques (WLF et Arrhenius) de prédiction du comportement à long terme, basées sur le principe d'équivalence temps-température, sont détaillées. Dans un second temps, les différentes familles des silicones sont présentées ainsi que leur mise en œuvre, leurs principales propriétés et leurs domaines d'application. Enfin, après une introduction du vieillissement des polymères, ce chapitre se clôt par le vieillissement des silicones et les mécanismes impliqués, en partie élucidés dans la littérature.

Le deuxième chapitre consiste à exposer la démarche expérimentale suivie pour étudier le comportement à long terme des joints silicone. Tout d'abord, le matériau de l'étude est introduit ainsi que son application industrielle. Ensuite, les conditions du vieillissement réel et les conditions de vieillissement accélérées sont présentées. Enfin, les techniques de caractérisation physico-chimiques et mécaniques sont exposées, avec un premier aperçu des caractéristiques du matériau étudié à l'état neuf.

Le troisième chapitre est consacré à la détermination des facteurs influençant l'évolution de la DRC, ainsi qu'à l'émission d'hypothèses de mécanismes de vieillissement en se basant sur la bibliographie. Les mesures de DRC après vieillissement réel sur site industriel sont exposées

dans un premier temps, ce qui permet de poser les premières hypothèses de mécanisme. Ensuite, l'évaluation de la DRC après vieillissement accéléré est présentée en fonction des différents paramètres (temps, température, taux de compression, type de sollicitation, atmosphère inerte ou oxygénée, taux d'humidité et contact avec du PP), ce qui permet d'affiner un peu plus les hypothèses émises en fonction des conditions d'exposition. Enfin, des courbes maitresses en DRC sont établies afin d'estimer les durées de vie des joints en silicone à 30 °C sous 22 % de compression et différentes atmosphères. De plus, les valeurs de DRC après vieillissement réel sur site industriel sont comparées directement avec les courbes maitresses établies, en vue d'identifier les principaux paramètres responsables de l'évolution de la DRC sur site industriel.

Le quatrième et dernier chapitre se focalise sur la vérification des hypothèses des mécanismes de vieillissement. Pour ce faire, des caractérisations physico-chimiques (DSC, analyses IRTF, gonflement à l'équilibre et analyses RMN du solide) et mécaniques (microdureté DIDC et essais de DMA) sont réalisées après vieillissement réel et vieillissements accélérés. Les résultats de ces caractérisations sont présentés de manière à différencier les mécanismes réversibles des mécanismes irréversibles.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Sommaire

CHAPITRE 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	19
Introduction.....	23
1. Généralités	23
1.1. Propriétés des joints	23
1.2. Evaluation des joints à long terme	24
1.2.1. Evaluation du vieillissement par la DRC.....	24
1.2.2. Corrélation entre DRC et relaxation de contrainte	26
1.3. Estimation de la durée de vie par le principe d'équivalence temps-température.....	28
1.3.1. Modèle de Williams, Landel et Ferry (WLF).....	29
1.3.2. Modèle d'Arrhenius.....	31
1.3.3. Approche mixte (équivalence temps-température combinée au modèle d'Arrhenius).....	33
2. Les silicones.....	36
2.1. Présentation	36
2.2. Mise en œuvre	38
2.3. Propriétés et applications.....	40
3. Vieillissement	41
3.1. Vieillissement physique	42
3.2. Vieillissement chimique.....	43
3.3. Vieillissement des silicones.....	43
3.3.1. Vieillissement thermomécanique	44
3.3.1.1. Effet thermique	44
3.3.1.2. Effet du taux de compression.....	47
3.3.1.3. Effet de la recouvrance	47
3.3.2. Effet de l'oxygène	48
3.3.3. Effet de l'humidité.....	49
3.4. Mécanismes de vieillissement.....	51
3.4.1. Enchevêtrements des chaînes	51
3.4.2. Réticulation oxydante.....	52
3.4.3. Hydrolyse suivie de recombinaisons	52
3.4.4. Dépolymérisation	54
Conclusion	56

Introduction

Les silicones sont de plus en plus utilisés dans l'industrie des caoutchoucs, et ce grâce à leur grande stabilité thermique et chimique. Leur utilisation peut s'étendre dans une grande gamme de températures et au contact de différents produits chimiques. Il existe différentes variétés de silicone qui se présentent sous forme liquide ou solide. Afin de choisir entre elles, il faut se reporter aux exigences des cahiers des charges.

Dans le cadre d'applications mettant en service des joints toriques sollicités sous compression, il faut s'assurer que leur force de contact initiale reste constante dans le temps, ce qui peut être traduit par de faibles valeurs de déformation rémanente en compression (DRC), mais plusieurs facteurs peuvent influencer la variation de la DRC. Parmi ces facteurs, intervient l'interaction des matériaux avec l'environnement extérieur. Néanmoins, les silicones à base de groupes vinyle et méthyle (VMQ) sont connus pour leur faible DRC. Les principales études traitant de l'évolution de la DRC des silicones et de leurs mécanismes de vieillissement sont principalement orientées vers les mousses en polydiméthylsiloxane (PDMS) et les silicones vulcanisables à froid appelés également silicones RTV (Room Temperature Vulcanization).

Ce premier chapitre permet d'introduire les joints, leur domaine d'applications, leurs propriétés et leur critère de fin de vie, mais aussi d'avoir un aperçu général sur les différentes familles des silicones, leur structure chimique et leur mise en œuvre, leurs principales propriétés et applications. La dernière partie de ce chapitre se focalise sur les différents modes de vieillissement des silicones et, plus particulièrement, sur les différents mécanismes impliqués pendant leur vieillissement thermomécanique, oxydatif et humide.

1. Généralités

1.1. Propriétés des joints

Les joints sont des pièces indispensables dans plusieurs domaines comme la plomberie et la robinetterie, l'automobile, le bâtiment et le médical. Ils se présentent sous différentes formes : hydraulique, pneumatique et aéronautique (à tige, à piston ou racleurs), toriques, quadrilobes et bagues [1]. Ils sont commercialisés par plusieurs fournisseurs (à titre d'exemple, STACEM, EFJM, ITC et le Joint Français).

Différents matériaux peuvent être utilisés pour la fabrication des joints. Dans la catégorie des élastomères, nous pouvons citer les copolymères d'acrylate (ACM), le polychloroprène (CR), les terpolymères éthylène-propylène-diène (EPDM), les fluorocarbones (FKM), les fluorosilicones (FVMQ), les copolymères butadiène-acrylonitrile hydrogénés (HNBR), les isobutène-isoprène (IIR), les copolymères butadiène-acrylonitrile (NBR) et les silicones à base de groupe vinyle et méthyle (VMQ) [2], [3]. Dans le cadre de la thèse, nous nous intéressons à des joints toriques fabriqués en silicone VMQ.

Les joints toriques peuvent être utilisés pour des applications statiques ou dynamiques, pour des soupapes, des moteurs industriels, des équipements agricoles, du matériel médical, etc. Ils peuvent être soumis à des sollicitations mécaniques, à des pressions, des vitesses ou des températures élevées. C'est pourquoi la conservation de leurs propriétés élastiques dans le temps est essentielle [1].

1.2. Evaluation des joints à long terme

1.2.1. Evaluation du vieillissement par la DRC

Tout matériau sollicité en compression au cours de son application, en particulier les joints, doit garder ses propriétés élastiques constantes dans le temps. Autrement dit, le matériau doit avoir un certain retour élastique afin d'assurer la fonction requise [4].

La DRC est une méthode destinée à mesurer l'aptitude des caoutchoucs à conserver leurs propriétés élastiques à des températures déterminées, après une compression prolongée à déformation constante ou à force constante, et ce pour des températures pouvant aller de -40 °C à 350 °C. Le principe de mesure de la DRC est représenté sur la Figure 1 [5], [6].

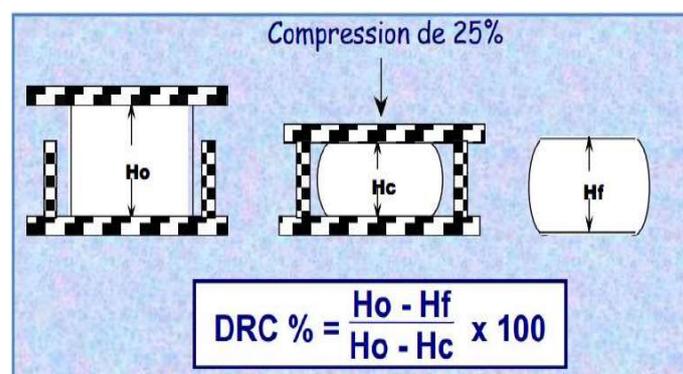


Figure 1- Mesure de DRC suivant la norme ISO 815-1 [5], [6]

Afin d'estimer la durée de vie des joints, on peut mesurer leur DRC après différents temps de compression à différentes températures. Ensuite, on peut se baser sur le principe d'équivalence temps-température, dont le principe est expliqué au § 1.3, pour établir une courbe maitresse [7] qui permettra d'estimer la DRC à une température donnée après une certaine durée de mise en service.

A titre d'exemple, Patel et Skinner [8] ont montré que la durée de vie d'une mousse en silicone (RTV 5370) vulcanisée à température ambiante et post-réticulée à 70 °C pendant 16 h, pouvait être déterminée en évaluant sa DRC par analyse thermomécanique (TMA) à différentes températures et atmosphères (inerte ou air, milieu fermé ou ouvert). En appliquant un chargement de 1 N dans un spectromètre TMA, la mousse a été comprimée de 10 % pendant environ 100 h (et des mesures intermédiaires de DRC ont été réalisées). Par la suite, le principe d'équivalence temps-température a été appliqué à partir des résultats obtenus, puis une courbe maitresse a été établie à 25 °C afin d'évaluer le comportement à long terme de la mousse (Figure 2). Ces auteurs ont également montré que le vieillissement réel de la mousse à 21 °C correspond à un vieillissement accéléré en laboratoire à 190 °C sous atmosphère inerte (sous argon en système fermé) en présence d'humidité, sous 25 % de compression (Figure 3).

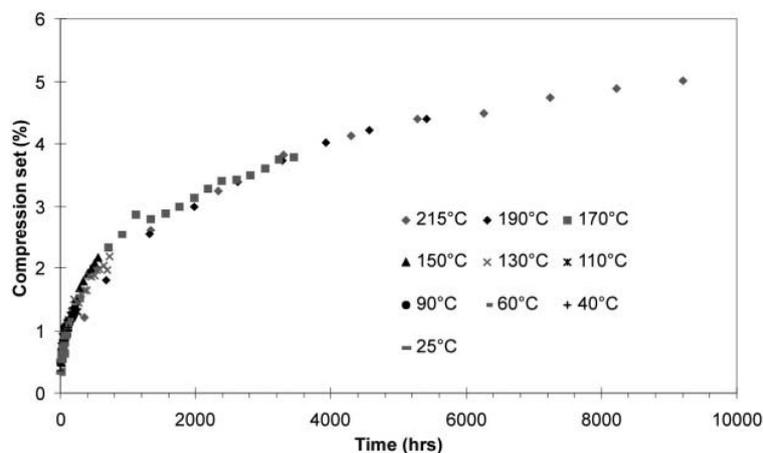


Figure 2- Courbe maitresse de DRC à 25 °C pour une mousse RTV comprimée à 10 % par TMA sous azote [8]

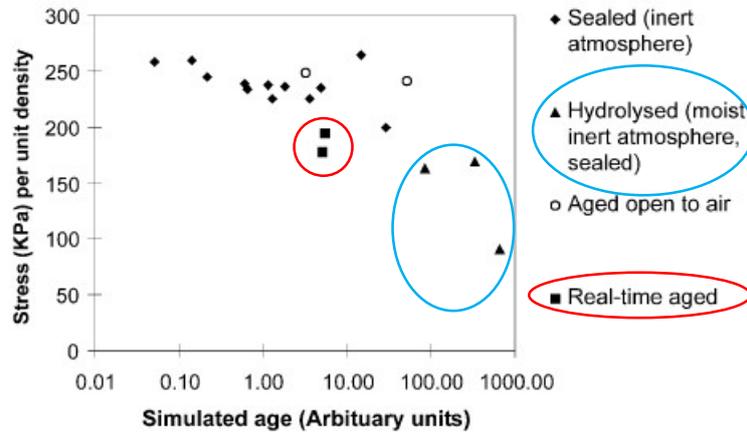


Figure 3- Evolution de la contrainte en fonction du temps pour une mousse RTV vieillie en conditions réelles et de manière accélérée sous différentes atmosphères [8]

1.2.2. Corrélation entre DRC et relaxation de contrainte

Outre les mesures de DRC, la relaxation de contrainte est également un critère de performance pour les matériaux sollicités en compression. Nous nous sommes alors intéressés aux études qui montrent une corrélation entre ces deux grandeurs (i.e. entre DRC et relaxation de contrainte).

Parmi ces études, nous pouvons citer celle réalisée par Bernstein et Gillen [9] qui ont montré une corrélation entre la force de serrage et la DRC. D'une part, des essais de relaxation de contraintes de compression ont été menés à longs termes à température ambiante sur des joints en fluorosilicone (FVMQ) sous 25 % de déformation en compression (les joints ont été surcomprimés jusqu'à 30 % de déformation en compression pendant 2 jours, afin d'atteindre rapidement l'équilibre de relaxation de contrainte). Ces joints ont ensuite été vieillissés à différentes températures (entre 80 et 138 °C) et la force résiduelle de serrage a été mesurée après différentes durées (une extrapolation a été réalisée à 23 °C) [10]. D'autre part, Salazar et al. [11] ont mesuré la DRC (après 10 000 h de retour élastique) d'un joint conducteur (chargés en noir de carbone) en silicone vieillissés entre 6 h et 210 jours sous 40 % de déformation en compression à des températures comprises entre 25 °C et 149 °C. Malgré les différences entre les deux études concernant le matériau, le taux de compression initial appliqué, le temps de vieillissement, la température de référence et les facteurs de glissements appliqués pour l'établissement des courbes maitresses, Bernstein et Gillen ont réussi à montrer qu'il existe une corrélation entre la force résiduelle déterminée par relaxation de contrainte et la DRC (Figure 4) [9].

Les joints silicones vieillis sous 40 % de compression à différentes températures montrent une évolution de la DRC avec le temps et la température d'essai (voir Figure 5). En se basant sur le principe d'équivalence temps-température, une courbe maitresse a été réalisée afin d'estimer la DRC après 50 ans à 25 °C (voir Figure 6), ce qui donne une DRC d'environ 65 %, en accord avec les valeurs de vieillissement réel (40 ans à température ambiante). Cependant, la représentation du logarithme des facteurs de glissement en fonction de l'inverse de la température absolue ne suit pas une loi d'Arrhenius, contrairement à ce qui a été observé dans l'ensembles des études menées par Patel.

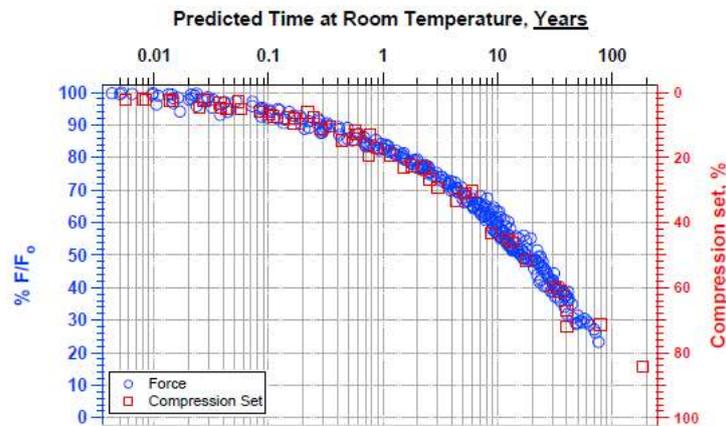


Figure 4- Corrélation entre la DRC (après 10 000 h de retour élastique) de joints en silicone conducteur (chargé de noir de carbone) comprimé à 40 %, et la force résiduelle de serrage de joints en fluorosilicone (FVMQ) comprimés à 25 % [9]

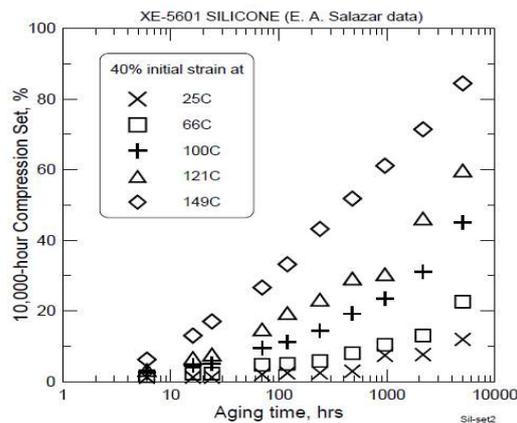


Figure 5- Evolution de de la DRC (après 10 000 h de retour élastique) de joints en silicone conducteur comprimés à 40 % [9]

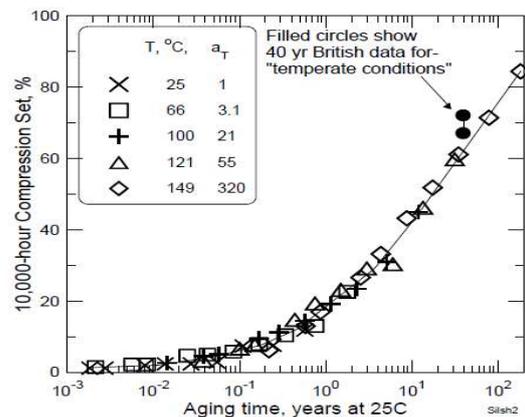


Figure 6- Superposition de la DRC après 40 ans de vieillissement réel avec la courbe maitresse à 25 °C établie par glissement des isothermes de la Figure 5 [9]

Une étude de Patel, Morell et Evans [12] a également mis en évidence une corrélation entre les résultats de DRC et de relaxation de contraintes pour une mousse en silicone (RTV5370 catalysée à l'éthylhexanoate d'étain. L'étude a consisté à suivre l'évolution de la DRC et de la

relaxation de contrainte par analyse DMA et TMA sous He, N₂ et air, et sous 10 % et 25 % de déformation en compression à différentes températures (entre 21 et 215 °C). Les données ont été traitées selon le principe d'équivalence temps-température pour déterminer le facteur de glissement permettant l'établissement d'une courbe maitresse. Le tracé de ce facteur dans un diagramme d'Arrhenius a permis de mettre en évidence une rupture de pente entre 120 °C et 150 °C, avec deux énergies d'activation indépendantes de la grandeur mesurée (DRC ou relaxation de contrainte), de l'atmosphère (air, He ou N₂) et du taux de compression appliqué (10 % ou 25 %). Les détails relatifs à l'établissement de la courbe maitresse et l'interprétation des mécanismes attribués aux énergies d'activation seront détaillés dans la suite du chapitre.

1.3. Estimation de la durée de vie par le principe d'équivalence temps-température

Une fois le critère de fin de vie des joints choisi, on peut estimer leur durée de vie. La méthode la plus courante de prévision du comportement à long terme des polymères consiste à accélérer les modifications physico-chimiques du matériau, par une élévation de la température, afin de simuler son état structural à long terme, puis à mesurer la (les) propriété(s) considérée(s) (DRC ou relaxation de contrainte dans le cas des joints) dans cet état. Cette démarche, admet donc qu'un même état structural du matériau est atteint aussi bien après un temps long à la température de service, qu'après un temps plus court à une température plus élevée.

Des procédures expérimentales s'appuyant sur des modèles cinétiques connus, par exemple WLF et Arrhenius, permettent de caractériser cette équivalence entre temps et température, et d'établir ensuite la loi d'évolution d'une (des) propriété(s) du matériau en fonction de ces paramètres. La valeur de la (des) propriété(s) peut ensuite être estimée bien au-delà de l'échelle des temps accessibles expérimentalement. La norme ISO 11346 [13] décrit succinctement la démarche qui reste applicable tant que l'élévation de température ne modifie pas les mécanismes mis en jeu.

Le principe d'équivalence temps-température consiste donc à réaliser l'essai, permettant de mesurer la propriété (P) considérée, à différents temps (t) et à différentes températures (T) croissantes à partir de la température de référence (i.e. la température de service). Ensuite, le principe stipule de faire glisser les isothermes par rapport à celle obtenue à la température de référence en multipliant l'échelle des temps par un facteur de translation horizontal (appelé facteur de glissement et noté a_T), selon :

$$a_T = \frac{t}{t_0} \quad \text{Équation 1}$$

Où :

t : est tout temps de relaxation à la température du vieillissement accéléré T

t_0 : est le temps de relaxation à la température de référence T_0

On obtient ainsi une courbe maîtresse à la température de référence, dont l'origine de l'échelle des temps (t) est fixée par celle de l'isotherme réalisée effectivement à la température de référence, comme illustré par la Figure 7.

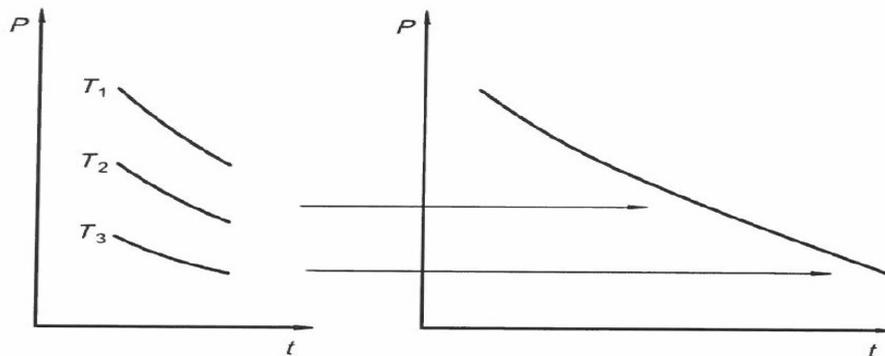


Figure 7- Etablissement de la courbe maîtresse à la température de référence T_0 par glissement d'isothermes obtenues à différentes températures supérieures [13]

1.3.1. Modèle de Williams, Landel et Ferry (WLF)

Le modèle de WLF se réfère à l'évolution physique (viscoélastique) du polymère, c'est-à-dire au désenchevêtrement progressif des macromolécules, sous l'effet d'une déformation (relaxation) ou d'une charge (fluage) permanente. Tobolsky et Eyring, ainsi que Williams, Landel et Ferry [14]–[17], ont montré que la superposition temps-température, basée sur des bases théoriques strictes, est limitée aux matériaux non cristallins au-dessus de leur température de transition vitreuse (T_g) et dans leur domaine de viscoélasticité linéaire. Ferry [18] souligne toutefois que quelques "variables réduites" adaptées peuvent être appliquées aux données des polymères vitreux et hautement cristallins.

Le facteur de glissement qui a permis l'établissement de la courbe maîtresse, peut peut-être obéir au modèle WLF s'il s'écrit comme :

$$\log(a_T) = -\frac{C_1(T-T_0)}{C_2+T-T_0} \quad \text{Équation 2}$$

Dans cette expression, T_0 est la température de référence, tandis que C_1 et C_2 sont deux coefficients ajustables dépendant du matériau. Ces coefficients sont estimés en réalisant le lissage de la courbe de $\log a_T$ en fonction de la température T par l'équation de WLF grâce aux techniques d'ajustement des courbes normalisées.

Un exemple de courbe de $\log a_T$ en fonction de la température est rapporté sur la Figure 8.

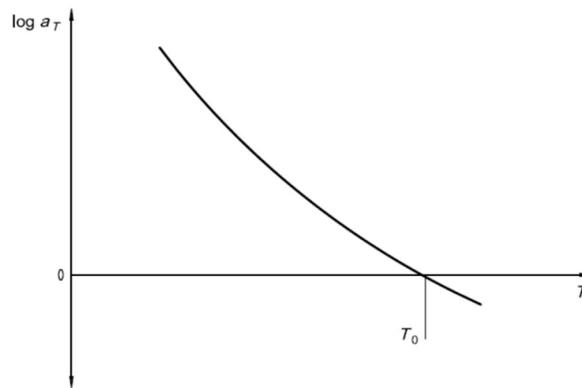


Figure 8- Courbe des coefficients de glissement en fonction de la température [13]

Il est également possible de linéariser cette équation, puis d'utiliser la méthode de régression linéaire pour obtenir les coefficients a et b donnant accès à C_1 et C_2 [13]. L'équation de la droite s'écrit :

$$y = ax + b \quad \text{Équation 3}$$

Avec :

$$y = \frac{1}{\log(a_T)} \quad \text{Équation 4}$$

Et :

$$x = \frac{1}{T - T_0} \quad \text{Équation 5}$$

Une fois les coefficients (a et b) obtenus, il est possible de calculer les constantes C_1 et C_2 de l'équation de WLF à partir des formules suivantes :

$$C_1 = -\frac{1}{b} \quad \text{Équation 6}$$

$$C_2 = \frac{a}{b} \quad \text{Équation 7}$$

1.3.2. Modèle d'Arrhenius

Bien connue en cinétique chimique, l'équation d'Arrhenius peut rendre compte du vieillissement thermo-oxydatif ou de la dégradation chimique des polymères en l'absence de contrainte mécanique, mais elle peut aussi être utilisée dans le cas d'une évolution physico-chimique sous contrainte, associant par exemple viscoélasticité et vieillissement proprement dit.

Le principe de la modélisation consiste à accélérer l'évolution physico-chimique du matériau par activation thermique, selon une équivalence temps-température. Le modèle Arrhenien constitue souvent la méthode de référence semi-empirique pour la prévision de la durée de vie en service des polymères [17]. Mais, du fait de la complexité des réactions chimiques mises en jeu et de leur superposition avec des phénomènes physiques, du caractère souvent hétérogène du vieillissement oxydant et de la difficulté relative d'établir les relations entre la structure chimique et les propriétés physiques et mécaniques des matériaux, l'utilisation des modèles cinétiques doit être assortie des précautions suivantes afin de minimiser l'incertitude de l'extrapolation :

- Temps d'exposition relativement longs afin d'écourter l'intervalle d'extrapolation ;
- Large domaine de températures pour détecter d'éventuels phénomènes non Arrheniens.

L'accélération du vieillissement consiste à augmenter la température d'exposition sans modifier les mécanismes opérant à la température d'utilisation.

Dans le cas le plus fréquent, le vieillissement est un mécanisme complexe résultant de la combinaison de plusieurs processus élémentaires pouvant avoir des énergies d'activation différentes. La durée de vie est déterminée selon un critère conventionnel de fin de vie, sur la base de mesures physico-chimiques et/ou mécaniques (perte de masse, propriétés mécaniques, etc.) dont les relations avec les modifications chimiques sont loin d'être clairement établies. C'est pourquoi, cette approche cinétique du vieillissement ne peut être que semi-empirique. Elle reste, cependant, l'une des solutions les moins mauvaises pour la prévision de la durabilité des pièces industrielles.

A l'aide de la loi d'Arrhenius, l'exploitation des courbes d'évolution des propriétés à différentes températures permet d'extrapoler une durée de vie du matériau en conditions de service. La durée de vie est définie conventionnellement comme le temps au bout duquel une propriété

chimique, physique ou mécanique atteint un seuil critique adapté à la fonction de la pièce, appelé critère de fin de vie (présenté au § 1.2). La relation entre le temps et la température absolue est portée sur un diagramme d'Arrhenius, également appelé profil d'endurance thermique. Lorsque le modèle Arrhenien est vérifié, la détermination de la meilleure droite par la méthode des moindres carrés permet l'extrapolation de la durée de vie à la température de service, selon l'équation suivante :

$$\ln(t) = -\frac{E_a}{RT} + B \tag{Equation 8}$$

Elle exprime le temps t nécessaire pour atteindre une certaine évolution de la propriété mesurée à une température T (exprimée en K). E_a est l'énergie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) et $B = \ln(t_0)$.

La méthode consiste à tracer l'évolution cinétique de la propriété y en fonction du temps t , à différentes températures de vieillissement accéléré ($T_{F1}, T_{F2}, T_{F3}, \text{etc.}$), c'est-à-dire supérieures à la température de service T_s . A partir de ces isothermes, nous représentons ensuite le logarithmique des temps ($t_{F1}, t_{F2}, t_{F3}, \text{etc.}$) nécessaires pour atteindre le critère de fin de vie y_i , en fonction de $1/T$. Si le modèle Arrhenien est vérifié, une droite est obtenue permettant de prévoir, après extrapolation, la durée de vie estimée à la température de service T_s d'une part, et de rechercher les conditions de vieillissement accéléré représentatives du vieillissement réel, d'autre part (c'est-à-dire correspondant au même état structural mais obtenu après un temps bien plus court à plus haute température) (Figure 9) [13], [19].

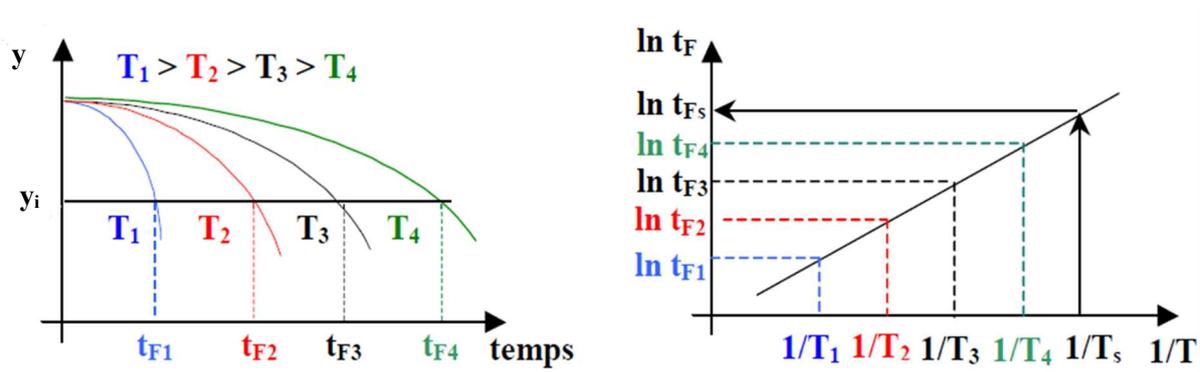


Figure 9- Etablissement du graphe d'Arrhenien de la durée de vie à partir d'une cinétique à 4 températures et d'un critère de fin de vie y_i [13], [19]

1.3.3. Approche mixte (équivalence temps-température combinée au modèle d'Arrhenius)

La durée contraignante des expositions thermiques pour atteindre le critère de fin de vie peut expliquer le choix d'élaborer une courbe maîtresse à la plus basse température, selon une approche mixte combinant équivalence temps-température et modèle d'Arrhenius. Cette approche est illustrée par les travaux de Gillen et al. [20], [21] qui rapportent les résultats de vieillissements accélérés réalisés entre 64,5 °C et 125 °C d'un NBR stabilisé par un phénol encombré et chargé de 34 % en noir de carbone. Elle prévoit que les courbes d'évolution d'une propriété à différentes températures ont la même allure si elles sont tracées en fonction du logarithme du temps, et donc qu'un seul et même processus chimique est à l'œuvre. L'hypothèse est donc faite que l'énergie d'activation reste constante quel que soit le critère de fin de vie, c'est-à-dire quels que soient le temps d'exposition et la température.

Il devient alors possible de faire glisser l'ensemble des courbes (Figure 10) à l'aide d'un facteur multiplicatif empirique (appelés aussi facteur de glissement) a_T , de façon qu'elles se superposent à une température de référence correspondant à la température d'essai la plus basse (en l'occurrence ici 64,5 °C où $a_T = 1$) de manière à constituer une courbe maîtresse. Dans cette étude, une courbe maîtresse de l'allongement à la rupture a ainsi été établie à 64,5 °C (Figure 11) selon une échelle de temps réduit correspondant à :

$$t_{réduit} = t_{mesuré} * a_T \quad \text{Équation 9}$$

Les valeurs du facteur de glissement a_T pour chaque température obéissent à une loi d'Arrhenius, ce qui donne accès à l'énergie d'activation E_a selon l'équation suivante :

$$\ln(a_T) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad \text{Équation 10}$$

Le diagramme d'Arrhenius peut ensuite être tracé (Figure 12) afin d'extrapoler la valeur du facteur a_T à la température de service : la température ambiante. L'énergie d'activation résultant de ce traitement peut alors être évaluée à 90 kJ/mol pour le NBR étudié.

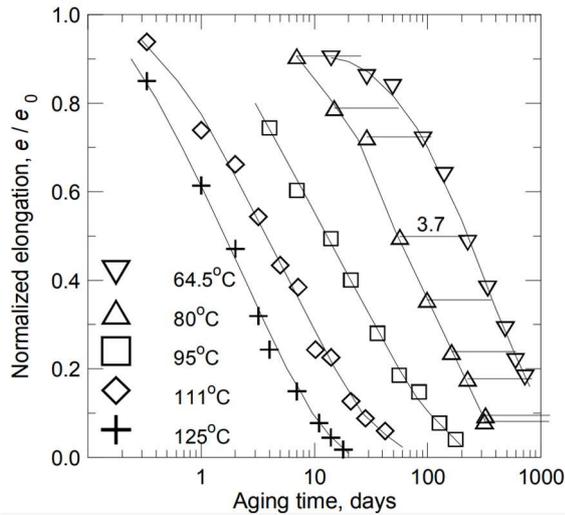


Figure 10- Allongement à la rupture du NBR à cinq températures de vieillissement [20], [21]

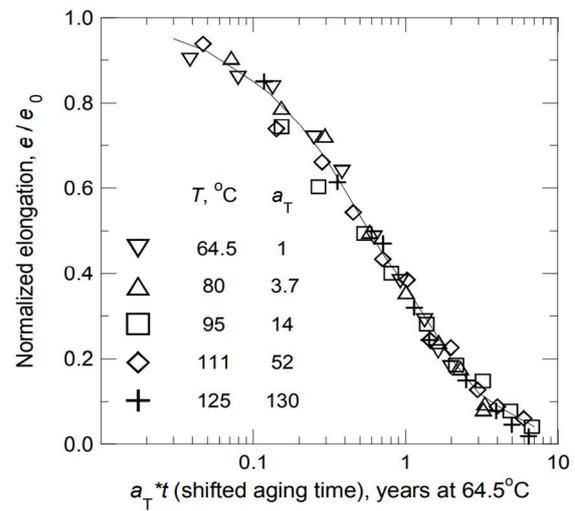


Figure 11- Courbe maitresse à 64,5 °C établie par glissement des isothermes de la Figure 10 [20], [21]

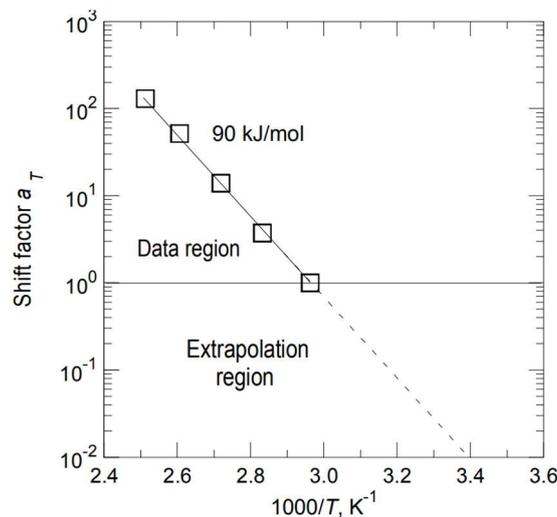


Figure 12- Graphe d'Arrhenius du facteur de glissement a_T ayant permis l'établissement de la courbe maitresse de la Figure 11 [21]

Cependant, l'utilisation du modèle Arrhenien pour l'estimation de la durée de vie en service peut s'avérer incertaine si les propriétés chimiques, physiques ou mécaniques ne suivent plus exactement la même loi aux températures de vieillissement accéléré qu'à la température de service, comme illustré sur la Figure 13. C'est par exemple le cas lorsque l'extrapolation est opérée à partir d'expositions à trop haute température, ou lors des effets de DLO (oxydation limitée par la diffusion d'oxygène) sont observés, entraînant la formation de gradients d'oxydation à haute température du fait d'une accélération brutale de la vitesse d'oxydation (par rapport à la diffusion d'oxygène) [22].

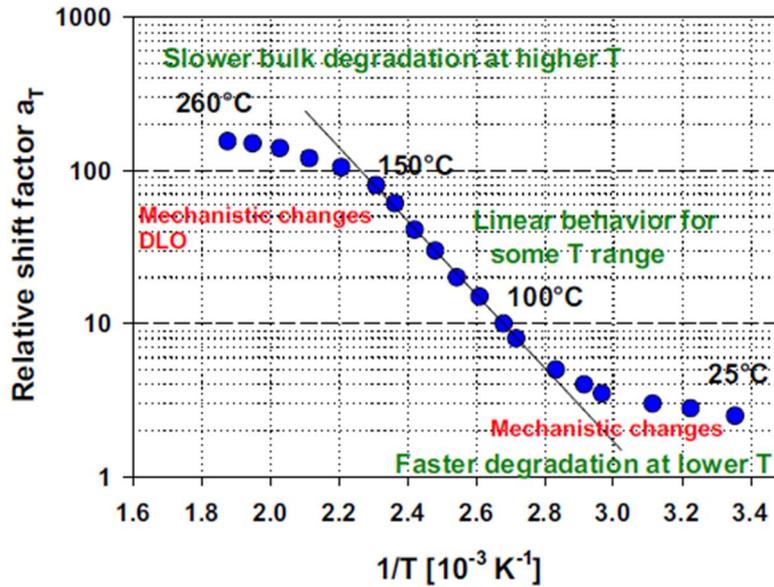


Figure 13- illustration des limites du modèle d'Arrhenius. Evolution du facteur de glissement en fonction de la température [22]

Dans notre étude, on se base sur le principe d'équivalence temps-température pour tracer des courbes maitresses de DRC en supposant que le facteur de glissement obéit à une loi d'Arrhenius avec une valeur constante d'énergie d'activation quels que soient le temps d'exposition et la température. Il s'agit d'une hypothèse très forte qui mérite d'être vérifiée par une analyse soignée des mécanismes thermomécaniques et physico-chimiques susceptibles de se produire au cours du vieillissement des joints. S'il est avéré que plusieurs mécanismes interviennent en même temps, on peut s'attendre à ce que l'énergie d'activation ne soit pas constante dans tout le domaine de temps et température d'étude.

Les différentes énergies d'activation déterminées par plusieurs auteurs pour le vieillissement thermique des silicones et des EPDM ont été regroupés dans le Tableau 1 pour pouvoir ensuite les comparer avec les valeurs que nous obtiendrons dans cette thèse :

Tableau 1- Récapitulatif des énergies d'activation rapportées dans la littérature pour le vieillissement thermique des silicones et EPDM

Référence article	Matériau	Conditions	Propriété mesurée	Ea (kJ/mol)
Patel et Skinner [8]	Silicone RTV	TMA (25-215 °C) 10 % de compression Sous argon	DRC	<150 °C : 22 ± 7 >150 °C : 77 ± 45
Patel et Skinner [23]	Mousse en silicone RTV	TMA (21-175 °C) 25 % de compression Sous azote	Relaxation de contraintes	<120 °C : 24 ± 5 >120 °C : 65 ± 4
Patel et al. [12]	Mousse en silicone RTV	DMA (20-170 °C) 25 % de compression Sous hélium	Relaxation de contrainte	<120 °C : 36 >120 °C : 81
Labouriau et al. [24]	Mousse en silicone RTV	(30-110 °C) 25 % de compression Sous air	DRC	29
Kommling and al. – BAM [25]	EPDM	(75-150 °C) 25 % de compression Sous air	DRC	<100 °C : 43 >100 °C : 74

2. Les silicones

2.1. Présentation

Le silicone est un polymère qui appartient à la famille des élastomères dits très spéciaux [26], [27]. Sa formule est la répétition du motif (-R₂SiO-) avec R un groupement latéral hydrocarboné directement lié à l'atome de silicium [5], [28]. Les groupements sont majoritairement des méthyles (-CH₃), mais d'autres groupements peuvent également être ajoutés en faible quantité, comme des vinyles (-CH=CH₂), phényles (cycle aromatique) ou fluor (-CH₂-CH₂-CF₃), ce qui permet de classer les silicones selon la nature de ces groupes, comme montré dans le Tableau 2 [5], [28]–[30]. En plus des groupes latéraux à la chaîne principale, le silicone peut avoir différentes terminaisons, par exemple : hydroxyle (-OH), méthyle (-CH₃), hydrogène (-H) et vinyle (-CH=CH₂). A titre d'exemple, la Figure 14 présente la structure chimique d'un silicone VMQ terminé triméthyle [31].

Tableau 2- Sigles des silicones selon leurs groupements latéraux [5], [20]–[22]

Groupements	Sigles
Méthyles	MQ
Méthyles + Vinyles	VMQ
Méthyles + Phényles	PMQ
Méthyles + Vinyles + Phényles	PVMQ
Méthyles + Fluor	FMQ
Méthyles + Vinyles + Fluor	FVMQ

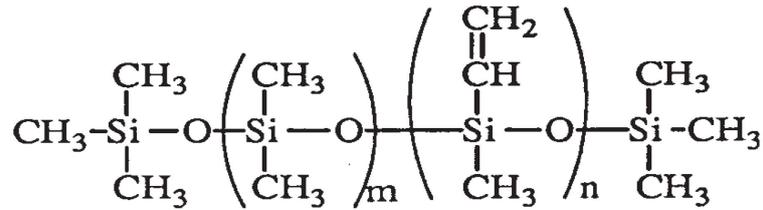


Figure 14- Structure chimique du silicone VMQ terminé triméthyle [31]

Les silicones appelés également polysiloxanes peuvent être des macromolécules linéaires, cycliques ou réticulées, ce qui fait qu'ils peuvent se présenter sous différents états : liquide (chaines courtes), résine ou élastomère [32].

Les silicones liquides sont sous forme d'huile (réactive ou non réactive), de gomme et de gels. Les huiles non réactives sont les constituants de base des pâtes, graisses, antimousses et émulsions. Les huiles réactives sont les constituants de base d'hydrofugeant et d'élastomère vulcanisable à froid. Les gommes, quant à elles, sont les constituants de base d'élastomère vulcanisable à chaud. Enfin, les gels sont des fluides légèrement réticulés permettant de former un réseau tridimensionnel [33].

Les résines peuvent être utilisées telles quelles, en solution ou comme base d'hydrofugeant et d'émulsion.

Les élastomères vulcanisables à chaud sont notés EVC (ou HTV pour High Temperature Vulcanization), et ceux vulcanisables à froid (c'est-à-dire à température ambiante) sont notés EVF (ou RTV pour Room Temperature Vulcanization). Les EVC peuvent se présenter sous deux formes : malaxable (ou HCR pour élastomère à haute consistance) et réticulable à chaud avec ajout de peroxyde ou de platine, ou pompable (LSR : silicone liquide) et réticulable à chaud avec ajout de platine. Les EVF se présentent sous forme d'huile mono-composant (RTV-1) ou bi-composant (RTV-2) [5], [28], [32].

La Figure 15 récapitule la classification des silicones.

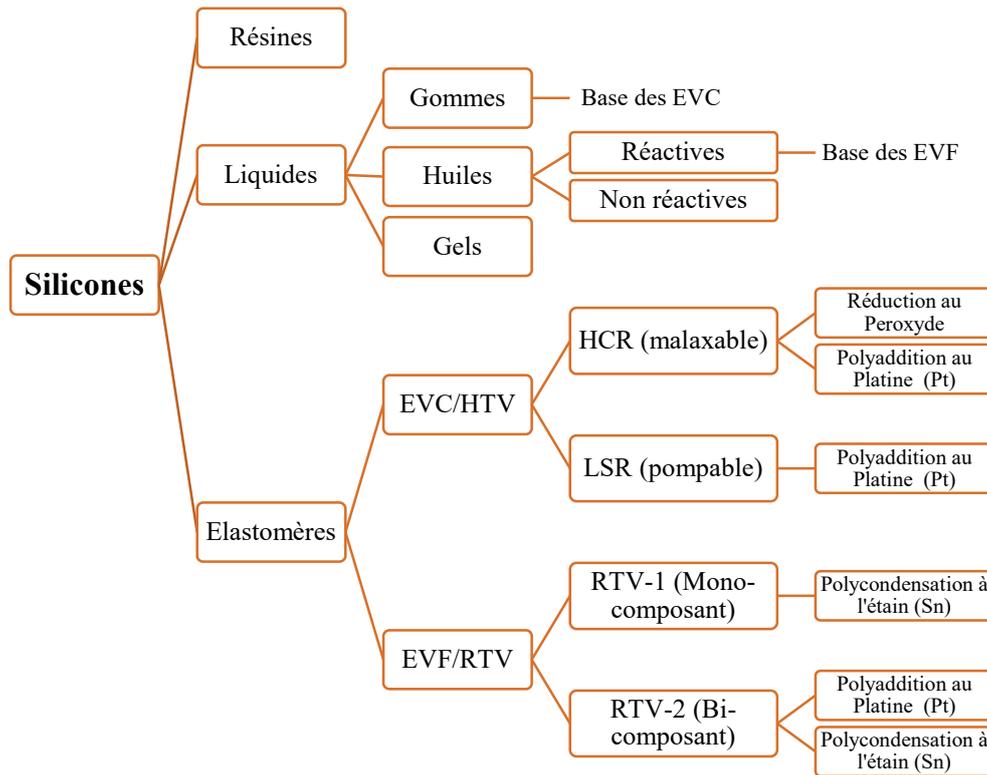


Figure 15- Classification des silicones

2.2. Mise en œuvre

Comme expliqué auparavant, les silicones peuvent être des macromolécules linéaires ou réticulées [29], [30]. Les silicones linéaires se présentent sous forme d'huile, sont obtenus par réduction chimique du sable (SiO_2) au-dessus de $2400\text{ }^\circ\text{C}$ afin d'obtenir le silicium (Si) (Réaction 1). Ensuite, une quantité de chlorure de méthyle (CH_3Cl) est ajoutée et le mélange est porté à $300\text{ }^\circ\text{C}$ pour l'obtention du chlorosilane (SiCl) (Réaction 2). L'étape suivante est l'hydrolyse du chlorosilane qui permet d'obtenir le silanol (SiOH) (Réaction 3). Enfin, le silanol se condense pour donner des oligomères de type silicone linéaire ou cyclique ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) (Réaction 4) [5], [29], [30], [34], [35]. La polycondensation des oligomères linéaires en présence de catalyseurs (acides ou basiques) ou l'ouverture des cycles de type D4 (D pour siloxane difonctionnel O-Si-O et 4 pour le motif Si-O répété 4 fois) permet d'obtenir des polymères [35].

Les silicones peuvent être réticulés par voie radicalaire, par polycondensation ou par polyaddition. La réticulation radicalaire ainsi que la polyaddition font intervenir des fonctions vinyles, en présence d'un initiateur de radicaux comme le peroxyde pour la réticulation

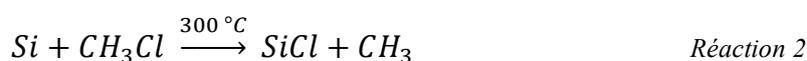
radicalaire et de catalyseur à base de platine pour la polyaddition [35]. Il est à noter que la réticulation au peroxyde nécessite parfois une post-cuisson entre 8 et 16 h à des températures allant de 200 °C à 250 °C, afin de terminer la réaction de réticulation et éliminer les produits de réaction volatils [29]. La polycondensation est réalisée à température ambiante par un procédé mono-composant (RTV 1) ou bi-composant (RTV 2) qui nécessite l'ajout de catalyseur comme l'étain et la présence d'humidité [28], [35]. Dans ce genre de procédé, il y a un risque que les silicones subissent une réversion s'ils se trouvent en milieu confiné. La réversion correspond à la dégradation du silicone par dépolymérisation, entraînant une diminution de la dureté (ramollissement). Ce processus peut avoir lieu à basse température, mais peut être inhibé en présence d'air [24].

Dans la plupart des polymères, des additifs sont ajoutés pour diminuer la viscosité du polymère, et faciliter sa transformation, mais les silicones présentent déjà les propriétés essentielles requises sans ajout d'additifs. Néanmoins, étant donné que les silicones sont transparents, quelques stabilisants et des colorants peuvent être rajoutés.

De plus, les élastomères requièrent également un renforcement de leur réseau macromoléculaire, une amélioration de leurs propriétés mécaniques [35] et une réduction du retrait au moulage [24]. Afin d'assurer ces exigences, des charges sont ajoutées lors de la formulation. Dans le cas des silicones, la silice est la charge la plus souvent utilisée [36], [37]. La silice appartient à la famille des charges claires, elle peut être naturelle avec une structure cristalline ou artificielle avec une structure amorphe pouvant être fabriquée par précipitation (silice précipitée avec une surface spécifique moyenne, plus facile à utiliser et généralement employée dans les EVF) ou par combustion (silice pyrogénée avec une surface spécifique plus grande, plus chère, plus difficile à manipuler et généralement employée dans les EVC) [36].

Comme les autres élastomères, les silicones peuvent être transformés grâce aux différentes techniques de moulage couramment utilisées dans l'industrie des caoutchoucs : moulage par compression, injection, extrusion et calandrage [28].

Réactions :



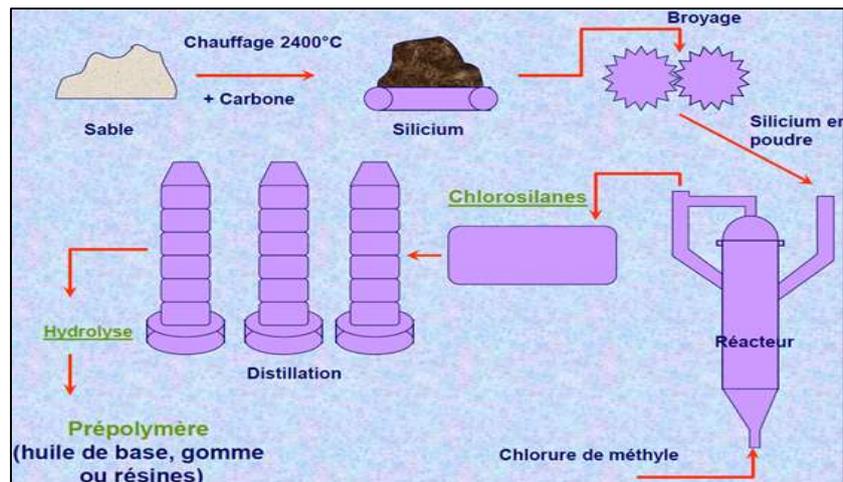


Figure 16- Synthèse des silicones linéaires à partir de la réduction du sable [5]

2.3. Propriétés et applications

Les propriétés caractérisant les silicones par rapport aux autres élastomères sont liées principalement à leur squelette inorganique (-Si-O-Si-) [29]. La stabilité des liaisons silicium-oxygène, avec une forte énergie de liaison de l'ordre de 439 kJ/mol [38], leur procure une résistance exceptionnelle à la chaleur, une bonne tenue au vieillissement naturel, à la lumière, à l'ozone, aux radiations, à l'oxydation et à l'hydrolyse, une très large gamme de stabilité thermique entre - 80 °C et 250 °C (pouvant même aller de - 110 °C à 315 °C pour certains grades de silicone) [28]–[30], [34].

De plus, les groupements hydrocarbonés liés à la chaîne principale, via l'atome de silicium, leur apportent des propriétés supplémentaires comme, notamment, une facilité de mise en œuvre, de remarquables propriétés ignifugeantes, de bonnes propriétés diélectriques, une bonne tenue au feu, une tenue exceptionnelle au froid, une perméabilité aux gaz, de bonnes propriétés de lubrification et une bonne tenue aux UV [3], [8], [26], [29], [30]. Il a été rapporté dans la thèse de Laubie [33] que la mobilité apportée par les groupements méthyles dans une chaîne PDMS procure le comportement élastique au matériau et entraîne une faible évolution des propriétés physiques (par exemple la viscosité) en fonction de la température.

Enfin, les silicones sont connus pour leur absence de toxicité, ce qui permet leur utilisation dans les domaines d'application comme le médical, l'alimentation, la cosmétologie, l'aéronautique, l'automobile, le BTP, l'électronique, le génie chimique, le traitement du papier et des textiles [5], [28]–[30], [34], [39]. Néanmoins, ils ne sont pas utilisés pour la fabrication des pièces exigeant d'excellentes caractéristiques mécaniques, ils sont plutôt utilisés pour leur souplesse, leur élasticité et leur faculté d'amortissement [28].

3. Vieillessement

Les polymères peuvent subir des sollicitations thermomécaniques en service pouvant mener à des vieillissements divers et variés. Le vieillissement est une évolution lente des propriétés du matériau par rapport à un état de référence, il peut être dû à l'instabilité propre du matériau (lié au type de polymère et à sa formulation) ou bien à des facteurs environnementaux comme l'oxygène, l'ozone, l'irradiation et les sollicitations mécaniques [40].

Le vieillissement peut engendrer des modifications de sa composition chimique (extraction ou pénétration de petites molécules), de la structure macromoléculaire du matériau, ou de son état physique (variation de la fraction de volume libre et contraintes internes). On distingue généralement deux grandes catégories de vieillissement : le vieillissement physique et le vieillissement chimique [23].

Déterminer les facteurs engendrant le vieillissement des polymères, ainsi que le temps à partir duquel ces derniers deviennent non fonctionnels pour une propriété définie, est une étape très importante pour pouvoir estimer leur durée de vie. Il est également important de prendre en compte la synergie des effets car, par exemple, un matériau qui résiste aux UV et qui n'est pas sensible à l'humidité ne va pas forcément résister aux deux effets combinés. Afin de déterminer les mécanismes de vieillissement prédominant, il est donc important de reproduire de manière accélérée le vieillissement naturel [8].

Différentes démarches peuvent être suivies pour caractériser les différents états de vieillissement. Les caractérisations physico-chimiques et mécaniques permettent de suivre l'évolution cinétique des propriétés et d'établir les critères mécaniques de fin de vie. Cette caractérisation regroupe les analyses gravimétriques, les mesures de densité, les mesures de dureté, les essais de traction et les mesures de DRC. Les analyses physico-chimiques permettent aussi de déterminer les mécanismes de vieillissement prédominant, ainsi que les relations structure/propriété. Parmi ces analyses, nous pouvons citer la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la mesure du gonflement à l'équilibre pour les élastomères vulcanisés, le dosage des stabilisants résiduels et la détermination des profils d'oxydation et/ou de migration des adjuvants comme les antioxydants [41].

3.1. Vieillessement physique

Le vieillissement physique n'engendre pas de modifications au niveau de la structure chimique du polymère [42]. Nous distinguerons essentiellement deux mécanismes importants de vieillissement physique [43] :

- Les processus de relaxation structurale (au sens large). La cause de ces processus est l'instabilité propre du matériau, le vieillissement pouvant être décrit comme une évolution lente vers un état d'équilibre thermodynamique. Ces phénomènes n'impliquent pas nécessairement une interaction avec l'environnement, leur cinétique ne dépend que des paramètres thermodynamiques (température T , contrainte σ). Le matériau n'est pas le siège de transferts de masse, seule la configuration spatiale des macromolécules est modifiée. Nous pouvons distinguer trois cas : la relaxation d'orientation (les matériaux tendent spontanément à se désorienter), la post-cristallisation (pour les polymères semi-cristallins incomplètement cristallisés au départ), et la relaxation structurale dans les polymères amorphes à l'état vitreux.
- Les processus d'absorption-désorption interviennent lorsque l'environnement contient une espèce miscible au polymère. Ce dernier absorbe alors l'espèce migrante 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 simples (O_2 , N_2), les conséquences sont négligeables. En revanche, lorsqu'il s'agit d'une espèce relativement soluble (solvants et vapeurs, y compris l'eau), les effets sur le comportement mécanique peuvent être importants. Lorsque le polymère contient initialement des petites molécules (adjuvants), ces dernières ont tendance à quitter le polymère et à migrer dans l'environnement pour tendre vers l'équilibre des potentiels chimiques. L'extraction ou la migration des adjuvants entraîne la perte des propriétés qu'ils apportaient initialement au matériau (stabilité thermique et oxydante pour les stabilisants, souplesse pour les plastifiants, etc.). Ces phénomènes d'échange matériau-milieu environnant dépendent eux aussi des paramètres thermodynamiques (T , σ), mais ils dépendent aussi de la composition du milieu environnant (pression partielle ou activité de l'espèce migrante). Ici, les processus diffusionnels vont souvent jouer un rôle clé. Bien entendu, le matériau est le siège de transferts de masse même si, dans le cas de faibles concentrations, ils peuvent être difficiles à caractériser par gravimétrie.

3.2. Vieillessement chimique

Le vieillissement chimique est une évolution irréversible de la structure chimique du polymère (à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire celle du motif monomère) sous l'influence de l'environnement, ce qui entraîne des conséquences importantes à l'échelle macromoléculaire. Les praticiens évoquent généralement les processus de vieillissement chimique lorsque les expositions ont lieu à température supérieure à la température de transition vitreuse, où il y a suffisamment de mobilité moléculaire. Les facteurs de dégradation sont généralement issus de l'environnement auquel est exposé le matériau. Ils peuvent être thermiques, photochimiques, hydrolytiques, radiolytiques, thermo-oxydants, photo-oxydants, radio-oxydants, biochimiques ou amorcés par d'autres réactifs chimiques provenant de l'environnement [41]–[43]. En effet, les variations environnementales (concentration d'eau ou d'oxygène, intensité lumineuse, débit de dose pour la radiation ionisante) engendrent des évolutions au niveau de la structure chimique du matériau. En revanche, les vieillissements thermiques sont dus à l'instabilité propre du matériau. L'augmentation de la température accélère le mécanisme de dégradation par activation thermique [43].

Les deux processus engendrés par le vieillissement chimique, qui affectent le squelette macromoléculaire et se répercutent sur les propriétés mécaniques du matériau, sont les coupures de chaîne et les réticulations [41]–[43].

3.3. Vieillessement des silicones

Compte tenu des propriétés exceptionnelles des silicones (stabilité thermique et chimique, bonne tenue au vieillissement naturel, résistance à l'oxydation, etc.), leurs vieillissements physique et chimique n'ont pas fait l'objet de beaucoup d'études. Mais, les quelques études qui ont traité du vieillissement des silicones (mousses et PDMS RTV) sous compression ont montré que différents mécanismes peuvent avoir lieu en fonction de la température d'exposition. Ces études ont également mis en évidence l'effet de l'atmosphère de vieillissement et ont souligné que la DRC et la relaxation de contraintes sont des critères de performance à prendre en compte lorsque les matériaux sont sollicités en compression. Afin d'estimer leur durée de vie, les auteurs ont tracé des courbes maitresses en se basant sur le principe d'équivalence temps-température (comme expliqué au § 1.3). En outre, grâce à l'utilisation de la loi d'Arrhenius, ils ont pu déterminer une énergie d'activation apparente qu'ils ont associé à un mécanisme de vieillissement prédominant.

Dans ce qui suit, nous allons présenter ces études et montrer que la détermination des mécanismes responsables de l'évolution de la DRC n'est pas aussi évidente que racontée.

3.3.1. Vieillessement thermomécanique

3.3.1.1. Effet thermique

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur l'évolution de la DRC et, donc, sur la durée de vie des joints sollicités en compression. Le temps et la température d'exposition sont les premiers facteurs qui influent sur cette évolution.

A titre d'exemple, Patel et Skinner [8] ont montré que des silicones (RTV5370) réticulés à température ambiante (en présence de catalyseur XY70, qui s'avère être du 2 éthylhexanoate d'étain [44]) et post-réticulés à 70 °C pendant 16 h subissent une évolution lente de leur DRC en fonction du temps et de la température de vieillissement (Figure 17). Le matériau a été vieilli en atmosphère inerte (argon) (dans l'article [12], il s'agit d'azote) sous 10 % de déformation en compression (compression assurée en appliquant une force de 1 N dans un spectromètre TMA) à des températures allant de 25 °C à 215 °C pendant une durée maximale de 6 mois. Le principe d'équivalence temps-température a été appliqué sur les résultats de DRC, ce qui a permis d'établir une courbe maitresse à 25 °C afin de déterminer la durée de vie des silicones (Figure 18). La durée de vie estimée sous 25 % de compression est d'environ 19 ans. Le facteur de glissement pour établir cette courbe maitresse obéit à une loi d'Arrhenius mais avec un changement cinétique de part et d'autre d'une température critique de 150°C, pour laquelle il est observé un changement de pente correspondant à deux énergies d'activation : 22 ± 7 kJ/mol en dessous de 150 °C, et 77 ± 45 kJ/mol au-dessus de 150 °C (Figure 19). Les auteurs soupçonnent la prédominance de deux mécanismes de vieillissement différents de part et d'autre de 150 °C qui seront discutés dans le § 3.4 de ce chapitre.

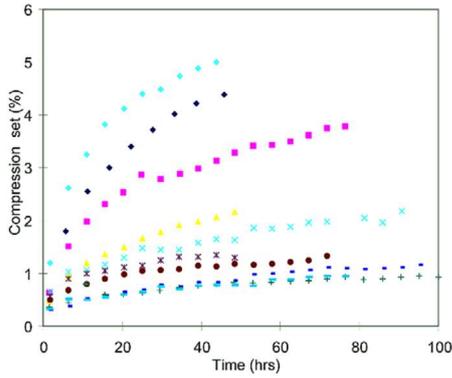


Figure 17- Evolution de la DRC d'une mousse RTV comprimée à 10 % sous argon dans un spectromètre TMA entre 25 °C et 215°C [8], [12]

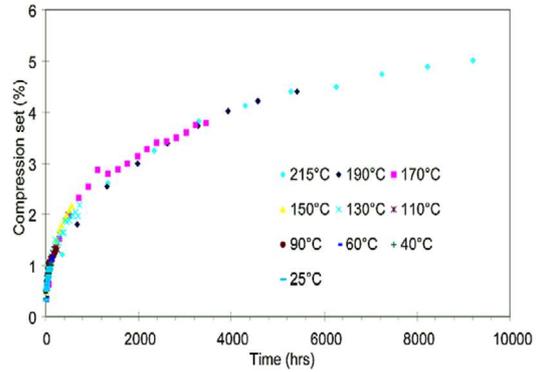


Figure 18- Courbe maitresse de DRC à 25 °C établie par glissement des isothermes de la Figure 13 [8], [12]

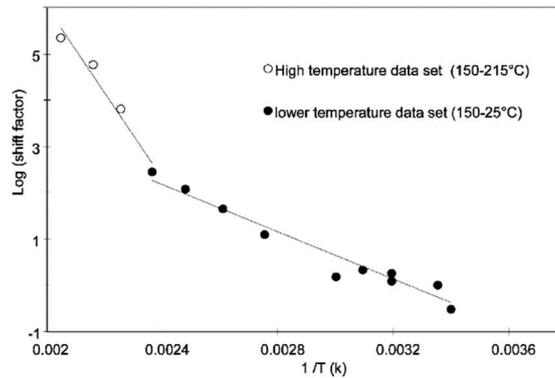


Figure 19- Graphe d'Arrhenius du facteur de glissement ayant permis l'établissement de la courbe maitresse de la Figure 18 [8], [12]

Labouriau et al. [24] ont confirmé l'effet combiné du temps et de la température sur la DRC d'une mousse en silicone RTV (SX358) réticulée à température ambiante par condensation, catalysée par l'étain (Sn) puis post-réticulée 3,5 h à 115 °C sous air. La mousse a été vieillie à des températures allant de 30 °C à 110 °C sous air et 25 % de déformation en compression. Ces auteurs ont montré qu'après 6 ans d'exposition, la DRC est de l'ordre de 3 % à 30 °C, de 15 % à 70 °C et de 30 % à 110 °C (Figure 20).

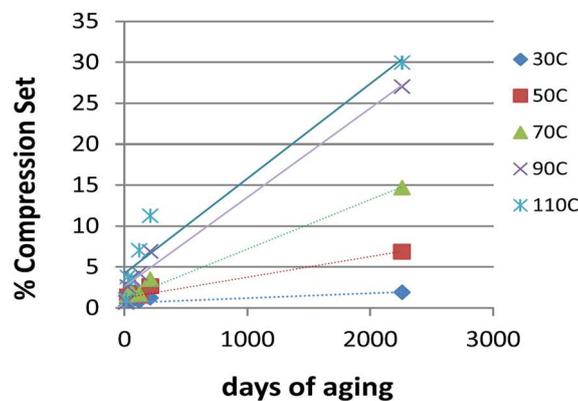


Figure 20- Evolution de la DRC d'une mousse RTV comprimée à 25 % sous air entre 30 et 110°C [24]

Une autre étude réalisée par analyse thermomécanique TMA par Patel et al. [23], traite de la relaxation de contrainte d'une mousse en silicone RTV réticulée pendant 20 min à température ambiante puis post-réticulée pendant 180 min à 120 °C. Le vieillissement sous azote et 25 % de déformation en compression, à différentes températures (allant de 21 °C à 175 °C), montre également l'effet considérable du temps et de la température sur l'augmentation de la relaxation de contrainte (Figure 21). Le tracé du facteur de glissement, issu de l'établissement de deux courbes maitresses (Figure 22) dans un diagramme d'Arrhenius, a permis de mettre en évidence une rupture de pente vers 120 °C (Figure 23), correspondant à l'existence de deux énergies d'activation, de l'ordre de 24 ± 5 kJ/mol en dessous de 120 °C, et de 65 ± 4 kJ/mol au-dessus de 120 °C. A noter que ces deux énergies d'activation sont du même ordre de grandeur que celles déterminées dans l'étude précédente de Patel et Skinner [8].

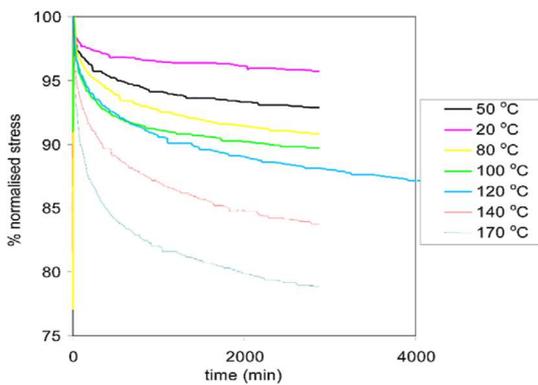


Figure 21- Evolution de la force de serrage d'une mousse RTV comprimée à 25 % sous azote entre 21 °C et 175°C [12], [23]

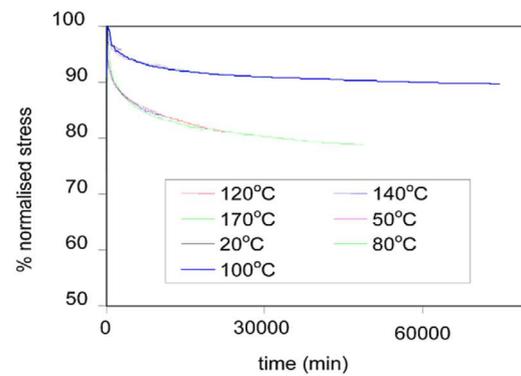


Figure 22- Courbes maitresses de DRC établies à deux températures de référence (21 °C et 120 °C) par glissement des isothermes de la Figure 21 [12], [23]

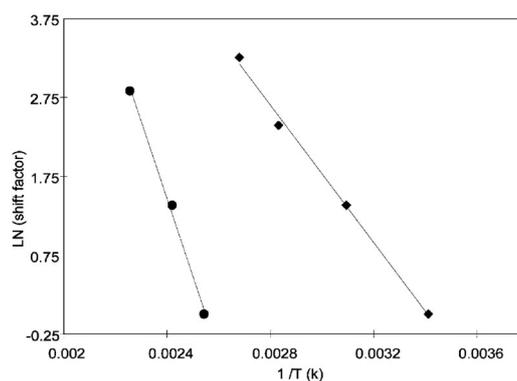


Figure 23- Graphes d'Arrhenius du facteur de glissement ayant permis l'établissement des deux courbes maitresses de la Figure 22 (♦ à 20 °C et ● à 120 °C) [12], [23]

3.3.1.2. Effet du taux de compression

En plus du temps et de la température, le taux de compression pourrait également avoir un effet sur l'évolution de la DRC et la relaxation de contrainte. Pour vérifier cette hypothèse, Patel, Morell et Evans [12] ont montré qu'une augmentation du taux de compression de 10 % à 25 % n'engendre aucun effet sur l'évolution de la DRC ou de la force. En effet, dans cette étude, portant sur une mousse silicone (RTV 5370) réticulée à température ambiante par condensation, catalysée à l'éthylhexaonate d'étain, ils ont comparé les résultats de relaxation de contrainte déterminés par DMA sous He et 25 % de compression avec ceux de DRC déterminés par TMA sous N₂ et 10 % de compression. Notons que les deux essais ont été effectués dans un large intervalle de température (20 °C à 215 °C) et d'atmosphère (hélium, azote, air). Les résultats montrent que la DRC et la relaxation de contrainte ne sont pas sensibles à une variation du taux de compression de 10 à 25 %.

3.3.1.3. Effet de la recouvrance

Quelques travaux se sont intéressés à l'effet du temps sur le retour élastique et l'effet du gonflement à l'équilibre sur l'évolution de la recouvrance et, par conséquent leur effet sur l'évolution de la DRC et de la relaxation de contrainte.

A titre d'exemple, Patel, Morell et Murphy [45] ont évalué le processus de recouvrance d'une mousse en silicone (RTV S5370), réticulée 20 min à température ambiante, puis post-réticulée 3 h à 120 °C. La relaxation de contrainte de cette mousse a été suivie en utilisant un analyseur TMA, sous azote et 25 % de compression à différentes températures (entre 25 et 175 °C) et durées (jusqu'à 70 h). A l'issue de ces essais, les épaisseurs des échantillons ont été mesurées avant et après un gonflement de 24 h dans le toluène, suivi de séchage à l'air libre jusqu'à poids constant. Les résultats ont montré une diminution des épaisseurs de quelques pourcents selon les éprouvettes testées, attestant du rôle important de la relaxation physique dans la recouvrance, susceptible d'être accélérée par immersion dans du toluène. Mais, cette recouvrance reste incomplète, ce qui signifie que la déformation rémanente des échantillons est également attribuable à des processus chimiques irréversibles.

Une note interne réalisée par Gillen, rapportée dans un rapport de SANDIA [9], abordant l'analyse des résultats de DRC (après 1 h et 10 000 h de retour élastique) issus de l'étude de Salazar, montre que les DRC mesurées après 10 000 h de retour élastique sur des joints sont plus faibles en moyenne de 5 à 10 %, que les DRC mesurées après 1 h de retour élastique. Cette

étude montre que les effets de recouvrance des joints, après remise à l'état libre, sont très faibles, même après une durée considérable (plus d'un an).

Ces deux études montrent clairement que la recouvrance reste incomplète, même en essayant de l'accélérer par absorption de solvant ou en allongeant le temps de retour élastique. Ces résultats permettent de conclure que les mécanismes responsables de l'évolution de la DRC et de la relaxation de contrainte ne sont pas attribuables uniquement à des mécanismes physiques, mais aussi à des processus chimiques irréversibles.

3.3.2. Effet de l'oxygène

D'une manière générale, les silicones présentent une très bonne résistance à l'oxydation, en raison de la faible sensibilité oxydative des groupes hydrocarbonés qui les composent. D'après Polmanteer [46], la stabilité oxydative des groupes hydrocarbonés varie dans l'ordre décroissant suivant : phényle > méthyle > éthyle > propyle > vinyle. A titre d'exemple, Bulkin et al. [47] ont montré que le polyphénylméthylsiloxane présente une plus grande résistance à l'oxydation que le polydiméthylsiloxane à très haute température, entre 280 °C et 340 °C, en raison de la plus grande stabilité oxydative du groupe phényle.

D'autres études ont montré que les propriétés élastiques des silicones varient peu au cours du vieillissement thermique. A titre d'exemple, Patel et al. [12] ont caractérisé des mousses en silicone RTV par analyse TMA sous 25 % de déformation en compression à différentes températures (25 °C à 215 °C) et sous différentes atmosphères (air, azote et hélium). Ils ont obtenu les mêmes évolutions de DRC et de relaxation de contrainte quelle que soit la nature de l'atmosphère, semblant attester que ces évolutions ne seraient pas de nature oxydante. Cependant, Chen et al. [48] ont montré que la dureté des isolants en silicone HTV augmente à haute température, après une exposition de 720 h à 200 °C sous air.

Constatant que la stabilité oxydative varie beaucoup entre les différents grades de silicone, il peut tout de même y avoir une évolution de leurs propriétés mécaniques sous atmosphère oxygénée. Différents stabilisants peuvent être utilisés pour remédier aux problèmes d'oxydation des silicones [49] : ainsi, l'oxyde de cérium et l'hydroxyde s'avèrent être de bons stabilisants pour les polydiméthylsiloxanes réticulés aux peroxydes et contenant une faible quantité de groupes vinyloxy résiduels [4], [50], [51].

3.3.3. Effet de l'humidité

Si les silicones au vieillissement ont une grande stabilité oxydative, ils sont très sensibles à l'humidité. Nous rapportons dans cette partie les résultats de quelques travaux qui ont mis en évidence l'effet de l'humidité sur l'évolution de la DRC et de la relaxation de contrainte des silicones RTV.

Stein et Rutzman [52] ont mené des essais de relaxation de contrainte sur des silicones RTV sous 20 % de compression pendant environ 48 h à température ambiante en faisant varier le taux d'humidité de 18 à 40 % HR. Les résultats montrent que la relaxation de contrainte est plus rapide sous argon ou atmosphère ambiante sous 40 % HR que sous argon sous 18 % HR, Figure 24.

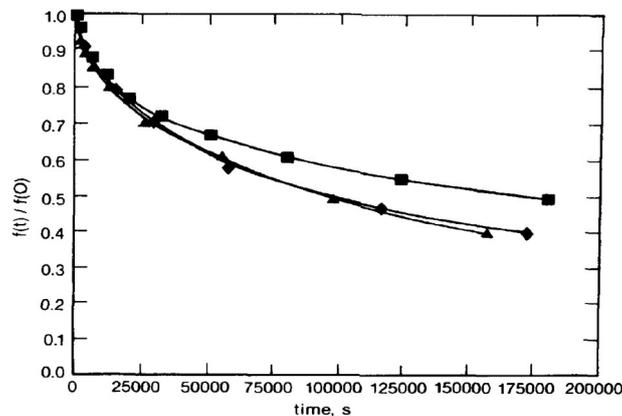


Figure 24- Evolution de la force normalisée d'un silicone RTV sous 20 % de compression sous différentes atmosphères (♦ air sous 40 % HR, ▲ argon sous 40 % HR et ■ argon sous 18 % HR) à température ambiante

De même, Patel et al. [53] se sont intéressés à l'effet de l'humidité sur l'évolution de la relaxation de contrainte d'une mousse en silicone avec des terminaisons hydroxyles (OH), réticulée à température ambiante par polyaddition en présence de catalyseur d'étain. Des essais de relaxation de contrainte ont été réalisés dans un analyseur TMA sous 25 % de compression à différents taux d'humidité. Les résultats montrent clairement que l'augmentation du taux d'humidité accélère la relaxation de contrainte (Figure 25).

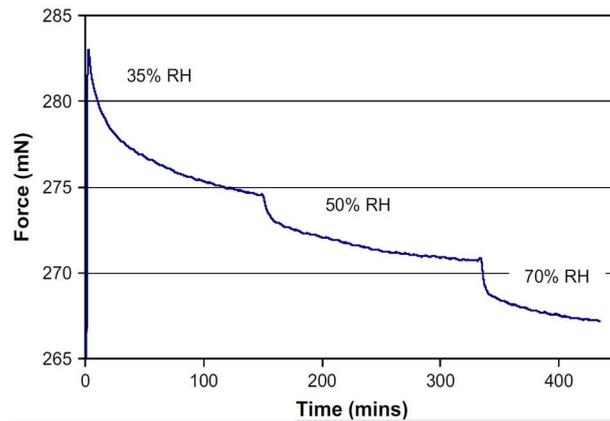


Figure 25- Effet de l'humidité sur la relaxation de contrainte d'une mousse en silicone [53]

Labouriau et al. [24] ont également étudié l'effet de l'humidité sur l'évolution de la DRC de deux mousses en silicone RTV (de densité $0,4 \text{ g/cm}^3$) vulcanisées à température ambiante. Les mousses ont été vieilles pendant 2 ans à $70 \text{ }^\circ\text{C}$, sous 30 % de déformation en compression, en atmosphère humide (sous 10 et 25 % HR). Ils concluent que l'augmentation de la DRC est plus rapide sous 25 % HR que sous 10 % HR (Figure 26).

Mais, en analysant la courbe, nous pouvons observer une superposition des DRC sous 10 % HR et 25 % HR jusqu'à 9 mois de vieillissement. Ensuite après 15 et 18 mois de vieillissement, la différence observée rentre dans l'incertitude de mesure. Enfin, une réelle différence est observée après 12, 21 et 24 mois de vieillissement. Nous pouvons en conclure que l'effet de l'humidité se manifeste essentiellement aux temps longs (en l'occurrence, après un an d'exposition sous 30 % de compression à $70 \text{ }^\circ\text{C}$).

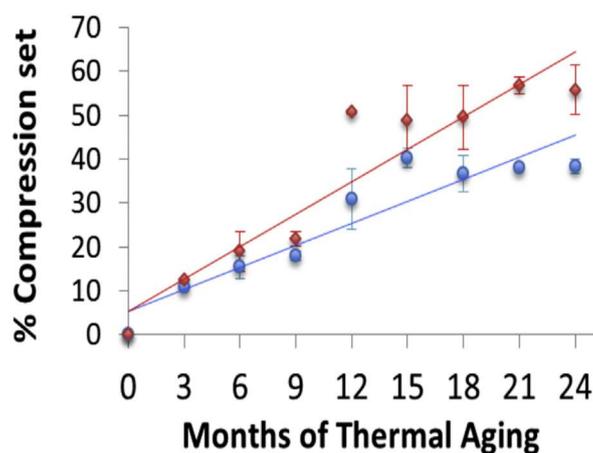


Figure 26- Evolution de la DRC d'une mousse en silicone comprimée à 30 % sous 10 % HR (●) et 25 % HR (◆) à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ [24]

3.4. Mécanismes de vieillissement

Les différentes études qui traitent du vieillissement des silicones, citées dans les paragraphes précédents, nous ont permis de mettre en évidence plusieurs facteurs susceptibles d'influencer l'évolution de la DRC et de la relaxation de contrainte (la température, le temps et l'atmosphère d'exposition). L'origine des mécanismes reste à investiguer.

Dans cette partie, nous allons essayer de présenter les mécanismes de vieillissement, rapportés dans la littérature, responsables des évolutions de la DRC et de la relaxation de contrainte.

3.4.1. Enchevêtrements des chaînes

Dans un premier temps, on s'est intéressé aux travaux précisant l'origine physique des mécanismes responsables de la DRC et de la relaxation de contrainte.

Curro et al. [54], [55], Joubert et al. [56] et Ferry [18] stipulent que les relaxations de contrainte sont dues aux enchevêtrements des chaînes pendantes et des extrémités de chaîne sous l'effet des contraintes (Figure 27).

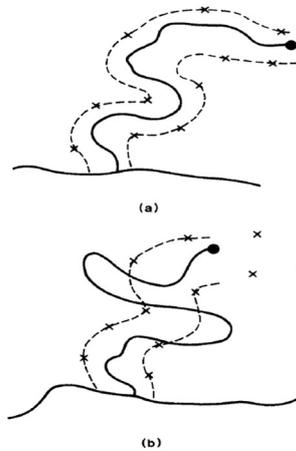


Figure 27- Schéma d'une chaîne pendante piégée dans un tube constitué de contraintes topologiques. (a) immédiatement après une perturbation de son état d'équilibre. (b) après un certain temps où la chaîne s'est partiellement rétractée dans le tube [54]

Les mécanismes physiques sont réversibles. Mais, leur recouvrance peut être lente, nécessitant l'apport de chaleur (température) ou l'immersion dans un solvant pour être déclenchée. Par exemple, Patel et al [45] ont constaté une diminution de la DRC après 24h de gonflement à l'équilibre dans le toluène suivi de séchage. Cependant, cette recouvrance reste incomplète.

De même, Gillen [9] avait montré que la DRC diminuait que de 5 % en comparant des résultats obtenus après 1h de retour élastique avec ceux obtenus après 10 000 h de retour élastique. Gillen conclut que les phénomènes physiques responsables de la DRC sont secondaires et que des phénomènes chimiques sont forcément responsables de l'évolution de la DRC.

Nous allons donc nous intéresser, dans la suite de ce chapitre, aux mécanismes chimiques.

3.4 2. Réticulation oxydante

Quelques travaux ont attribué le vieillissement thermo-oxydatif des silicones à une réticulation oxydante. Dans une revue qui traite la stabilité thermique des élastomères [49], il a été rapporté qu'en présence d'oxygène, les groupes méthyles latéraux de la chaîne principale sont les premiers à s'oxyder en hydroperoxydes (ROOH). Il s'avère que cette dégradation engendre des réarrangements structuraux qui forment des composés volatils de faible poids moléculaire. Une réticulation a également été observée durant cette dégradation. De plus, il semble que la dégradation oxydante des silicones devient plus importante à haute température, entre 250 °C et 300 °C [57].

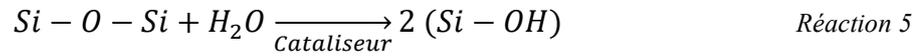
Patel et al [58] ont aussi montré que le vieillissement thermique d'un silicone dans une enceinte ventilée entraînait la perte d'espèces volatiles de faible poids moléculaire.

Tomer et al. [59] se sont également intéressés au vieillissement thermo-oxydatif de différents PDMS (avec différentes terminaisons), d'un polymethyloctadecylsiloxane (PMOS) et d'un polymethyltetradecylsiloxane (PMTS). Ils ont soumis ces matériaux à un photo-vieillissement à 60 °C (à l'aide d'une enceinte SEPAP) et un vieillissement thermique sous air ambiant à 60 et 100 °C (dans une étuve ventilée). Les spectres IRTF des PDMS ne révèlent aucun produit d'oxydation quel que soit le type de vieillissement et quelle que soit la terminaison du PDMS. En revanche, les spectres IRTF du PMOS et du PMTS montrent clairement la formation de pics carbonyles. Des analyses complémentaires (mesure de densité et analyse GPC) ont permis de conclure qu'il existe une compétition entre la réticulation et les coupures de chaîne dans le cas du vieillissement des PDMS. En revanche, les analyses des PMOS et PMTS ont clairement mis en évidence une réticulation oxydante.

3.4 3. Hydrolyse suivie de recombinaisons

Nous rappelons que les différentes études menées par l'équipe de Patel [8], [12], [23], [45], ont permis de montrer qu'il peut y avoir deux cinétiques de dégradation différentes, chacune

correspondant à un mécanisme prédominant différent de part et d'autre d'une température critique de 120 °C ou 150 °C. D'après Stein et Rutzman [52], le mécanisme prédominant en dessous de 150 °C serait une hydrolyse catalysée en présence d'étain (selon la Réaction 5), qui conduirait à des coupures de chaîne suivies de recombinaisons.



Polmanteer [46] a également montré que les catalyseurs accélèrent l'hydrolyse des liaisons siloxanes (Si-O-Si). Ostthoff et al. [60] ont émis différentes hypothèses selon lesquelles le mécanisme de dégradation hydrolytique implique la dissociation d'espèces acides en présence d'eau, pour former des ions hydroniums qui attaquent ensuite les liaisons Si-O pour former des silanols (Si-OH). La condensation des silanols engendre ensuite de nouvelles chaînes élastiquement actives plus courtes. La condensation serait favorisée sous l'action d'une contrainte mécanique.

Zeldin [61] a vérifié l'hypothèse d'Ostthoff en montrant que le vieillissement, dans un système fermé et humide, induit une hydrolyse contribuant à l'accumulation de fragments cycliques de faible poids moléculaire dissouts dans le réseau macromoléculaire. Chaque acte d'hydrolyse transforme, en effet, une liaison siloxane Si-O en deux extrémités de chaîne silanol, et conduit ainsi à une coupure de chaîne. D'après Yang [62], il en résulte une diminution de la densité de réticulation (ramollissement du matériau).

Labouriau et al. [24] expliquent également que les mousses en silicone RTV subissent une réaction d'hydrolyse en présence d'humidité, formant ainsi de nouvelles extrémités silanols (Si-OH). L'étain (Sn) catalyse la condensation des extrémités de chaîne pour former de nouvelles liaisons siloxanes Si-O-Si (Figure 28).

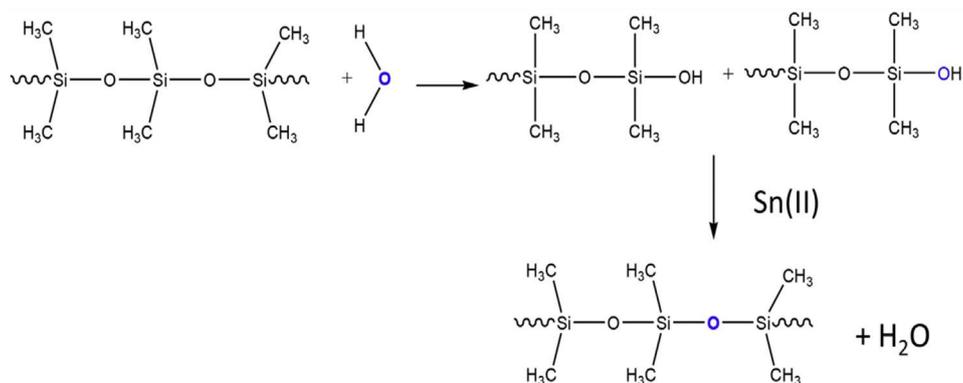


Figure 28- Mécanisme de condensation de fonctions silanols dans une mousse silicone en présence d'un catalyseur d'étain (Sn) [24]

3.4 4. Dépolymérisation

Un risque de réversion est possible si le silicone se trouve en zone confinée (fermée). Elle correspond à la dégradation du silicone par dépolymérisation entraînant un ramollissement (diminution de dureté). Ce processus est inhibé en présence d'air et peut avoir lieu à basse température.

Concernant le mécanisme prédominant au-dessus de 150 °C, Ostthoff et al. [60] mettent en évidence une réaction de dépolymérisation des chaînes siloxane avec libération d'un fragment cyclique, comme illustré sur la Figure 29. Patel et Skinner [63] ont effectivement observé, par analyse GC/MS, la présence d'espèces cycliques majoritairement de type octaméthylcyclotétrasiloxane (D4), parmi les produits extractibles des échantillons vieillis et gonflés jusqu'à équilibre dans le toluène. De plus, ils expliquent que cette dépolymérisation peut être amorcée au niveau de sites actifs (e.g. des silanols Si-OH) ou aléatoirement le long de la chaîne principale.

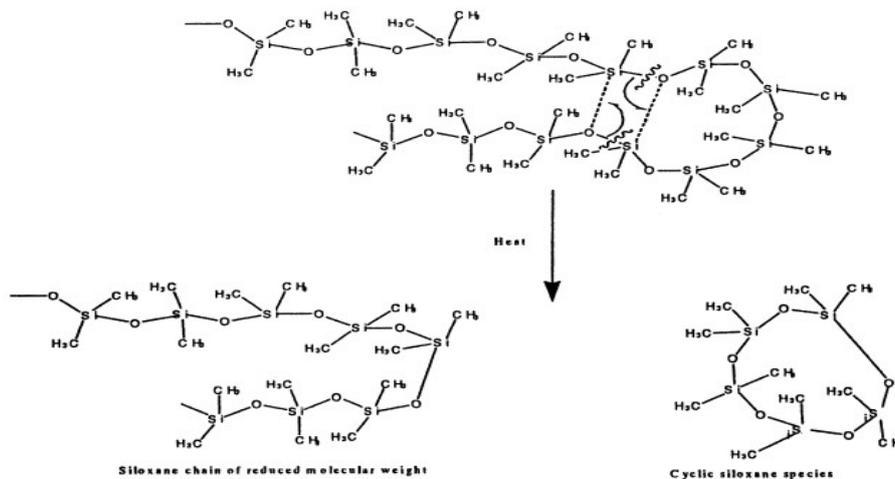


Figure 29- Mécanisme de dépolymérisation amorcée aléatoirement le long de la chaîne polydiméthylsiloxane avec libération d'un fragment cyclique [63]

Madeleine-Perdrillat a rapporté dans sa thèse [64] que les PDMS avec une terminaison silanol (Si-OH) ont une stabilité thermique plus faible que des PDMS avec une terminaison triméthyle (Si-(CH₃)₃). D'ailleurs, elle a précisé que la thermo-dégradation des polysiloxanes dépend à la fois du type et de la concentration des extrémités de chaîne et de la présence d'éventuelles impuretés dans le polymère.

Trois mécanismes possibles de thermo-oxydation des PDMS ont été présentés dans cette thèse : en premier lieu, un mécanisme en fermeture éclair ou zip amorcé par les terminaisons de type

silanol (Si-OH). La flexibilité des liaisons siloxanes (Si-O-Si) permet aux extrémités de chaîne (Si-OH) d'activer des réactions intramoléculaires en formant des oligomères cycliques (majoritairement des trimères ou des tétramères) et en induisant le raccourcissement de la chaîne polymère (Figure 30). Ce mécanisme semble exiger une énergie d'activation de l'ordre de 167 kJ/mol.

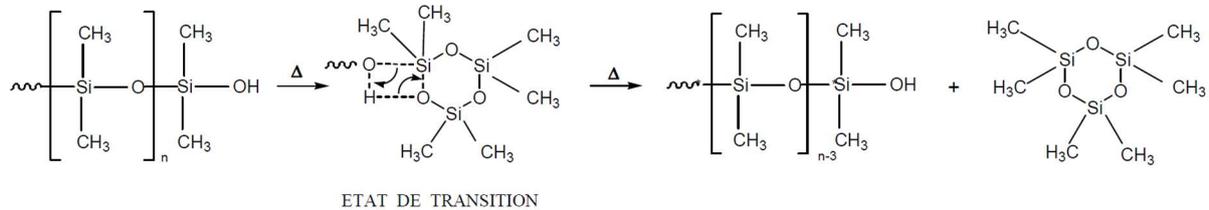


Figure 30- Dépolymérisation intramoléculaire du PDMS amorcée par les terminaisons hydroxyles [64]

Par ailleurs, des mécanismes peuvent se faire de manière statistique le long de la chaîne principale, entraînant des ruptures des liaisons Si-O avec une énergie d'activation entre 146 kJ/mol et 188 kJ/mol. Ces mécanismes aléatoires peuvent être intramoléculaires (Figure 31) ou intermoléculaires (Figure 32), et ont lieu généralement à des températures élevées.

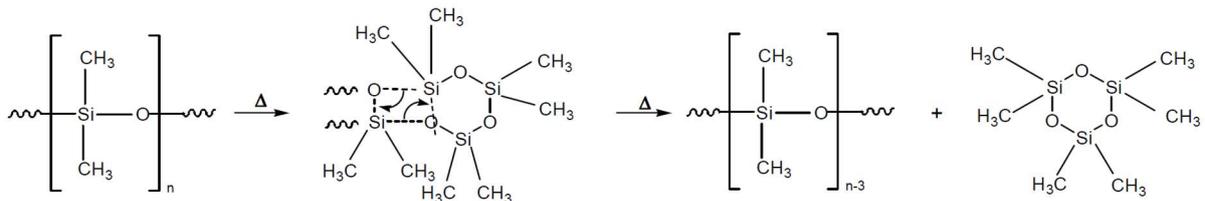


Figure 31- Dépolymérisation intramoléculaire du PDMS par rupture aléatoire des liaisons Si-O [50]

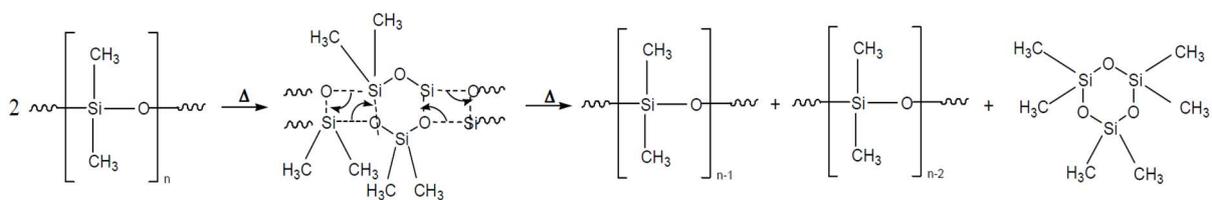


Figure 32- Dépolymérisation intermoléculaire du PDMS par rupture aléatoire des liaisons Si-O [50]

Enfin, un mécanisme est catalysé par les impuretés résiduelles de la synthèse des polymères. Ce mécanisme provoque la rupture des liaisons Si-O pour une énergie d'activation qui varie entre 21 kJ/mol et 63 kJ/mol, avec la formation de composés cycliques à partir de 100 °C (Figure 33).

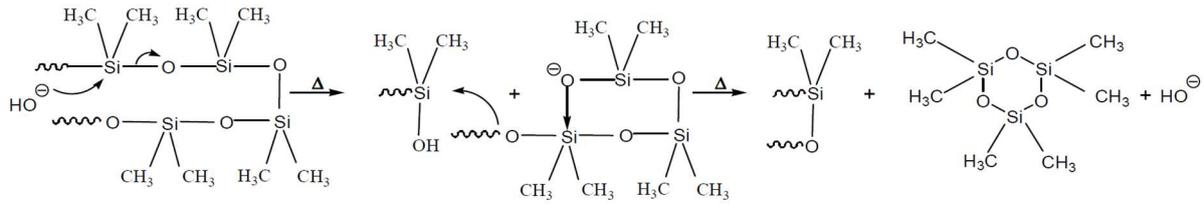


Figure 33- Dépolymérisation du PDMS par réaction catalysée par les impuretés résiduelles de synthèse

Conclusion

L'étude bibliographique nous a permis, dans un premier temps, de présenter les joints et leur critère de fin de vie (valeur critique de la déformation rémanente en compression ou de la relaxation de contrainte) et la méthode permettant l'estimation de leur durée de vie basée sur le principe d'équivalence temps-température. Dans un second temps, nous avons pu présenter les différentes familles des silicones, leur synthèse, leur mise en œuvre, leurs propriétés et leurs domaines d'application. Enfin, nous nous sommes intéressés au vieillissement des silicones thermomécaniques, oxydatifs et humides.

Nous pouvons conclure que les conditions environnementales (humidité, oxygène, température, atmosphère confinée ou pas, etc.) influent sur le vieillissement des silicones. Néanmoins, dans la littérature, différents mécanismes ont été proposés pour expliquer l'évolution de la DRC des silicones, plus particulièrement des silicones RTV. Ces mécanismes sont ainsi :

- La formation d'enchevêtrements des chaînes pendantes et des extrémités de chaîne ;
- La dépolymérisation pouvant se produire à haute température en enceinte fermée, engendrant un ramollissement avec coupures de chaîne et la formation de produits volatils cycliques ;
- L'hydrolyse entraînant des coupures de chaîne et la création de nouvelles extrémités de chaîne silanols qui peuvent ensuite se condenser pour former des chaînes élastiquement actives plus courtes. Cette condensation ou recombinaison est catalysée en présence d'étain ;
- L'oxydation accompagnée de coupures de chaîne ou de réticulation selon le type de silicone.

Néanmoins, Patel et Skinner [8] ont remarqué que l'énergie d'activation de la dégradation des silicones est faible, aussi bien à basse (22 ± 7 kJ/mol) qu'à haute température (77 ± 45 kJ/mol), comparée à l'énergie de dissociation de la liaison Si-O (374 kJ/mol). Il se peut donc que les

mécanismes de dégradation (hydrolyse et dépolymérisation) ne soient pas amorcés par des coupures directes des liaisons siloxanes, mais plutôt par un processus affaiblissant les liaisons Si-O et générant des coupures de chaîne de plus faible énergie [63].

Enfin, l'ensemble de ces résultats bibliographiques nous a conduit à faire varier les conditions environnementales des expositions accélérées (présence ou non d'oxygène et variation du taux d'humidité) pour mettre en évidence les différents mécanismes de vieillissement susceptibles de se produire.

Dans la suite du manuscrit, nous allons présenter la démarche suivie afin de choisir les conditions de vieillissement pour essayer d'accélérer le vieillissement naturel (sur site industriel) des joints toriques, ainsi que les techniques de caractérisation pour essayer de mettre en évidence les mécanismes de vieillissement responsables de l'évolution de la DRC.

CHAPITRE 2

MATERIAUX ET METHODES

EXPERIMENTALES

Sommaire

CHAPITRE 2 MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES	59
Introduction.....	63
1. Matériaux de l'étude et son application	64
2. Vieillissement	65
2.1. Vieillissement réel.....	65
2.1.1. Vieillissement sous compression seule (CU)	65
2.1.2. Vieillissement sous compression/cisaillement (CU/CS)	66
2.2. Vieillissements accélérés.....	66
2.2.1. Montage de DRC.....	66
2.2.1.1. Montage de DRC sous compression seule (CU).....	67
2.2.1.2. Montage de DRC sous compression/cisaillement.....	67
2.2.2. Conditions des vieillissements accélérés.....	70
2.2.2.1. Vieillissement sous atmosphère ambiante (sous air sans contrôle d'humidité)	70
2.2.2.2. Vieillissement sous atmosphère inerte	72
2.2.2.3. Vieillissement sous atmosphère oxygénée.....	72
2.2.2.4. Vieillissement sous atmosphère oxygénée et humide	73
2.2.2.5. Vieillissement sous atmosphère oxygénée et humide au contact du polypropylène (PP).....	74
2.2.2.6. Vieillissement à long terme.....	74
3. Méthodes de caractérisation.....	75
3.1. Caractérisations mécaniques	75
3.1.1. Déformation rémanente en compression (DRC)	75
3.1.2. Etablissement des courbes maitresses	76
3.1.3. Microdureté (DIDC).....	76
3.1.4. Analyse mécanique dynamique (DMA).....	77
3.2. Caractérisations physico-chimiques	79
3.2.1. Gonflement à l'équilibre.....	79
3.2.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide	80
3.2.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	81
3.2.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) en mode ATR.....	84
Conclusion	85
Annexes	89
Annexe 1. Détermination des hauteurs de cales de DRC (H_C).....	89
Annexe 2. Détermination du coefficient de dilatation thermique des joints en silicone	90
Annexe 3. Estimation du taux d'humidité.....	91
Annexe 4. Solutions salines	92

Annexe 5.	Essais de compression	93
Annexe 6.	Principe de fonctionnement du micro-duromètre	94
Annexe 7.	Principe des essais DMA	95

Introduction

L'utilisation des joints toriques dans des applications qui nécessitent une sollicitation sous compression, requière une vigilance sur l'aptitude des joints à garder leur force de contact constante dans le temps, ce qui fait que le matériau de fabrication doit être choisi avec soin. Différents élastomères répondent à ces exigences et, parmi eux, les silicones VMQ, mais il s'avère que les joints en silicone VMQ de notre étude perdent leurs propriétés d'élasticité dans le temps à cause de différents facteurs de vieillissement. Afin de déterminer ces facteurs de vieillissement et les mécanismes qui leur sont associés, il est important de caractériser les joints après leur vieillissement. Une fois ces facteurs connus, il sera possible d'utiliser une approche cinétique pour estimer la durée de vie des joints.

Ce deuxième chapitre permet donc de présenter le matériau de l'étude, son application et la démarche suivie pour mener à bien le sujet de thèse. Nous avons débuté l'étude par des mesures de DRC des différents joints vieillis en condition réelle pendant plusieurs années sur site industriel. Ensuite, nous avons réalisé des vieillissements accélérés sous atmosphère ambiante (sous air sans contrôle d'humidité) afin de se rapprocher des conditions du vieillissement réel. Puis, en prenant en considération les résultats de la littérature qui soulignaient l'importance de l'atmosphère, nous avons réalisé des vieillissements accélérés en contrôlant les conditions d'exposition afin de voir l'effet de chaque paramètre sur l'évolution de la DRC : atmosphère inerte ou oxygénée en absence presque totale d'humidité (< à 3 ppm équivalent à 0,0015 % HR [65]) et en atmosphère ambiante (sous air) mais avec des taux d'humidité contrôlés. De plus, différents paramètres ont été vérifiés pour voir leur influence sur l'évolution de la DRC : température, prise en compte de la dilatation thermique des joints, taux de compression, taux de cisaillement, temps d'exposition et interaction avec d'autres matériaux (polypropylène).

Dans un second temps, afin d'essayer de déterminer les mécanismes de vieillissement, nous avons réalisé différentes caractérisations mécaniques (déformation rémanente en compression (DRC), essais de compression, de microdureté et essais dynamiques) et physico-chimiques (gonflement à l'équilibre, résonance magnétique nucléaire (RMN), calorimétrie différentielle (DSC) et spectroscopie IRTF) et ce, sur différents états neufs et vieillis en condition réelle et en conditions accélérées.

1. Matériaux de l'étude et son application

Le matériau étudié se présente sous forme de joints toriques de diamètre de tore (\emptyset) de 5 mm (grade 5SL666 et lot 2307) fabriqués en silicone VMQ (Figure 34), réticulés au peroxyde de type di-2,4-dichlorobenzoyl et chargés en silice avec ajout d'oxyde de fer (couleur rouge). Ces joints ont été fabriqués par le Joint Français et sont utilisés pour une fonction de calage et d'amortissement mécanique à température ambiante, pour une durée de plusieurs années. D'autres joints du même grade de diamètres de tore (\emptyset) de 4,1 mm (lot 4464), ont été utilisés au cours de la thèse pour la réalisation des vieillissements accélérés au laboratoire. En effet, par manque de joints du lot 2307 employés sur site industriel, c'est le lot 4464 qui a été utilisé pour les vieillissements accélérés. Les deux lots 2307 et 4464 ont été caractérisés en détail et comparés en termes de DRC après un vieillissement de 30 jours à 130 °C sous atmosphère ambiante (sous air sans contrôle d'humidité).

Afin d'assurer leur fonction au sein des assemblages mécaniques, les joints sont sollicités mécaniquement sur différents sites industriels soit en compression, soit en compression couplée à du cisaillement. La compression appliquée est de l'ordre de 22 %. Elle est assurée par le contact des joints avec des pièces mécaniques en acier et/ou en alliage d'aluminium, sous forme de gorge de dimension 3,9 mm. Des pièces mécaniques en polypropylène (PP) peuvent également être au contact de ces joints. L'environnement de l'application sur site industriel est un environnement ambiant (température et humidité non contrôlées, variant selon les saisons), avec parfois une très faible irradiation gamma (dose inférieure à 500 Gy), mais les joints ne sont pas exposés à la lumière.

Notons qu'une étude préalable a permis de montrer que l'irradiation n'était pas la cause de l'évolution de la DRC des joints [66]. Ce paramètre de vieillissement ne sera donc pas considéré dans cette étude.

Avant toute manipulation des échantillons, nous portons des gants en caoutchouc nitrile afin d'éviter de les contaminer et les découpes des segments de joint sont réalisés avec un outil conçu et fabriqué au LRCCP, permettant de positionner les joints toriques dans une gorge et de maîtriser la longueur de la découpe. Le diamètre de tore initial de chaque échantillon est mesuré avant vieillissement, en utilisant un comparateur électronique dédié aux caoutchoucs (3 mesures par segment et 15 mesures par joint complet).



Figure 34- Joint torique en silicone VMQ (lot 4464) à l'état neuf

2. Vieillessement

D'après la bibliographie, il peut y avoir différents mécanismes de vieillissement engendrant l'évolution de la DRC des silicones, plus particulièrement les silicones vulcanisés à température ambiante (RTV). Ces mécanismes sont l'enchevêtrement et le désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires ou la post-réticulation, la dépolymérisation, le ramollissement, les coupures de chaîne et la réticulation oxydante, l'hydrolyse suivie de recombinaisons (par condensation des extrémités de chaîne). Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, l'atmosphère du vieillissement peut être à l'origine de ces mécanismes, c'est pourquoi des vieillissements accélérés en laboratoire ont été réalisés sous différentes conditions d'exposition, afin d'essayer de déterminer les paramètres influant sur l'évolution de la DRC et d'estimer la durée de vie des joints toriques.

Nous allons d'abord présenter les vieillissements en condition réelle (lot 2307), puis les vieillissements réalisés en conditions accélérées au laboratoire (majoritairement du lot 4464).

2.1. Vieillessement réel

Durant leur mise en service, les joints toriques du lot 2307 (\varnothing initial théorique de 5 mm) ont été sollicités pendant plusieurs années en atmosphère ambiante (sous air sans contrôle d'humidité), sous deux modes de sollicitation (compression seule ou compression couplée avec du cisaillement). Le client nous a fourni, tout au long de la thèse, des segments de joint prélevés directement des montages vieillis en condition réelle. Les informations liées à ces segments seront présentées ci-dessous, selon le mode de sollicitation.

2.1.1. Vieillessement sous compression seule (CU)

Les joints sollicités sous compression seule sont au contact de pièces mécaniques en acier et/ou en aluminium. Les segments caractérisés appartiennent aux joints vieillis suivants :

- 6 ans CU
- 8,2 ans CU
- 9,2 ans CU

2.1.2. Vieillissement sous compression/cisaillement (CU/CS)

Les joints sollicités sous compression couplée avec du cisaillement sont au contact de pièces mécaniques en acier ou en aluminium et des pièces en polypropylène (PP). Le montage des joints nécessite une légère rotation équivalente à un faible taux de cisaillement. Les segments caractérisés appartiennent à des joints vieillis :

- 4,5 ans CU/CS
- 6,3 ans CU/CS
- 7,5 ans CU/CS
- 7,6 ans CU/CS
- 11,5 ans CU/CS

2.2. Vieillissements accélérés

Afin d'essayer de simuler le vieillissement réel sur site industriel à température ambiante, et mettre en évidence les mécanismes d'évolution, des vieillissements accélérés ont été réalisés au LRCCP sous différentes conditions d'exposition.

Nous allons d'abord présenter les montages qui ont permis la réalisation de ces vieillissements accélérés sous compression seule et sous compression couplée au cisaillement. Ensuite, nous exposerons les différentes conditions d'exposition.

2.2.1. Montage de DRC

Afin de réaliser les vieillissements accélérés, 3 types de montages de DRC ont été fabriqués : sous compression seule, sous compression/cisaillement pour segments de joints, et sous compression/cisaillement pour joints complets.

Avant leur utilisation, tous les montages ont été nettoyés à l'acétone puis à l'éthanol afin de les dégraisser, puis les profondeurs de gorges et les hauteurs des différentes cales de DRC, ainsi que les épaisseurs des plaques en polypropylène, ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse.

2.2.1.1. Montage de DRC sous compression seule (CU)

Afin de mener les vieillissements accélérés sous compression seule, des montages de DRC (Figure 35) ont été usinés en acier rectifié avec une faible rugosité ($R_a \text{ client} = 0,8$). Ils sont constitués de 2 plateaux (supérieur et inférieur), de deux cales de DRC correspondant à un taux de compression défini (dont le calcul de hauteur est expliqué en Annexe 1). Les plateaux ont pour dimension 120x50x10 mm, ce qui permet de solliciter 5 segments de joints de 30 mm de longueur en même temps, d'avoir une répétabilité des résultats de DRC et suffisamment de matière pour réaliser les différentes caractérisations physico-chimiques et mécaniques (Figure 36).



Figure 35- Plan 3D du montage de DRC sous compression seule conçu avec SolidWorks

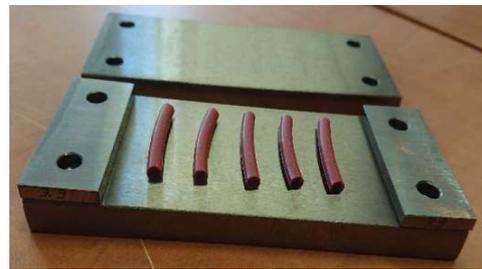


Figure 36- Positionnement de 5 segments de joints sur le montage de DRC sous compression seule

Afin d'étudier les interactions joints/PP, le client nous a fourni le bloc de PP avec lequel ont été fabriquées les pièces mécaniques mises au contact des joints en service. Des plaques en PP de 5 mm d'épaisseur ont été usinées à partir de ce bloc et ont été rajoutées aux montages de DRC. De plus, afin de ne pas modifier le taux de compression appliqué, des cales de DRC en acier de 5 mm de hauteur ont été superposées aux cales de DRC initiales (Figure 37, Figure 38).



Figure 37- Montage de DRC sous compression seule au contact du PP



Figure 38- Positionnement de 5 segments de joints sur le montage de DRC sous compression seule au contact du PP

2.2.1.2. Montage de DRC sous compression/cisaillement

Afin de déterminer l'effet de sollicitation combinée en compression/cisaillement sur le comportement des joints, deux types de montages de DRC ont été conçus en aluminium et fabriqués au LRCCP. L'un des deux montages a été uniquement utilisé en compression pour en déduire un éventuel effet du cisaillement.

a. Type A : pour segments de joint

Les montages de type A permettent de solliciter 4 segments de joint (pour l'équilibre du montage) de 80 mm de long et d'un \varnothing de 4,1 mm (Figure 39). Les montages sont constitués de deux plateaux fixes avec deux gorges par plateau permettant de positionner un segment de joint par gorge, d'une armature centrale mobile permettant d'appliquer le cisaillement, de 4 vis de serrage et de 4 butées d'écartement assurant l'écrasement des segments de 22 % (Figure 40).

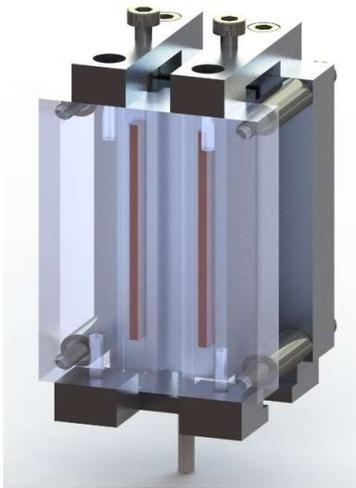


Figure 39- Plan 3D du montage de DRC sous compression/cisaillement de type A

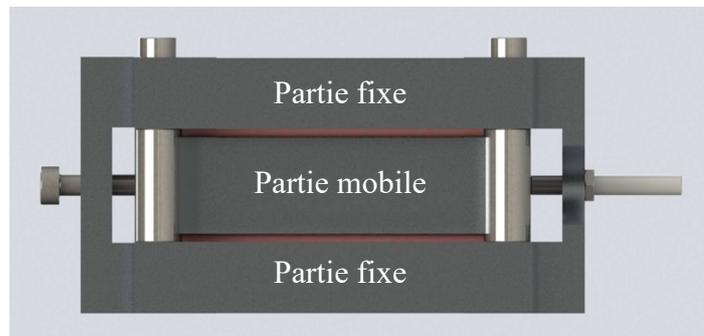


Figure 40- Plan 2D du montage de DRC sous compression/cisaillement de type A

Dans un premier temps, les 4 segments de joint sont alignés symétriquement au niveau des gorges (ce qui n'était pas évident à cause de la courbure des joints), l'armature est mise sur l'un des deux plateaux, puis l'ensemble est positionné sur le deuxième plateau. Ensuite, les butées d'écartement sont positionnées afin de maintenir l'écart entre les deux plateaux, puis le montage est serré à l'aide des vis de serrage (Figure 41).

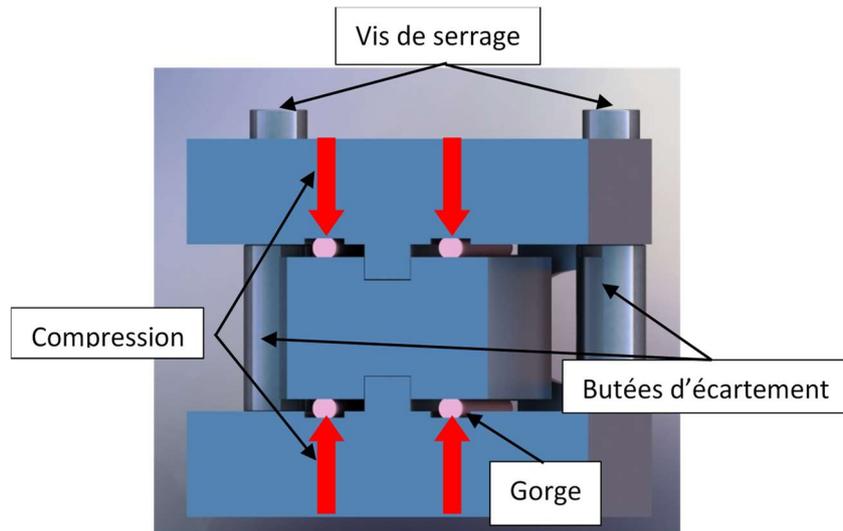


Figure 41- Montage de DRC sous compression/cisaillement : première étape de compression des échantillons

La seconde étape consistait à cisailier les échantillons. Le montage est installé (après compression des échantillons) sur un dynamomètre qui va permettre de déplacer l'armature centrale de 2 mm (Figure 42). Ce déplacement de 2 mm a été déterminé après avoir fait un essai de faisabilité montrant que les échantillons glissaient après un déplacement d'environ 1 mm. Ensuite, l'armature est maintenue à sa nouvelle position, avant de remettre le dynamomètre à sa position initiale, par un système de vis. Le cisaillement est réalisé à température ambiante à l'aide d'un dynamomètre MTS, équipé d'un capteur de force de 2 kN, en appliquant une vitesse de déplacement de 1 mm/min.

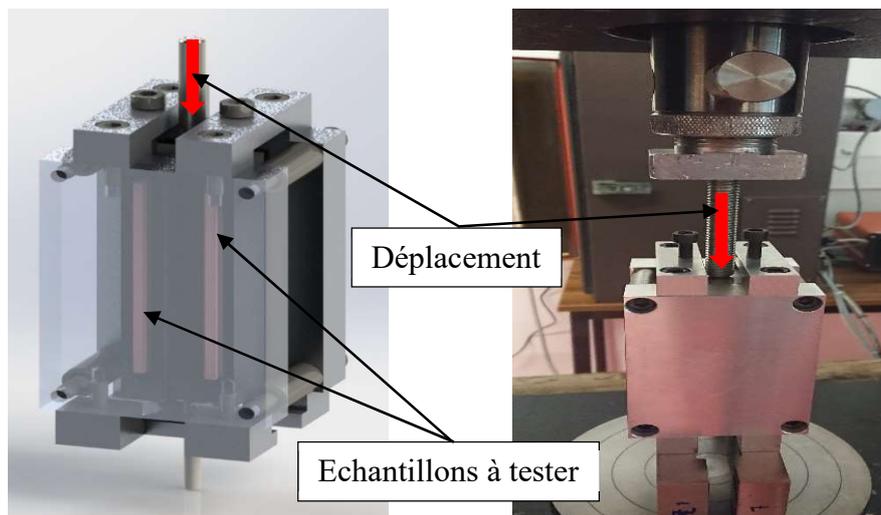


Figure 42- Montage de DRC sous compression/cisaillement : seconde étape de cisaillement des échantillons avec un dynamomètre

b. Type B : pour joints complets

Des montages de DRC ont été usinés afin de réaliser la compression couplée au cisaillement sur des joints complets de dimension 195 x 4,1 mm (Figure 43), permettant de se rapprocher des conditions réelles sur site industriel.

Les montages sont constitués d'un plateau inférieur fixe, d'un plateau supérieur mobile avec guidage permettant de cisailer le joint, d'une tige permettant de bloquer le plateau supérieur après application d'un angle de rotation (10 ° et 40 °) et d'un empilement de cales de DRC ayant une hauteur finale de 3,2 mm, permettant d'appliquer un taux de compression de 22 % (Figure 44).



Figure 43- Positionnement du joint complet sur le montage de DRC sous compression/cisaillement



Figure 44- Montage de DRC après compression et cisaillement du joint

2.2.2. Conditions des vieillissements accélérés

Afin de déterminer les facteurs de vieillissement des joints VMQ, nous avons réalisé des expositions accélérées sur des joints prélevés du lot 4464 ($\text{Ø} = 4,1 \text{ mm}$), à différents temps, températures, atmosphères et taux d'humidité contrôlés par des sondes d'enregistrement. Seul le vieillissement à long terme sur 2 ans a été conduit sur le lot 2307 ($\text{Ø} = 5 \text{ mm}$). Nous détaillons dans les paragraphes suivants les conditions de tous les vieillissements accélérés.

2.2.2.1. Vieillissement sous atmosphère ambiante (sous air sans contrôle d'humidité)

Afin d'estimer la durée de vie des joints après 50 ans de mise en service à 30 °C, des vieillissements sous atmosphère ambiante ont été réalisés à différentes températures (30, 70, 100, 130 et 160 °C) durant 1, 3, 9, 33 et 102 jours, sous 22 % de compression. Le choix des températures de vieillissement, avec 160 °C comme température critique, a été fait par rapport aux limites du matériau et en prenant en compte la rupture de pente entre 120 et 150 °C citée

dans la littérature [8], [23]. Les hauteurs de cales ont été mesurées en prenant en compte la dilatation thermique des joints (les détails relatifs aux mesures du coefficient de dilatation thermique sont rapportés en Annexe 2). Néanmoins, afin de vérifier l'effet de la prise en compte ou non du coefficient de dilatation thermique, un vieillissement de 33 jours à 160 °C a été réalisé en parallèle aux autres expositions, sans tenir en compte de ce coefficient dans la mesure des hauteurs de cales.

D'autres vieillissements de 102 jours à 130 °C ont également été lancés sous différents taux de compression (15, 30, 40 et 50 %), afin de déterminer le taux de compression critique.

Enfin, afin d'estimer l'éventuel effet d'un cisaillement combiné à la compression, des vieillissements de 30 jours à 130 °C sous 22 % de compression (sans prise en compte de la dilatation thermique des joints) ont été réalisés, en utilisant les deux types de montages (type A avec un déplacement de 2 mm, type B avec un angle de rotation de 10 ° et 40 °).

L'intégralité de ces vieillissements a été réalisée dans des étuves ventilées. L'humidité n'a pas été mesurée durant ces vieillissements, mais nous avons pu l'estimer en se basant sur le calcul des humidités relative et absolue, en considérant qu'à l'extérieur de l'étuve, l'humidité à 23 °C est d'environ 50 % HR (salle climatisée). Des mesures sur quelques jours ont été faites, par la suite, à 30, 70 et 85 °C pour confirmer ces estimations. Les détails de cette partie sont rapportés en Annexe 3. Néanmoins, le Tableau 3 récapitule les conditions en température et humidité de ces vieillissements. Nous constatons qu'au-dessus de 30 °C, l'humidité devient inférieure à 50 % HR.

Tableau 3- Humidité relative mesurée et estimée pour les vieillissements sous atmosphère ambiante

T (°C)	Extérieur de l'étuve	30	60	70	80	85	100	130	160
T (°C) Mesurée	25 ± 4	32 ± 2	-	70 ± 1	-	85 ± 1	-	-	-
% HR Mesurée	48 ± 15	35 ± 9	-	4,5 ± 1,5	-	2 ± 0,5	-	-	-
% HR Estimée	50	37,8	7,7	4,8	3,1	2,5	1,4	0,5	0,2

Malgré le fait que les vieillissements sous air sans contrôle d'humidité semblaient être représentatifs des conditions du vieillissement réel sur site industriel, il s'est avéré important de vérifier l'effet de chaque paramètre atmosphérique séparément.

2.2.2.2. Vieillissement sous atmosphère inerte

Afin de vérifier l'effet d'une atmosphère inerte (en absence presque totale d'humidité et d'oxygène) sur l'évolution de la DRC, les échantillons ont été vieillis 30 jours sous 22 % de compression sous azote (N_2) à 30, 70, 100 et 130 °C et sous hélium (He) à 70 et 130 °C. Les vieillissements sous N_2 ont été réalisés dans des enceintes hyperbares (Figure 45), tandis que les vieillissements sous He ont été sous-traités au Cetim de Nantes dans une cloche hermétique (Figure 46).



Figure 45- Hyperbare permettant de réaliser des vieillissements sous divers gaz



Figure 46- Cloche hermétique installée dans l'enceinte de régulation thermique au Cetim de Nantes

Après s'être assuré que les hyperbares soient exempts de graisse, le montage est positionné sur une grille afin d'éviter son contact avec les parois intérieures de l'hyperbare, puis celui-ci est scellé. Par la suite, un balayage de gaz de 20 min est réalisé. Enfin, la valve de sortie est refermée puis celle d'entrée, ce qui assure une atmosphère avec une très faible pression (inférieure à 5 bars).

L'hyperbare est doté d'un collier chauffant, relié à des capteurs de régulation, permettant de réaliser des vieillissements en température. De plus, une sonde de température est installée dans le doigt plongeur préalablement rempli d'une huile chauffante, ce qui permet d'enregistrer la température réelle qui s'avère être inférieure à celle du collier chauffant.

2.2.2.3. Vieillissement sous atmosphère oxygénée

Afin de vérifier l'effet d'une atmosphère oxygénée (en absence presque totale d'humidité), nous avons réalisé des vieillissements semblables à ceux sous N_2 (en hyperbares, exclusivement

réservées aux vieillissements en oxygène, avec les mêmes conditions de temps et température), en utilisant des bouteilles d'oxygène (O₂) et d'air synthétique.

Les composants de chaque gaz sont récapitulés dans le Tableau 4.

Tableau 4- Information relatives aux gaz utilisés pour les vieillissements en atmosphère inerte et oxygénée

Composants \ Bouteille	Azote (9,4 m ³)	Hélium	Oxygène (10,6 m ³)	Air synthétique (9,9 m ³)
Oxygène	< 2 ppm	97,5 % d'He (% HR et O ₂ non contrôlés)	99,9 %	20 ± 1 %
Humidité	< 0,0015 % HR		< 0,0015 % HR	< 0,0015 % HR

2.2.2.4. Vieillissement sous atmosphère oxygénée et humide

L'effet du taux d'humidité a été étudié via des vieillissements de 31 jours à 70 °C sous différentes humidités (5, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 90 et 100 % HR).

Pour les vieillissements à 20, 30, 50, 70 et 90 % HR, nous avons utilisé des enceintes climatiques (Binder), réglées en température et en humidité (Figure 47). Pour réaliser le vieillissement sous 100 % HR, nous avons mis le montage en immersion dans un récipient rempli d'eau déminéralisée installé dans une étuve ventilée à 70 °C (Figure 48).



Figure 47- Etuve humide permettant une régulation en température et en humidité



Figure 48- vieillissement sous 100 % HR (en immersion dans l'eau déminéralisée)

Les faibles taux d'humidité ne pouvant être atteints en enceinte climatique, nous avons utilisé des solutions salines dans des dessiccateurs installés dans des étuves ventilées. Les dessiccateurs ont été reliés à des capteurs d'humidité (Honeywell) et à des thermocouples enregistrant respectivement l'humidité et la température (Figure 49 et Figure 50). En se référant à la norme ISO 2528, (détails en Annexe 4), nous avons utilisé les sels suivants :

- LiBr (bromure de lithium) : pour avoir un taux d'humidité de 5 % HR à 70 °C ;
- LiCl (chlorure de lithium) : pour avoir un taux d'humidité de 10 % HR à 70 °C.

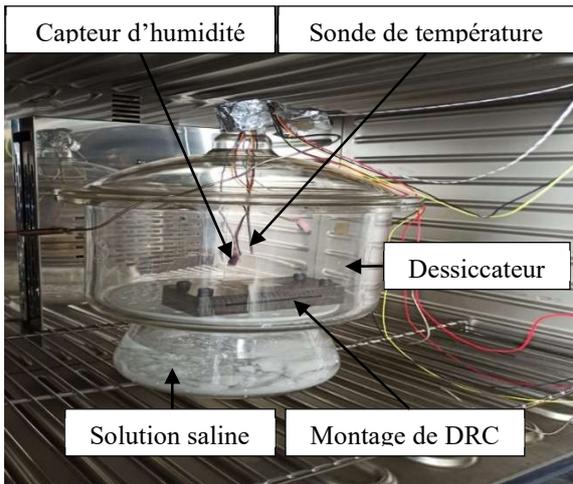


Figure 49- Dispositif (dessiccateur avec solution saline) pour une régulation à basse humidité



Figure 50- Enregistreur Nanodac permettant de contrôler la température et l'humidité

En considérant à 23 °C une humidité de 50 % HR, nous avons tenté d'estimer la durée de vie des joints sous compression seule (22 % en CU), en réalisant des vieillissements sous 50 % HR de 108 jours, avec des mesures intermédiaires de DRC après 11 et 31 jours, à différentes températures : 30, 50, 70 et 95 °C (± 2 °C).

2.2.2.5. Vieillissement sous atmosphère oxygénée et humide au contact du polypropylène (PP)

Afin de se rapprocher des conditions réelles sur site industriel en CU/CS au contact des pièces mécaniques en polypropylène (PP), nous avons réalisé des vieillissements de 102 jours sous atmosphère ambiante (sous air sans contrôle d'humidité), avec des mesures intermédiaires de DRC après 11 et 33 jours. Les joints ont été mis au contact d'une plaque en PP et comprimés à 22 % à 30, 70, 100 et 130 °C. Un vieillissement au contact de deux plaques en PP a également été réalisé à 130 °C, afin de vérifier l'effet d'un contact intégral avec du PP.

L'effet du polypropylène a également été contrôlé sous air sous atmosphère humide (50 % HR) après 108 jours (avec des mesures intermédiaires après 11 et 31 jours), à 30, 50, 70 et 95 °C, sous 22 % de compression.

2.2.2.6. Vieillissement à long terme

Afin de se rapprocher des conditions réelles sur site industriel à long terme, des vieillissements d'environ 2 ans et demi ont été lancés sous atmosphère ambiante à 60 °C, 80 °C et 100 °C sur des segments prélevés sur le lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm). La DRC a été mesurée tous les 90 jours. Une

caractérisation annuelle est réalisée pour suivre l'évolution des caractéristiques mécaniques et physico-chimiques.

Des vieillissements sous les mêmes conditions ont également été lancés au contact du PP.

Un vieillissement à long terme a enfin été lancé à 70 °C sous air sous 50 % HR, afin de vérifier l'effet de l'humidité à long terme.

3. Méthodes de caractérisation

Les joints ont été caractérisés après vieillissement sur site industriel ou vieillissement accéléré, afin de détecter d'éventuelles évolutions mécaniques et physico-chimiques, comparativement à l'état neuf. Le prélèvement des échantillons a été réalisé de sorte que les échantillons testés n'appartiennent pas à deux segments adjacents, ni à des segments prélevés sur le même joint.

Nous rappelons que les joints vieillis sur site industriel appartiennent au lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) alors que ceux vieillis au laboratoire appartiennent au lot 4464 ($\varnothing = 4,1$ mm). Il était donc essentiel de comparer les deux lots en termes de caractéristiques mécaniques et physico-chimiques qui seront exposés dans la suite du document.

3.1. Caractérisations mécaniques

3.1.1. Déformation rémanente en compression (DRC)

La DRC est une méthode destinée à mesurer l'aptitude des caoutchoucs à conserver leurs propriétés élastiques à des températures déterminées (pouvant aller de -40 à 350 °C), après compression prolongée à une déformation constante ou à force constante.

D'après la norme ISO 815-1 [6], l'essai de DRC est réalisé sur des plots ayant deux dimensions possibles, mais il peut également être appliqué sur des joints. Le principe de l'essai consiste à mesurer la hauteur initiale ou le \varnothing initial des échantillons à l'aide d'un comparateur destiné aux caoutchoucs, puis de comprimer les échantillons avec le montage de DRC. A la fin de l'essai, les échantillons sont retirés du montage et laissés à l'état libre à température ambiante pendant 30 min, avant de mesurer leur hauteur finale. Le calcul de la DRC se fait selon la formule suivante :

$$DRC (\%) = \frac{H_i - H_f}{H_i - H_c} * 100 \quad \text{Équation 11}$$

Avec :

H_i (mm) : hauteur initiale de l'échantillon

H_c (mm) : hauteur après compression (hauteur de la cale)

H_f (mm) : hauteur finale de l'échantillon après 30 min de retour élastique

Dans le cadre de la thèse, la DRC est la grandeur critique qui détermine continuellement la bonne fonctionnalité des joints. Elle permet de vérifier l'aptitude des joints à retrouver leur forme initiale après compression, autrement dit, à conserver leur force de contact initiale. Afin de mesurer le \emptyset des joints, les segments de joints sont positionnés à plat, avec la pointe du comparateur sur la génératrice du joint.

Les mesures de DRC réalisées sur les joints vieillis en condition réelle se font par rapport à un \emptyset initial théorique de 5 mm et une hauteur après compression de 3,9 mm (profondeur de la gorge des pièces mécaniques), tandis que celles mesurées après les vieillissements accélérés se font par rapport à des diamètres initiaux mesurés avant vieillissement, directement sur les tronçons de joint.

La comparaison entre les deux lots en termes de DRC, a été faite en réalisant un vieillissement de 30 jours à 130 °C sous atmosphère ambiante (sous air sans contrôle de l'humidité) sous 22 % de compression en étuve ventilée. Les résultats montrent que, quel que soit le lot et le \emptyset des joints, la DRC obtenue est de $23,5 \pm 1,5$ %.

En complément des mesures de DRC, des essais de compression ont été réalisés sur les échantillons vieillis en condition réelle. L'Annexe 5 récapitule les conditions de ces essais.

3.1.2. Etablissement des courbes maitresses

Les résultats de DRC issus des vieillissements accélérés à différentes températures et temps d'exposition sous atmosphère ambiante (sous air sans contrôle de l'humidité), ou sous air sous 50 % HR ont permis de représenter des isothermes de DRC en fonction du temps. En se basant sur le principe d'équivalence temps-température, avec une température de référence de 30 °C, et en faisant l'hypothèse que les facteurs de glissement a_T suivent une loi d'Arrhenius, nous avons fait glisser les différentes isothermes par rapport à celle à 30 °C, tout en ajustant en parallèle les facteurs de glissement selon une loi d'Arrhenius avec des coefficients de corrélation les plus élevés que possible (atteignant au moins 0,99). Une courbe maitresse a ainsi été établie, permettant d'estimer la DRC après 50 ans de mise en service du joint à 30 °C.

3.1.3. Microdureté (DIDC)

La mesure de microdureté est un essai classique simple, rapide, non destructif qui s'adapte à différentes géométries d'éprouvette.

Il existe différentes méthodes de mesure de la microdureté dont le choix dépend du matériau et des épaisseurs des éprouvettes testées. Selon la norme ISO 48-2 [67], pour des échantillons de petite dimension à température ambiante (23 ± 2 °C), il faut utiliser la méthode M de la microdureté DIDC (Degré International de Dureté du Caoutchouc) couramment appelée microdureté DIDC M.

Afin de réaliser les mesures de microdureté DIDC sur nos tronçons de joint, nous avons utilisé le micro-duromètre mécanique Wallace dont l'incertitude de mesure est de 2 points (principe de fonctionnement donné en Annexe 6). Nous avons, réalisé une série de 5 mesures (30 secondes par mesure) par segment pour chaque condition d'exposition, moyennée ensuite par la médiane de chaque série.

La comparaison des états neufs montre que la microdureté DIDC moyenne du lot 2307 (56 °) est légèrement plus élevée d'environ 4 points que celle du lot 4464 (52 °).

3.1.4. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Dans le but de vérifier le phénomène de cristallisation/fusion des silicones, ainsi que l'évolution du module élastique après vieillissement réel, nous avons caractérisé les états neufs et vieillis en condition réelle sur site industriel par analyse mécanique dynamique (DMA), dont le principe est récapitulé en Annexe 7.

Nous avons réalisé les essais de DMA en traction en utilisant un viscoanalyseur Metravib DMA⁺450 sous azote, sur des tronçons de joints de 35 mm de longueur (23 mm en moyenne de longueur utile) dont le Ø a été préalablement mesuré sur 3 points distants.

Dans un premier temps, le domaine de réponse linéaire du matériau a été déterminé en réglant la grandeur statique à 5 % et en faisant varier l'amplitude dynamique de $\pm 0,1$ % à ± 2 %, à température ambiante aux fréquences de 1 et 10 Hz. Dans un second temps, l'amplitude dynamique a été fixée à $\pm 0,1$ % et le programme thermique suivant a été appliqué : refroidissement jusqu'à -150 °C, montée en température jusqu'à 160 °C, puis retour à température ambiante, avec une vitesse de 5 °C/min dans les trois cas.

Dans ce manuscrit, les résultats obtenus seront représentés sous forme de thermogrammes : module élastique et angle de perte en fonction de la température. A titre d'exemple, la Figure 51 représente l'évolution du module élastique du lot 2307 à l'état neuf en fonction de la température pour une fréquence de 1 Hz. Nous pouvons voir les différentes transitions thermiques dans la gamme de température entre -150 et 160 °C : la cristallisation lors du refroidissement, et la fusion et la transition vitreuse lors du chauffage. Ces transitions sont caractérisées par des pics d'angle de perte comme représenté sur la Figure 52.

Les résultats de l'essai réalisé à 10 Hz montrent une légère augmentation de la température de transition vitreuse (la T_g passe de -112 °C à -109 °C quand la fréquence passe de 1 Hz à 10 Hz), ce qui montre que la transition vitreuse est un phénomène cinétique thermoactive obéissant à une loi d'équivalence temps-température.

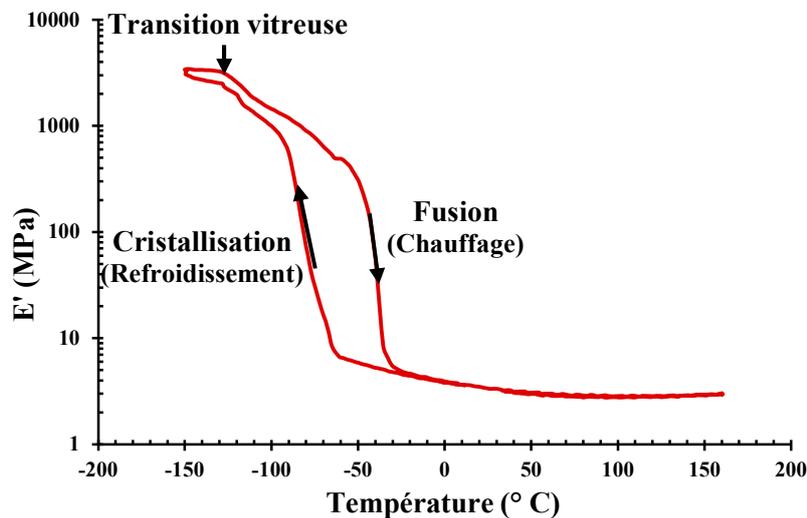


Figure 51- Evolution du module élastique du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) à l'état neuf en fonction de la température (Fréquence = 1 Hz)

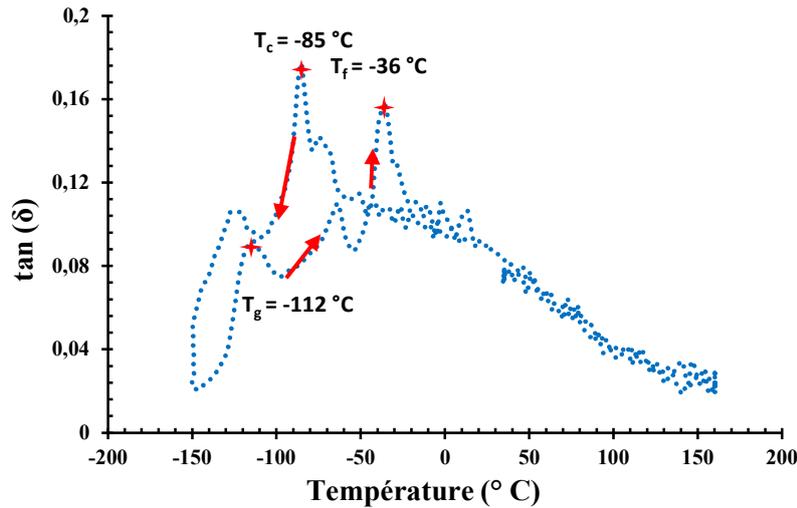


Figure 52- Evolution de l'angle de perte du lot 2307 ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) à l'état neuf en fonction de la température (Fréquence = 1 Hz)

3.2. Caractérisations physico-chimiques

3.2.1. Gonflement à l'équilibre

Les caoutchoucs présentent des propriétés élastiques sur une large gamme de déformation car ils sont réticulés et leur densité de réticulation influe sur leurs propriétés mécaniques.

Afin de vérifier l'effet du vieillissement sur l'évolution de l'état de réticulation des joints, des essais de gonflement à l'équilibre ont été réalisés à température ambiante dans du cyclohexane. Durant l'immersion, le solvant et le caoutchouc vont interagir (gonflement par absorption du solvant et extraction de certains composés de bas poids moléculaires non réagis ou d'additifs) jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre (stabilisation du taux de gonflement). Les segments de joint ont été ensuite séchés dans une étuve ventilée jusqu'à l'obtention d'une masse constante à 70 °C.

Outre le taux de gonflement à l'équilibre caractérisant la densité de réticulation, ces mesures apportent également une information sur le taux d'extractible par le solvant considéré.

Selon Flory-Rehner, la densité de réticulation d'un matériau élastomère est inversement proportionnelle à son taux de gonflement à l'équilibre, pour un taux et un type de charges donnés. Autrement dit, plus ce taux de gonflement est important, plus la densité de réticulation du caoutchouc est faible.

Un gonflement plus important/faible, met en évidence une plus faible/forte densité de réticulation, et est attribuable à une dégradation en service par coupure de chaîne/réticulation prédominante.

Afin de mesurer le taux de gonflement global, le taux d'extractible et le taux de gonflement après extraction, nous avons utilisé les formules suivantes :

Taux de gonflement global :

$$\frac{m-m_0}{m_0} * 100 \quad \text{Équation 12}$$

Taux d'extractible :

$$\frac{m_0-m_s}{m_0} * 100 \quad \text{Équation 13}$$

Taux de gonflement après extraction :

$$\frac{m-m_s}{m_s} * 100 \quad \text{Équation 14}$$

Avec :

m_0 : masse initiale de l'échantillon
 m : masse de l'échantillon gonflé
 m_s : masse de l'échantillon séché

En comparant le taux de gonflement après extraction des états neufs, nous avons constaté que le lot 2307 (152 %) montre une densité de réticulation légèrement plus élevée que celle du lot 4464 (158 %), avec une variation d'environ 4 %. Nous soulignons que le taux d'extractible des deux états neufs est comparable et relativement faible (environ 2,5 %), ce qui signifie que les joints ne contiennent pas beaucoup de plastifiants et que la fraction soluble de certains composés de bas poids moléculaire est très faible.

3.2.2. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide

Dans le but d'identifier les principales modifications structurales dues au vieillissement, des analyses RMN ont été réalisées sur l'état neuf et les états vieillis (après vieillissement en condition réelle). Les essais ont été réalisés au CETQ (Canada) par le Dr. Richard Pazur.

La RMN du solide est une technique non destructive fondée sur la propriété du spin nucléaire de certains noyaux, chaque moment magnétique pouvant être associé au spin nucléaire qui lui est proportionnel. Elle permet de suivre la mobilité moléculaire des chaînes silicone, et donne

donc accès à l'état de réticulation des joints et son homogénéité, par la relaxation transversale des protons selon la méthode classique de Hahn Echo [68], [69].

Le spectromètre RMN mq20 Minispec (Bruker) équipé d'une sonde en hydrogène a été utilisé pour la réalisation de ces analyses, avec une fréquence de résonance de 19,95 MHz, une température d'acquisition de données de 60 °C, une longueur d'impulsion à 90 ° de 3,1 microsecondes, et un nombre d'échos analysés de 2028.

A l'issue de ces analyses, nous avons récupéré des temps de relaxation longitudinal (T_1) et transversal (T_2), sachant que des valeurs plus basses de T_1 et de T_2 indiquent une densité de réticulation plus élevée. Effectivement, Numata et al. [70] rapporte qu'il existe une bonne corrélation entre le temps de relaxation de spin-spin de proton (T_2) et la dégradation du polymère, sa stabilité et la mobilité des chaînes moléculaires liée à la densité de réticulation. Ces mêmes études, ont aussi rapporté qu'une diminution du temps de relaxation (T_2) après vieillissement signifie une augmentation de la densité de réticulation [70]–[72]. Les travaux de Numata et al. [70] réalisés sur des NBR montrent une augmentation de la densité de réticulation après vieillissement sous air et sous azote, accompagnée d'une diminution de la mobilité moléculaire et une diminution du temps de relaxation spin-spin T_2 . Ces mêmes échantillons montrent également une évolution de leur DRC.

Dans notre cas, les résultats des analyses réalisées sur les états neufs montrent des temps de relaxation plus faibles pour le lot 4464 ($T_1 = 1,54$ ms et $T_2 = 53,2$ ms) que pour le lot 2307 ($T_1 = 1,77$ ms et $T_2 = 61$ ms), ce qui signifie que le lot 4464 aurait une densité de réticulation plus élevée et une mobilité moléculaire plus faible que le lot 2307. Ces tendances vont dans le sens inverse des résultats de microdureté DIDC et de gonflement à l'équilibre, qui avaient montré tous les deux que le lot 2307 est légèrement plus réticulé que le lot 4464.

3.2.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les changements d'état physique (fusion/cristallisation, transition vitreuse) ou chimique (réticulation, oxydation) d'un matériau s'accompagnent d'une variation d'enthalpie induisant, soit un dégagement, soit une absorption de chaleur. La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer ces variations en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon d'essai et une référence (capsule vide) à la même température, en soumettant l'échantillon à un cycle thermique contrôlé (en général un balayage en température dans une atmosphère inerte).

Afin de réaliser ces analyses, nous avons utilisé l'analyseur thermique Perkin Elmer DSC 8000, lié à un refroidisseur d'azote liquide permettant un refroidissement jusqu'à -190 °C . Avant analyse, la calibration a été vérifiée à l'aide d'un étalon pour les très basses températures (le n octane). Des segments de joint, ont été pesés puis scellés dans des coupelles en aluminium. Deux échantillons ont été testés par condition d'exposition pour s'assurer de la répétabilité des résultats. La ligne de base a été préalablement soustraite au thermogramme de l'échantillon.

Les analyses ont été réalisées sous hélium (20 ml/min) suivant un programme thermique selon la norme NF T 46-050 [73], indiquant le départ de l'analyse à une température au moins inférieure de 30 °C de la température de transition vitreuse des silicones. Le programme a consisté à faire une trempe (refroidissement très rapide d'au moins 200 °C/min) jusqu'à -150 °C , puis un premier balayage jusqu'à 50 °C , un refroidissement plus lent jusqu'à -150 °C et, enfin, un deuxième balayage jusqu'à 50 °C (les deux balayages et le refroidissement ont été réalisés avec la vitesse de 20 °C/min). Les analyses ont permis, d'une part, d'accéder au passé thermique des échantillons (premier balayage après la trempe) et, d'autre part, d'accéder aux caractéristiques intrinsèques du matériau (deuxième balayage). Les analyses ont également été réalisées après gonflement à l'équilibre des échantillons neufs et vieillis, afin de voir l'effet de la mobilité moléculaire sur les caractéristiques thermiques des joints. A titre d'exemple, la Figure 53 et la Figure 54 représentent respectivement les thermogrammes avant et après gonflement d'un échantillon du lot 2307 ($\text{Ø} = 5\text{ mm}$) à l'état neuf. En comparant les résultats des analyses du lot 2307 et du lot 4464, nous constatons que les deux lots montrent les mêmes caractéristiques thermiques avant et après gonflement (Tableau 5).

Nous pouvons également constater que l'enthalpie de cristallisation à chaud (lors du premier balayage après la trempe) est inférieure de 5 kJ/mol par rapport à celle déterminée à froid (lors du refroidissement plus lent). Ceci montre qu'une partie de la cristallisation se fait lors de la trempe, autrement dit, l'échantillon neuf arrive à cristalliser partiellement lors d'un refroidissement très rapide. Nous allons donc nous intéresser particulièrement à l'évolution de ce pic (cristallisation après la trempe) afin de vérifier les éventuels effets du vieillissement sur l'évolution de ce dernier. Une attention particulière sera également portée à l'évolution de la capacité thermique massique ΔC_p qui pourrait nous donner des informations importantes sur la mobilité moléculaire, donc les interactions entre chaînes (enchevêtrement).

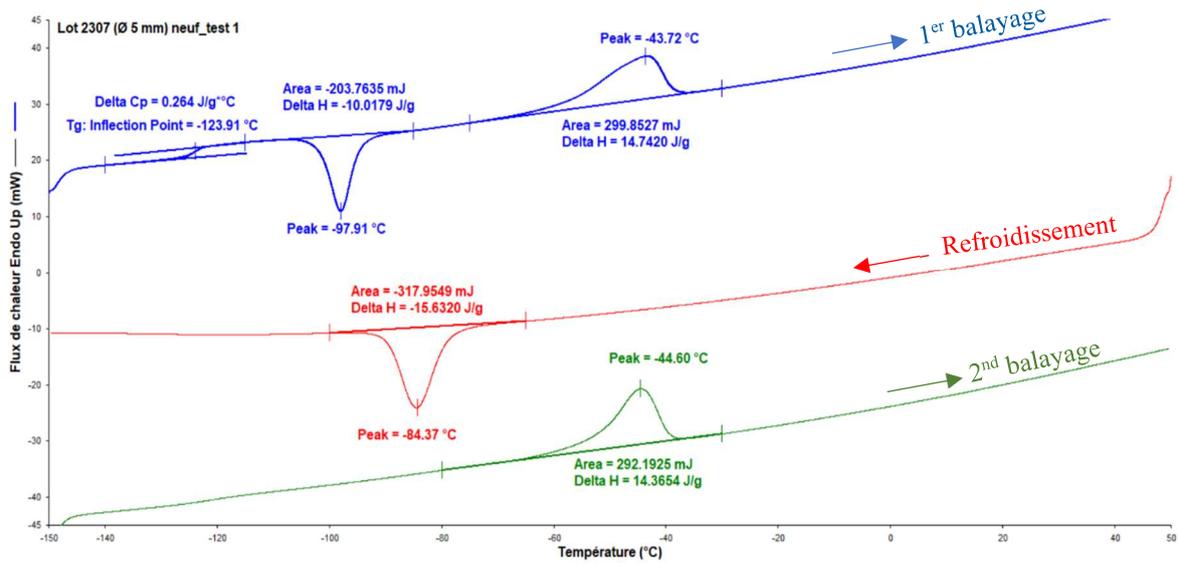


Figure 53- Thermogramme DSC du lot 2307 (Ø = 5 mm) à l'état neuf avant gonflement

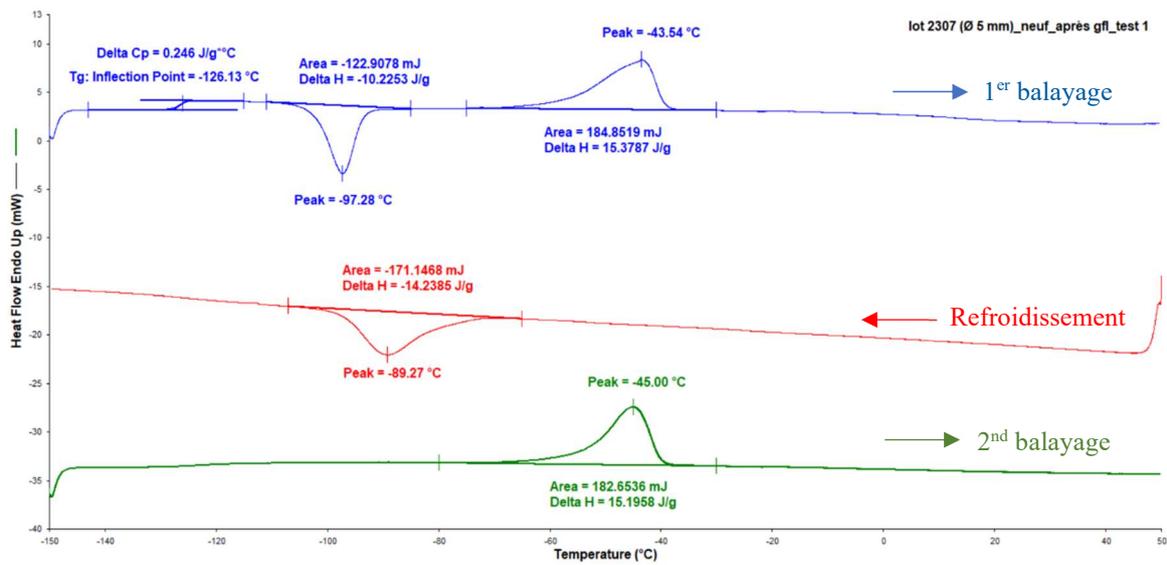


Figure 54- Thermogramme DSC du lot 2307 (Ø = 5 mm) à l'état neuf après gonflement

Tableau 5- Résultats de DSC des lots 2307 (Ø = 5 mm) et 4464 (Ø = 4,1 mm) à l'état neuf avant et après gonflement

		Lot 2307 (Ø = 5 mm)		Lot 4464 (Ø = 4,1 mm)	
		Avant	Après	Avant	Après
Premier balayage	T _g (°C)	-124	-126	-125	-125
	ΔC _p (J/g. °C)	0,264	0,246	0,226	0,240

	T_c (°C)	-98	-97	-96	-93
	ΔH_c (J/g)	-10	-10	-10	-10
	T_f (°C)	-44	-44	-42	-40
	ΔH_f (J/g)	15	15	15	15
Refroidissement	T_c (°C)	-84	-89	-79	-88
	ΔH_c (J/g)	-16	-14	-15	-14
Deuxième balayage	T_f (°C)	-45	-45	-42	-42
	ΔH_f (J/g)	14	15	15	15

Avec :

T_g (°C) : Température de transition vitreuse déterminée par la méthode des tangentes

T_c (°C) : Température de cristallisation

T_f (°C) : Température de fusion

ΔC_p (J.g⁻¹.°C⁻¹) : Capacité thermique massique

ΔH_c (J.g⁻¹) : Enthalpie de cristallisation

ΔH_f (J.g⁻¹) : Enthalpie de fusion

3.2.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) en mode ATR

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée afin de vérifier la nature du polymère des joints toriques étudiés (silicone VMQ), et tenter d'identifier les mécanismes de vieillissement chimique cités dans la littérature comme l'hydrolyse, l'oxydation ou la dépolymérisation. Nous avons donc analysé les joints neufs et vieillis.

La spectroscopie IRTF a été réalisée en mode ATR (réflectance totale atténuée) qui est une analyse non destructive consistant à soumettre un échantillon à un rayonnement infrarouge dont les radiations sont absorbées par les groupements chimiques du polymère. Suivant le type de liaisons et de fonctions chimiques présentes dans le milieu, un spectre IR caractéristique de l'échantillon analysé est obtenu [74].

Nous avons réalisé les analyses IRTF avec spectromètre Perkin Elmer avec un cristal en germanium dans la gamme spectrale de 650 à 4000 cm⁻¹, avec une moyenne de 6 balayages et une résolution de 4 cm⁻¹. La Figure 55 représente le spectre IR du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) à l'état neuf, avec une attribution des pics basée sur la littérature (Tableau 6) [74]–[76]. Le spectre montre que le joint appartient bien à la famille des silicones à groupements méthyle (MQ) ou à groupements méthyle et vinyle (VMQ). En effet, l'analyse IRTF ne permet pas de faire la différence entre ces deux silicones. Effectivement, nous pouvons observer au niveau du spectre

des pics relatifs aux liaisons siloxane Si-O-Si (1020, 1080 cm^{-1}), aux groupes diméthyle Si-(CH_3)₂ (798, 865 cm^{-1} et 1260 cm^{-1}) et aux groupes méthyle CH_3 (2961 cm^{-1}). L'information importante à noter également est que le silicone analysé ne contient aucun groupement hydroxyle (-OH), généralement présent dans les silicones réticulés à température ambiante (RTV), et mis en œuvre par polycondensation [32].

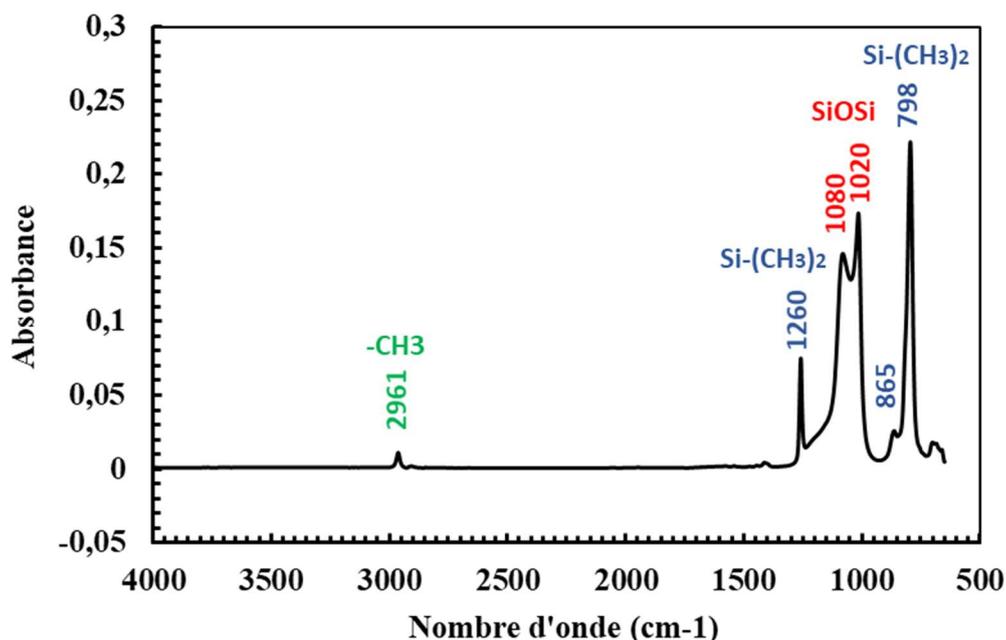


Figure 55- Spectre IR en mode ATR du lot 2307 ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) à l'état neuf

Tableau 6- Attribution des groupements fonctionnels [74]–[76]

Groupements	Nombre d'onde (cm^{-1})
Si-O-Si	1025,1080
Si-(CH_3) ₂	800,855 1260
Si-(CH_3) ₃	765,840 1250,1266
- CH_3	2960
Si-CH=CH ₂	950-980 1000-1020 1390-1410 1613
Si-OH	830-910 3200-3390

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter le matériau de l'étude, les protocoles du vieillissement en condition réelle et des vieillissements accélérés. Nous avons tout d'abord réalisé des vieillissements sous atmosphère ambiante (sous air sans contrôle d'humidité), afin de se

rapprocher des conditions réelles sur site industriel. Ensuite, étant donné que ces vieillissements ne permettaient pas de reproduire le vieillissement réel, nous avons étudié les paramètres atmosphériques (oxygène et humidité) afin de voir leur effet individuel sur l'évolution de la DRC. Pour cela, nous avons réalisé des vieillissements tout d'abord sous atmosphère inerte (en absence presque totale d'humidité et d'oxygène), ensuite sous air synthétique (21 % en oxygène et en absence presque totale d'humidité ($< 0,0015$ % HR)) et enfin sous oxygène (99,9 % d'oxygène et en absence presque totale d'humidité ($< 0,0015$ % HR)). Ensuite, nous avons réalisé des vieillissements sous air en faisant varier le taux d'humidité. La Figure 56, la Figure 57 et la Figure 58 récapitulent tous ces vieillissements.

A l'issue des différents vieillissements, nous avons mesuré les propriétés mécaniques et physico-chimiques des joints afin de déterminer les mécanismes de vieillissement. Nous avons commencé par les mesures de DRC de tous les joints vieillis afin d'évaluer l'évolution de leur retour élastique. Ensuite, nous avons comparé la contrainte résiduelle des joints vieillis en condition réelle par rapport à celle de l'état neuf en réalisant des essais de compression. Puis, nous avons effectué des essais DMA, d'une part, pour vérifier le phénomène de cristallisation/fusion des silicones et, d'autre part, pour évaluer le module élastique après vieillissement en condition réelle. Des mesures de DIDC ont aussi été réalisées afin de vérifier l'évolution de la rigidité des joints après leur vieillissement. De plus, des essais de gonflement à l'équilibre et des analyses RMN ont été menés dans le but d'évaluer les états de réticulation après vieillissement. Nous avons également opéré des analyses IRTF afin de rechercher l'existence d'éventuelles modifications chimiques. Enfin, nous avons réalisé des analyses DSC afin de vérifier le phénomène de cristallisation, avant et après gonflement à l'équilibre. La Figure 59 récapitule toutes ces caractérisations.

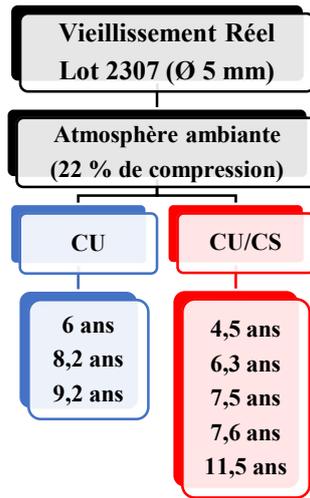


Figure 56- Récapitulatif du vieillissement en condition réelle

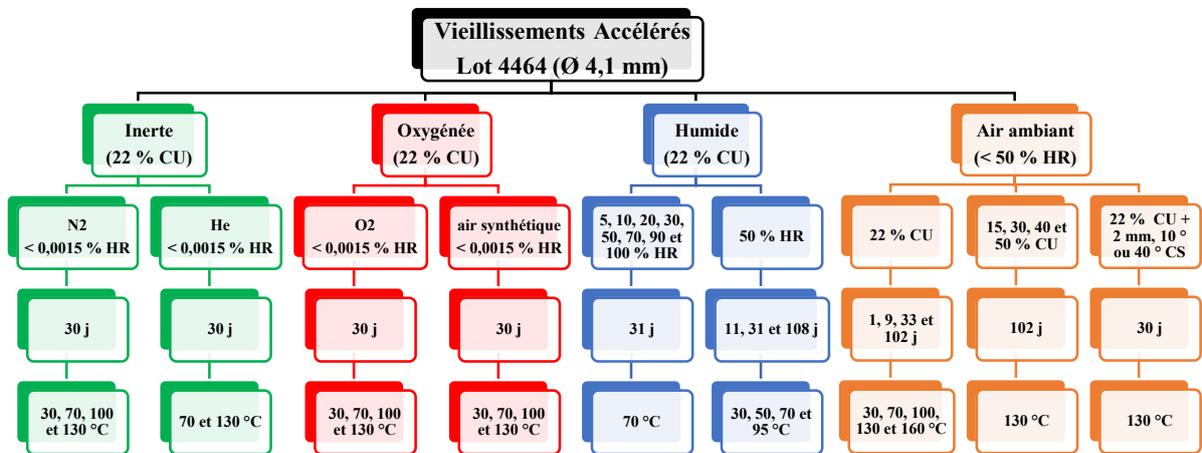


Figure 57- Récapitulatif des conditions de vieillissement accélérées à court terme

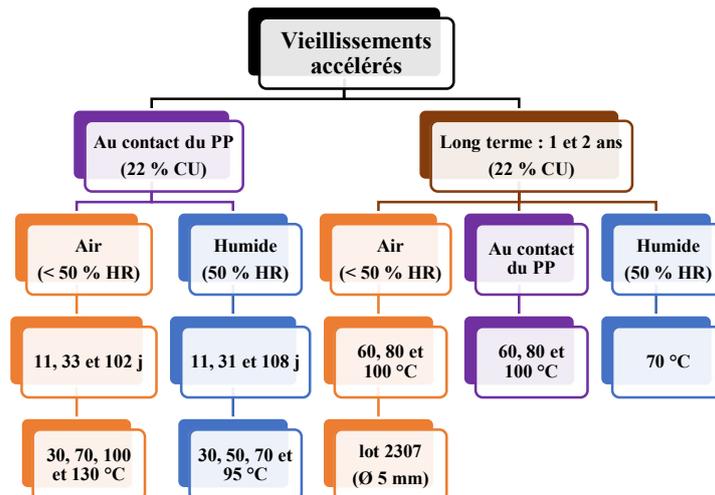


Figure 58- Récapitulatif des conditions de vieillissement accélérées à long terme et au contact du PP

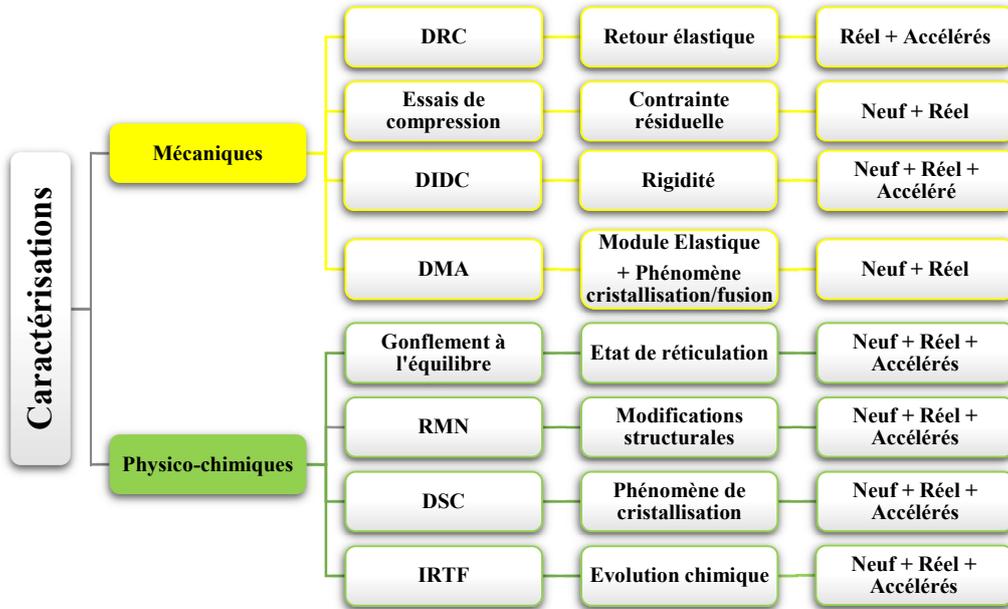


Figure 59- Récapitulatif des caractérisations mécaniques et physico-chimiques aux états neuf et vieillis

Annexes

Annexe 1. Détermination des hauteurs de cales de DRC (H_C)

Afin de mesurer les hauteurs de cales en prenant en compte la dilatation thermique du silicone, il faut mesurer la hauteur des joints après dilatation à chaque température (H_0'). Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 7.

En sachant que :

$$\varepsilon_T = \frac{H_0' - H_c}{H_0'} \quad \text{Équation 15}$$

Ce qui fait :

$$H_c = H_0' * (1 - \varepsilon_T) \quad \text{Équation 16}$$

Comme :

$$H_0' = H_0 + \Delta H \quad \text{Équation 17}$$

Sachant que :

$$\varepsilon_{th} = \alpha * \Delta T = \frac{\Delta H}{H_0} \quad \text{Équation 18}$$

Et :

$$\Delta T = T - T_0 \quad \text{Équation 19}$$

Donc :

$$\Delta H = H_0 * \alpha * (T - T_0) \quad \text{Équation 20}$$

Nous pouvons également calculer le taux de compression réel à température ambiante :

$$\varepsilon_0 = \frac{H_0 - H_c}{H_0} \quad \text{Équation 21}$$

Où :

H_c (mm) : hauteur de la cale de DRC

H_0' (mm) : hauteur de l'échantillon après dilatation thermique

H_0 (mm) : hauteur initiale de l'échantillon qui correspond au \emptyset théorique du joint

ΔH (mm) : dilatation thermique du joint

ε_T : taux de compression appliqué à la température de vieillissement (22 %)

ε_0 : taux de compression appliqué à la température ambiante (23 °C)

ε_{th} : dilatation thermique du matériau

ΔT (°C) : variation de la température

T_0 (°C) : température de référence à laquelle le matériau ne se dilate pas thermiquement (20 °C)

T (°C) : température de vieillissement

α (°C⁻¹) : coefficient de dilatation thermique

Tableau 7- Récapitulatif des hauteurs de cales de DRC selon la température de vieillissement

H_0 (mm)	ε_T (%)	α (°C ⁻¹)	T (°C)	ΔT (°C)	ΔH (mm)	H_0' (mm)	H_c (mm)	ε_0 (%)
4,1	22	2,80E-04	30	10	1,15E-02	4,11	3,21	21,7816
			70	50	5,74E-02	4,16	3,24	20,908
			100	80	9,18E-02	4,19	3,27	20,2528
			130	110	1,26E-01	4,23	3,30	19,5976
			160	140	1,61E-01	4,26	3,32	18,9424
		0	160	140	0	4,10	3,20	22

Annexe 2. Détermination du coefficient de dilatation thermique des joints en silicone

Etant donné que les vieillissements sont réalisés à des températures allant jusqu'à 160 °C, nous avons jugé important de prendre en compte la dilatation thermique du silicone (considérant que la dilatation de l'acier est négligeable), afin que les échantillons soient bien comprimés à 22 % à la température de vieillissement. Pour cela, le coefficient de dilatation α des échantillons de l'étude a été mesuré et a été pris en compte dans les mesures de hauteurs des cales de DRC (expliqué en Annexe 1).

Les mesures du coefficient de dilatation thermique linéique du silicone ont été sous-traitées au Cetim. Elles ont été réalisées avec un dilatomètre TMA Mettler suivant la norme ISO 11359-2 sur trois échantillons par série. L'essai a consisté à déterminer les variations dimensionnelles

des échantillons lorsqu'ils sont soumis à un programme thermique. Nous avons donc retenu la moyenne des 3 mesures suivantes :

- $\alpha_1=247.10^{-6}$: déterminé en 2018 par le Cetim Cermat sur le lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) selon la direction circonférentielle entre 20 °C et 160 °C ;
- $\alpha_2=308.10^{-6}$: déterminé en 2018 par le Cetim Cermat sur le lot 4464 ($\varnothing = 5$ mm) selon la direction circonférentielle entre 20 °C et 160 °C ;
- $\alpha_3=285.10^{-6}$: déterminé en 2015 par le Cetim Nantes sur le lot 4464 ($\varnothing = 4$ mm) selon la direction de l'épaisseur du tore entre -20 °C et 100 °C

Finalement, le coefficient moyen de dilatation thermique suivant a été obtenu :

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3} = 280.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad \text{Équation 22}$$

Annexe 3. Estimation du taux d'humidité

Etant donné que le taux d'humidité n'a pas pu être mesuré durant les vieillissements en étuve ventilée, nous avons essayé de l'estimer en se basant sur le calcul de l'humidité absolue d'après l'Équation 23.

$$\% HR (T) = \frac{P_{eau}}{P_{sat}(T)} \quad \text{Équation 23}$$

Avec :

P_{eau} [Pa] : pression partielle d'eau dans l'air (valeur constante quelle que soit la température dans l'étuve, car l'air à l'extérieur de l'étuve est le même qu'à l'intérieur)

$P_{sat}(T)$ [Pa] : pression de vapeur d'eau saturante (dépend de la température selon une loi d'Arrhenius, Équation 25)

Nous avons besoin de connaître la pression partielle d'eau dans l'air, ainsi que la pression de vapeur saturante, pour chaque température.

D'une part, selon l'Équation 24, nous avons :

$$P_{eau} = \% HR (T) * P_{sat}(T) \quad \text{Équation 24}$$

En supposant qu'à $T = 23$ °C, l'humidité est de 50 % HR et $P_{sat}(23^\circ\text{C}) = 2.8$ kPa [77], nous obtenons :

$$P_{eau} = 1,4 \text{ kPa}$$

D'autre part, d'après la formule de Clausius Clapeyron [78] :

$$P_{sat}(T) = P_0 * \exp\left(\frac{L_v * M_{H_2O}}{R} * \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad \text{Équation 25}$$

Avec :

P_0 : pression atmosphérique ($1,013 \times 10^5$ Pa)

L_v : chaleur latente de vaporisation de l'eau ($2,26 \times 10^6$ J.kg⁻¹) [79]

M_{H_2O} : masse molaire de l'eau (18 g.mol⁻¹)

R : constante universelle des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T_0 : température d'ébullition de l'eau (100 °C=373,15 K)

En remplaçant les constantes, l'Équation 25 s'écrit :

$$P_{sat}(T) = 1,7 * 10^{11} * \exp\left(\frac{-5,3 * 10^3}{T}\right) \quad \text{Équation 26}$$

L'Équation 23 s'écrit alors :

$$\% HR(T) = 8,3 * 10^{-9} * \exp\left(\frac{5,3 * 10^3}{T}\right) \quad \text{Équation 27}$$

Annexe 4. Solutions salines

Afin de réaliser les vieillissements sous faible taux d'humidité, nous nous sommes basés sur la norme NF ISO 483 [80], la norme ISO 2528 [81], la norme ASTM-E 104-51 [82] et l'article de Greenspan [83] qui a regroupé les données de la littérature sur les humidités relatives générées par les solutions salines saturées (Figure 60).

TABLE 2. Equilibrium Relative Humidity of Selected Saturated Salt Solutions from 0 to 100 °C

T °C	Relative Humidity, %									
	Cesium Fluoride	Lithium Bromide	Zinc Bromide	Potassium Hydroxide	Sodium Hydroxide	Lithium Chloride	Calcium Bromide	Lithium Iodide	Potassium Acetate	Potassium Fluoride
0		7.75 ± 0.83		14.34 ± 1.7		11.23 ± 0.54				
5	5.52 ± 1.9	7.43 ± 0.76	8.86 ± 0.89	14.34 ± 1.7		11.26 ± 0.47		21.68 ± 0.30		
10	4.89 ± 1.6	7.14 ± 0.69	8.49 ± 0.74	12.34 ± 1.4		11.29 ± 0.41	21.62 ± 0.50	20.61 ± 0.25	23.38 ± 0.53	
15	4.33 ± 1.4	6.86 ± 0.63	8.19 ± 0.61	10.68 ± 1.1	9.57 ± 2.8	11.30 ± 0.35	20.20 ± 0.50	19.57 ± 0.20	23.40 ± 0.32	
20	3.83 ± 1.1	6.61 ± 0.58	7.94 ± 0.49	9.32 ± 0.90	8.91 ± 2.4	11.31 ± 0.31	18.50 ± 0.50	18.56 ± 0.16	23.11 ± 0.25	
25	3.39 ± 0.94	6.37 ± 0.52	7.75 ± 0.39	8.23 ± 0.72	8.24 ± 2.1	11.30 ± 0.27	16.50 ± 0.20	17.56 ± 0.13	22.51 ± 0.32	30.85 ± 1.3
30	3.01 ± 0.77	6.16 ± 0.47	7.62 ± 0.31	7.38 ± 0.56	7.58 ± 1.7	11.28 ± 0.24		16.57 ± 0.10	21.61 ± 0.53	27.27 ± 1.1
35	2.69 ± 0.63	5.97 ± 0.43	7.55 ± 0.25	6.73 ± 0.44	6.92 ± 1.5	11.25 ± 0.22		15.57 ± 0.08		24.59 ± 0.94
40	2.44 ± 0.52	5.80 ± 0.39	7.54 ± 0.20	6.26 ± 0.35	6.26 ± 1.2	11.21 ± 0.21		14.53 ± 0.06		22.68 ± 0.81
45	2.24 ± 0.44	5.65 ± 0.35	7.59 ± 0.17	5.94 ± 0.29	5.60 ± 1.0	11.16 ± 0.21		13.49 ± 0.05		21.46 ± 0.70
50	2.11 ± 0.40	5.53 ± 0.31	7.70 ± 0.16	5.72 ± 0.27	4.94 ± 0.85	11.10 ± 0.22		12.38 ± 0.05		20.80 ± 0.62
55	2.04 ± 0.38	5.42 ± 0.28	7.87 ± 0.17	5.58 ± 0.28	4.27 ± 0.73	11.03 ± 0.23		11.22 ± 0.05		20.60 ± 0.56
60	2.03 ± 0.40	5.33 ± 0.25	8.09 ± 0.19	5.49 ± 0.32	3.61 ± 0.65	10.95 ± 0.26		9.98 ± 0.06		20.77 ± 0.53
65	2.08 ± 0.44	5.27 ± 0.23	8.38 ± 0.24	5.41 ± 0.39	2.95 ± 0.60	10.86 ± 0.29		8.65 ± 0.07		21.18 ± 0.53
70	2.20 ± 0.52	5.23 ± 0.21	8.72 ± 0.30	5.32 ± 0.50	2.29 ± 0.60	10.75 ± 0.33		7.23 ± 0.09		21.74 ± 0.56
75	2.37 ± 0.62	5.20 ± 0.19			1.63 ± 0.64	10.64 ± 0.38				22.33 ± 0.61
80	2.61 ± 0.76	5.20 ± 0.18				10.51 ± 0.44				22.85 ± 0.69
85		5.22 ± 0.17				10.38 ± 0.51				23.20 ± 0.80
90		5.26 ± 0.17				10.23 ± 0.59				23.27 ± 0.93
95		5.32 ± 0.16				10.07 ± 0.67				
100		5.41 ± 0.17				9.90 ± 0.77				

TABLE 2. Equilibrium Relative Humidity of Selected Saturated Salt Solutions from 0 to 100 °C—Continued

T °C	Relative Humidity, %									
	Magnesium Chloride	Sodium Iodide	Potassium Carbonate	Magnesium Nitrate	Sodium Bromide	Cobalt Chloride	Potassium Iodide	Strontium Chloride	Sodium Nitrate	Sodium Chloride
0	33.66 ± 0.33		43.13 ± 0.66	60.35 ± 0.55						75.51 ± 0.34
5	33.60 ± 0.28	42.42 ± 0.99	43.13 ± 0.50	58.86 ± 0.43	63.51 ± 0.72		73.30 ± 0.34	77.13 ± 0.12	78.57 ± 0.52	75.65 ± 0.27
10	33.47 ± 0.24	41.83 ± 0.83	43.14 ± 0.39	57.36 ± 0.33	62.15 ± 0.60		72.11 ± 0.31	75.66 ± 0.09	77.53 ± 0.45	75.67 ± 0.22
15	33.30 ± 0.21	40.88 ± 0.70	43.15 ± 0.33	55.87 ± 0.27	60.68 ± 0.51		70.98 ± 0.28	74.13 ± 0.06	76.46 ± 0.39	75.61 ± 0.18
20	33.07 ± 0.18	39.65 ± 0.59	43.16 ± 0.33	54.38 ± 0.23	59.14 ± 0.44		69.90 ± 0.26	72.52 ± 0.05	75.36 ± 0.35	75.47 ± 0.14
25	32.78 ± 0.16	38.17 ± 0.50	43.16 ± 0.39	52.89 ± 0.22	57.57 ± 0.40	64.92 ± 3.5	68.86 ± 0.24	70.85 ± 0.04	74.25 ± 0.32	75.29 ± 0.12
30	32.44 ± 0.14	36.15 ± 0.43	43.17 ± 0.50	51.40 ± 0.24	56.03 ± 0.38	61.83 ± 2.8	67.89 ± 0.23	69.12 ± 0.03	73.14 ± 0.31	75.09 ± 0.11
35	32.05 ± 0.13	34.73 ± 0.39		49.91 ± 0.29	54.55 ± 0.38	58.63 ± 2.2	66.96 ± 0.23		72.06 ± 0.32	74.87 ± 0.12
40	31.60 ± 0.13	32.88 ± 0.37		48.42 ± 0.37	53.17 ± 0.41	55.48 ± 1.8	66.09 ± 0.23		71.00 ± 0.34	74.68 ± 0.13
45	31.10 ± 0.13	31.02 ± 0.37		46.93 ± 0.47	51.95 ± 0.47	52.56 ± 1.5	65.26 ± 0.24		69.99 ± 0.37	74.52 ± 0.16
50	30.54 ± 0.14	29.21 ± 0.40		45.44 ± 0.60	50.93 ± 0.55	50.01 ± 1.4	64.49 ± 0.26		69.04 ± 0.42	74.43 ± 0.19
55	29.93 ± 0.16	27.50 ± 0.45			50.15 ± 0.65	48.02 ± 1.4	63.78 ± 0.28		68.15 ± 0.49	74.41 ± 0.24
60	29.26 ± 0.18	25.95 ± 0.52			49.66 ± 0.78	46.74 ± 1.5	63.11 ± 0.31		67.35 ± 0.57	74.50 ± 0.30
65	28.54 ± 0.21	24.62 ± 0.62			49.49 ± 0.94	46.33 ± 1.9	62.50 ± 0.34		66.64 ± 0.67	74.71 ± 0.37
70	27.77 ± 0.25	23.57 ± 0.74			49.70 ± 1.1	46.97 ± 2.3	61.93 ± 0.38		66.04 ± 0.78	75.06 ± 0.45
75	26.94 ± 0.29	22.85 ± 0.88			50.33 ± 1.3	48.80 ± 2.9	61.43 ± 0.43		65.56 ± 0.91	75.58 ± 0.55
80	26.05 ± 0.34	22.52 ± 1.0			51.43 ± 1.5	52.01 ± 3.7	60.97 ± 0.48		65.22 ± 1.1	76.29 ± 0.65
85	25.11 ± 0.39	22.63 ± 1.2					60.56 ± 0.54		65.03 ± 1.2	
90	24.12 ± 0.46	23.25 ± 1.4					60.21 ± 0.61		65.00 ± 1.4	
95	23.07 ± 0.52									
100	21.97 ± 0.60									

Figure 60- Humidités relatives au-dessus des différentes solutions salines entre 0 et 100 °C

Annexe 5. Essais de compression

Les essais de compression ont été réalisés sur les états vieillis en condition réelle, comparativement à l'état neuf du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm), afin d'accéder à l'évolution de la force résiduelle après vieillissement réel.

Afin de réaliser ces essais, nous avons utilisé le dynamomètre DY31 (MTS), avec un capteur de force à 100 N et des plateaux de compression dont le parallélisme a été réglé. La longueur de l'échantillon à tester a été mesurée puis l'éprouvette a été positionnée au centre du plateau inférieur et le plateau supérieur a été mis en contact avec l'échantillon neuf et à 5 mm pour les échantillons vieillis. Ensuite, l'essai a été lancé de sorte que l'échantillon soit comprimé de 22 %.

Nous avons considéré que le contact des joints avec le plateau de compression est linéique et que la déformation est uni-axiale (en raison du parallélisme des plateaux de compression), ce qui fait que les résultats seront représentés en force linéique (force rapportée à la longueur initiale du tronçon) en fonction du déplacement.

Annexe 6. Principe de fonctionnement du micro-duromètre

Le micro-duromètre mécanique (Figure 61) est constitué d'un plateau pour positionner l'échantillon, d'une manette permettant de modifier la position du bras (tête du capteur) pour appliquer la précharge ($8,3 \pm 0,5$ mN) et la force de pénétration ($145 \pm 0,5$ mN), d'un galvanomètre contrôlé par la molette grise (à mettre en position zéro avant toute mesure) et d'un micromètre (dont l'aiguille est amenée à 100 après l'application de la précharge, en tournant sa bague extérieure), sur lequel la valeur de la microdureté est lue 30 secondes après que la charge soit appliquée.

Avant de réaliser les mesures sur les échantillons de l'étude, nous réalisons une vérification de 3 mesures sur des cales d'étalonnage dans la gamme de mesure de l'échantillon à tester (boitier 140 m, cales de référence RF11339, dont la gamme de microdureté varie entre $50,5^\circ$ et $54,5^\circ$).

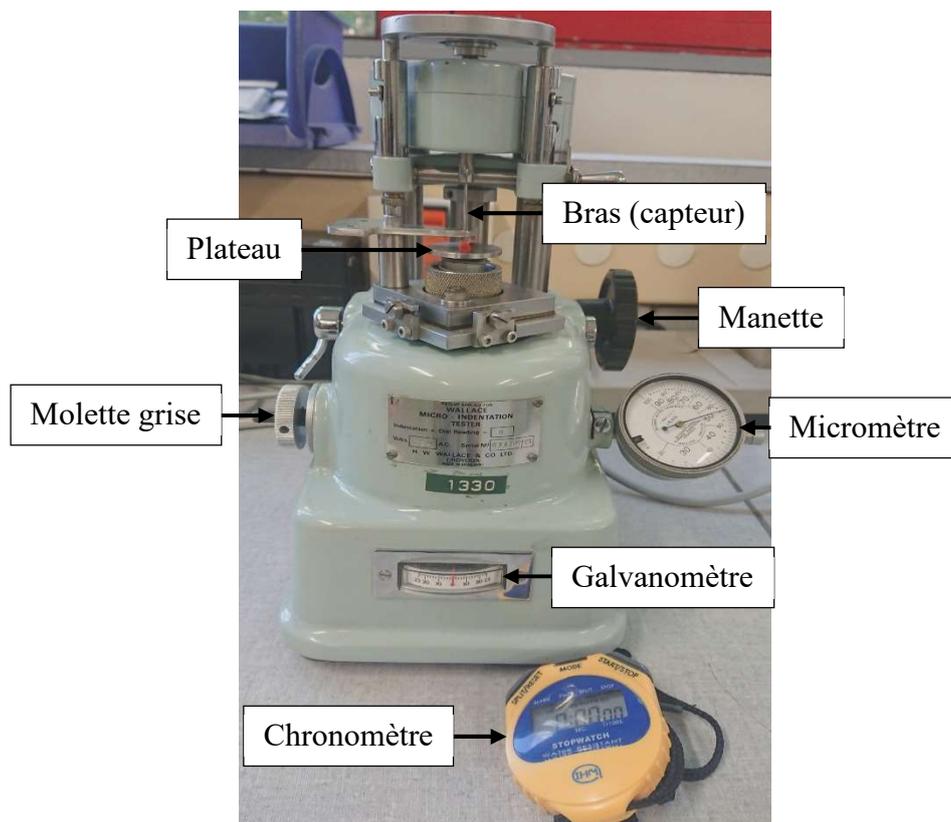


Figure 61- Micro-duromètre mécanique pour mesures de DIDC M

Annexe 7. Principe des essais DMA

Le principe des essais DMA est de solliciter un échantillon ou une pièce dans une configuration particulière (compression, traction, cisaillement, flexion...) en lui appliquant un chargement sinusoïdal en déplacement (ou en force) sous la forme décrite par l'Équation 28. La réponse dynamique de l'échantillon est mesurée en force (ou respectivement en déplacement), modélisée par un modèle de Kelvin-Voigt sous la forme décrite par l'Équation 29.

$$D(t) = D_{stat} + D_{dyn} \sin(2\pi ft) \quad \text{Équation 28}$$

$$F(t) = F_{stat} + F_{dyn} \sin(2\pi ft + \delta) \quad \text{Équation 29}$$

Avec :

D_{stat} : déplacement statique

D_{dyn} : déplacement dynamique

F_{stat} : force statique

F_{dyn} : force dynamique

f : fréquence donnée par l'intermédiaire d'un excitateur électromagnétique

δ : angle de perte

Le déplacement est appliqué d'un côté de l'échantillon (les déplacements statiques sont mesurés à l'aide d'un capteur de déplacement LVDT et les déplacements dynamiques sont mesurés à l'aide d'un accéléromètre), tandis que la force est mesurée de l'autre côté via une cellule de force piézoélectrique. En viscoélasticité linéaire, la réponse dynamique peut être divisée en une partie réelle et une partie imaginaire, respectivement dites élastique et visqueuse (ou encore de conservation et de perte). La première est en phase avec la sollicitation (facteur de $\sin(2\pi ft)$), tandis que la seconde est en quadrature (déphasée de 90° , facteur $\cos(2\pi ft)$). Le calcul du rapport de la force dynamique sur le déplacement dynamique permet d'accéder à la raideur dynamique K^* (Équation 30), pour une amplitude, une fréquence et une température données. Cette raideur dynamique est le module de la grandeur complexe K (Équation 31).

$$K^* = \frac{F_{dyn}}{D_{dyn}} \quad \text{Équation 30}$$

$$K = K' + jK'' \quad \text{Équation 31}$$

La mesure de l'angle de perte permet d'accéder au facteur de perte (Équation 32) représentatif de la proportion d'énergie dissipée sous forme de chaleur (auto-échauffement). Dans le cas d'essais sur éprouvette, cette raideur dynamique permet de calculer via des formules de Résistance Des Matériaux (RDM) les modules élastiques intrinsèques des matériaux testés (module d'Young, de Coulomb...).

$$\tan \delta = \frac{K''}{K'} \quad \text{Équation 32}$$

CHAPITRE 3

RESULTATS EXPERIMENTAUX DE DRC

Sommaire

CHAPITRE 3 RESULTATS EXPERIMENTAUX DE DRC.....	97
Introduction.....	101
1. Vieillissement réel.....	101
2. Vieillissements accélérés	104
2.1. Vieillissements sous air ambiant (humidité non contrôlée).....	104
2.1.1. Vieillissement thermique à court terme sous air ambiant.....	104
2.1.2. Vieillissement thermique à long terme sous air ambiant.....	106
2.1.3. Courbe maitresse sous air à 30 °C.....	106
2.1.4. Comparaison par rapport au vieillissement réel	110
2.1.5. Effet du taux de compression	111
2.1.6. Effet du cisaillement.....	112
2.2. Effet de la température et de l’oxygène.....	113
2.2.1. Effet de la température en absence presque totale d’humidité et d’oxygène.....	113
2.2.2. Vieillissement sous atmosphère oxygénée en absence presque totale d’humidité.....	114
2.2.3. Comparaison entre les deux atmosphères.....	115
2.3. Vieillissements sous atmosphère humide.....	116
2.3.1. Effet du taux d’humidité à 70 °C.....	116
2.3.2. Effet de la température sous 50 % HR.....	118
2.3.3. Vieillissement humide à long terme sous 50 % HR à 70 °C	119
2.3.4. Courbe maitresse sous 50 % HR à 30 °C	120
2.3.5. Comparaison par rapport au vieillissement réel	121
2.4. Bilan : comparaison entre les différentes atmosphères	122
2.5. Vieillissement sous air ambiant au contact du PP	123
2.5.1. Essai à court terme sous air ambiant.....	124
2.5.2. Essai à plus long terme sous air ambiant.....	125
2.5.3. Courbe maitresse au contact du PP sous air ambiant à 30 °C.....	126
2.5.4. Comparaison par rapport au vieillissement réel	128
2.5.5. Vieillissement sous air sous 50 % HR.....	128
2.5.6. Courbe maitresse au contact du PP sous air sous 50 % HR à 30 °C.....	130
2.5.7. Comparaison par rapport au vieillissement réel	131
Conclusions.....	132
Annexes	135
Annexe 1. Essais de compression	135

Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les résultats de DRC après vieillissement réel et après vieillissements accélérés sous différentes atmosphères. La variation de l'atmosphère du vieillissement va nous permettre d'identifier les paramètres responsables de l'évolution de la DRC des joints en silicone VMQ. Ensuite, nous établirons des courbes maitresses en DRC grâce au principe d'équivalence temps-température afin d'estimer le comportement à long terme des joints sollicités dans les conditions les plus proches de l'application, c'est-à-dire sous air ambiant à 30 °C. Ces résultats vont également permettre de proposer des mécanismes de vieillissement liés à l'évolution de la DRC que nous allons ensuite essayer de vérifier, à l'aide de caractérisations physico-chimiques et mécaniques dans le prochain chapitre.

1. Vieillissement réel

La Figure 62 représente l'évolution de la DRC en fonction du temps pour le vieillissement réel (atmosphère ambiante) sous compression seule (vieillis CU) et sous compression couplée au cisaillement (vieillis CU/CS). Les valeurs numériques des DRC sur site sont récapitulées dans le Tableau 8.

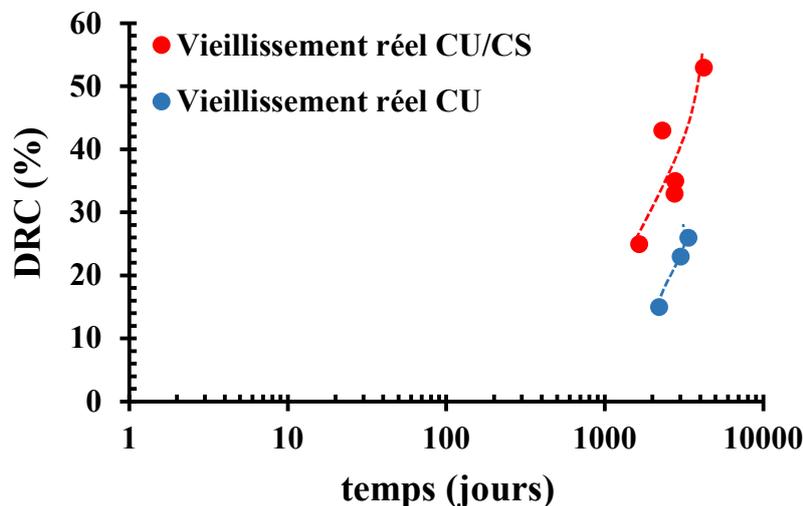


Figure 62- Evolution de la DRC en fonction du temps pour les échantillons du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis en conditions réelles (● CU/CS et ◆ CU)

Tableau 8- Récapitulatif des résultats de DRC pour le vieillissement réel du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm)

Sollicitation	CU	CU/CS
Condition	Contact acier/aluminium	Contact acier/aluminium et contact PP

Résultats	Temps (ans)	DRC (%)	Temps (ans)	DRC (%)
	6	15 ± 1	4,5	25 ± 1
8,2	23 ± 0,5	6,3	43 ± 0,5	
		7,5	33 ± 0,5	
9,2	26 ± 1	7,6	35 ± 0,5	
		11,5	53 ± 2,5	

Nous remarquons deux comportements distincts selon le type de sollicitation. Les joints vieillis CU montrent des DRC plus faibles que celles des joints vieillis CU/CS. Cela pourrait être attribué, au fait que les échantillons vieillis CU/CS soient exposés au contact de PP, sollicités sous compression couplée au cisaillement, ou à une atmosphère différente. De plus, nous remarquons que la DRC évolue en fonction du temps de vieillissement pour chaque famille, à l'exception du joint vieilli 6,3 ans CU/CS qui montre une DRC plus élevée (43 %) que les joints vieillis 7,5 ans et 7,6 ans CU/CS (33 % et 35 %). Par ailleurs, les DRC peuvent atteindre 53 % après 11,5 ans sous sollicitation CU/CS, qui est une valeur très élevée attestant que les joints n'assurent plus leur fonction de calage mécanique dans le temps. Nous rappelons que la DRC maximale tolérée pour l'application est de 25 % et que les joints sont sensés assurer leur fonction pendant 50 ans en service.

La DRC est un essai qui évalue le retour élastique des matériaux après compression constante. En se référant à la littérature, l'évolution de la DRC des silicones peut être liée à différents facteurs (température, atmosphère, taux de compression et temps). D'un point de vue macromoléculaire (comme illustré par la Figure 63), les chaînes se rapprochent entre elles sous l'effet de la compression. Ensuite, il est possible que les chaînes pendantes et/ou les extrémités de chaîne s'enchevêtrent entre elles, par des phénomènes de reptation, empêchant la remise à l'état initial après relâchement de la compression [54], [55]. Le temps de désenchevêtrement (comme le temps de reptation) à température ambiante peut être très long (plusieurs mois, voire plusieurs années). Par ailleurs, des mécanismes chimiques (oxydation et hydrolyse) peuvent avoir lieu. Si ces mécanismes engendrent exclusivement des coupures de chaîne, on peut imaginer que ces coupures détruisent le réseau d'enchevêtrements, ce qui permettrait aux chaînes de retrouver partiellement leur état initial et de faire diminuer les valeurs de DRC. Mais, il n'est pas aussi exclu que ces mécanismes, en détruisant les chaînes élastiquement actives et en augmentant le nombre des chaînes pendantes, contribuent au contraire au processus d'enchevêtrements, ce qui conduirait plutôt à une augmentation de la DRC.

Dans la littérature, il a aussi été montré que l'oxydation pouvait conduire à une réticulation et que l'hydrolyse pouvait être suivie d'une recombinaison des extrémités de chaîne, entraînant ainsi la formation d'un réseau plus dense. Si la réticulation et la recombinaison prédominent sur les coupures de chaîne, les valeurs de DRC tendraient alors à croître [52], [60].

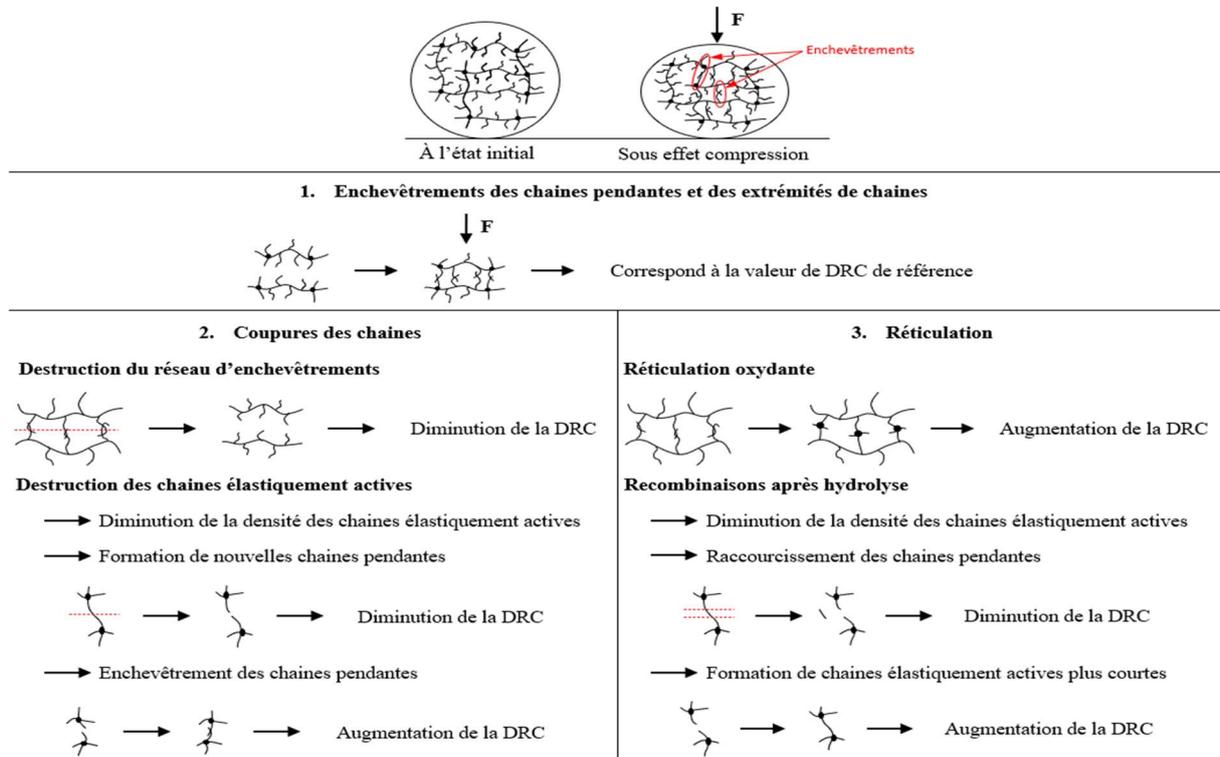


Figure 63- Exemples de modifications à l'échelle macromoléculaire pour expliquer les évolutions de DRC

L'évolution de la DRC durant le vieillissement réel peut donc être expliquée par des enchevêtrements, de nouveaux nœuds par réticulation oxydante ou recombinaison des extrémités de chaîne après hydrolyse d'une part, ou par des coupures de chaînes entraînant la formation de nouvelles chaînes pendantes qui s'enchevêtrent par la suite, d'autre part. L'atmosphère (oxygène et humidité), la température, ou la sollicitation mécanique durant des temps très longs, sont les paramètres responsables de ces phénomènes.

Afin d'étudier les différents paramètres impliqués en service, nous avons réalisé une série de vieillissements accélérés sous différents environnements dont les résultats de DRC sont présentés dans la partie suivante.

A noter que des essais de compression ont été réalisés en complément aux mesures de DRC, afin d'évaluer la force résiduelle après vieillissement réel. Les résultats de ces essais sont présentés en Annexe 1 et montrent que la force résiduelle diminue lors du vieillissement réel.

2. Vieillissements accélérés

Nous avons mené des vieillissements sous air ambiant (mais sans contrôle d'humidité) en espérant se rapprocher au mieux d'un vieillissement réel sur site. Ensuite, nous avons souhaité vérifier l'effet de l'oxygène en absence presque totale d'humidité ($< 0,0015$ % HR), en réalisant des vieillissements sous atmosphère inerte (absence d'O₂), sous air synthétique (21 % d'O₂) et sous oxygène presque pur (99,9 % d'O₂). Enfin, nous avons conduit des vieillissements sous air ambiant (21 % d'O₂) en faisant varier le taux d'humidité (entre 5 % HR et 100 % HR). Les éventuels effets d'autres paramètres (dilatation thermique des joints, taux de compression et de cisaillement, contact avec du PP et vieillissement à très long terme) ont également été contrôlés.

2.1. Vieillissements sous air ambiant (humidité non contrôlée)

2.1.1. Vieillissement thermique à court terme sous air ambiant

La Figure 64 représente les isothermes de DRC obtenues après 102 jours de vieillissement accéléré sous 22 % de compression, avec prise en compte de la dilatation thermique des joints à chaque température, réalisés sous air ambiant dans des étuves ventilées. Nous rappelons que le taux d'humidité n'a pas été contrôlé au cours de ces vieillissements, mais que celui-ci a été estimé à l'aide des relations liant la pression partielle d'eau dans l'air à la pression de vapeur saturante, cette dernière obéissait à une loi d'Arrhenius (voir § 2.2.2.1 et Annexe 3 du CHAPITRE 2). Pour des températures allant de 30 à 160 °C, il est inférieur à 50 % HR.

Nous précisons que la prise en compte du coefficient de dilatation thermique ($\alpha = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) des joints silicone pour la réalisation de ces vieillissements n'a montré aucun effet sur l'évolution de la DRC. En effet, avec prise en compte ou non de α , les taux de compression sont de 18,9 % et 22 % à température ambiante, sans aucun effet sur la DRC (58 ± 1 %) après 33 jours d'exposition sous air ambiant à 160 °C.

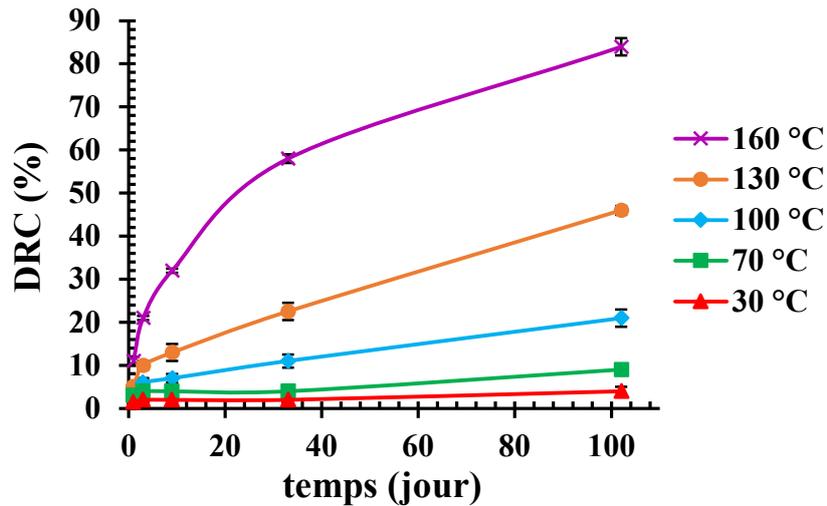


Figure 64- Evolution de la DRC en fonction du temps jusqu'à 102 jours d'exposition sous air ambiant et 22 % de compression (à ▲ 30 °C, ■ 70 °C, ◆ 100 °C, ● 130 °C et ✕ 160 °C) pour le lot 4464 ($\varnothing = 4,1$ mm)

Par ailleurs, nous constatons que la DRC évolue en fonction du temps et de la température, ce qui est tout à fait cohérent avec ce qui a été rapporté auparavant dans la littérature [8], [24]. Mais, nous pouvons également constater que la DRC peut atteindre des valeurs très élevées, par exemple 46 % après 102 jours sous air ambiant à 130 °C ou encore 84 % après 102 jours sous air ambiant à 160 °C.

Nous rappelons que Gillen [9] a montré, en analysant les résultats expérimentaux de Salazar, que la recouvrance physique ne fait diminuer la DRC que de 5 à 10 % (comparaison des DRC mesurées après 1 h et 10 000 h de recouvrance). Afin de vérifier l'effet de la recouvrance physique sur l'évolution de la DRC de nos joints, nous avons mesuré la DRC des échantillons après 7 jours de retour élastique. En comparant ces mesures de DRC avec celles mesurées après 30 min de retour élastique, nous avons constaté que la DRC diminue de 0,9 % à 5,7 %. Les joints vieillis 102 jours à 130 °C et 160 °C sous air ambiant montrent respectivement une diminution de DRC de 1,8 % et 0,9 %. La DRC de ces mêmes échantillons a été remesurée après 5 mois de recouvrance et a montré une diminution de 5,9 % et 3,3 % respectivement. Nous pouvons donc conclure que plus les conditions de vieillissement sont sévères, moins la recouvrance physique est importante dans le temps.

Ces premiers résultats ne nous permettent pas de trancher entre les différents mécanismes susceptibles d'être responsables du vieillissement réel. En effet, les mêmes mécanismes cités précédemment (enchevêtrements, réticulation, hydrolyse suivie de recombinaison ou coupures de chaînes élastiquement actives) peuvent être à l'origine de ces vieillissements accélérés sous air ambiant. Néanmoins, nous allons essayer d'établir une courbe maîtresse afin, d'une part,

d'estimer la DRC après 50 ans de mise en service sous air à 30 °C et, d'autre part, de vérifier si ces vieillissements permettent de reproduire le vieillissement réel ou pas.

2.1.2. Vieillissement thermique à long terme sous air ambiant

Avant d'établir la courbe maitresse, nous avons d'abord voulu vérifier l'effet que peut avoir le temps sur l'évolution de la DRC. Pour cela, nous avons réalisé des vieillissements long terme à différentes températures sous air ambiant dans des étuves ventilées. La Figure 65 représente donc l'évolution de la DRC en fonction du temps pour 3 températures (60, 80 et 100 °C) jusqu'à 1025 jours (2,8 ans) d'exposition sous air ambiant.

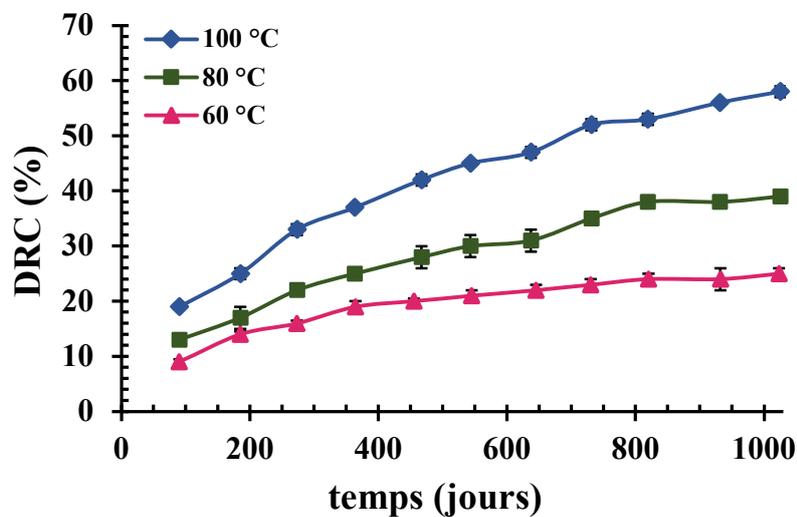


Figure 65- Evolution de la DRC en fonction du temps jusqu'à 1025 jours d'exposition sous air ambiant et 22 % de compression (à ▲ 60°C, ■ 80 °C et ◆ 100 °C) pour le lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm)

Nous constatons que la DRC continue à augmenter fortement à plus long terme. Il est possible que le nombre d'enchevêtrement augmente avec le rapprochement des chaînes pendantes et des extrémités de chaînes au cours du temps d'exposition. Ceci peut aussi montrer que l'équilibre des mécanismes n'a pas encore été atteint et que des réactions chimiques entre chaînes (réticulation, recombinaison et coupures de chaînes) continuent de se produire.

2.1.3. Courbe maitresse sous air à 30 °C

Nous passons maintenant à l'établissement de la courbe maitresse en se basant sur le principe d'équivalence temps-température. Mais avant cela, nous avons d'abord regroupé les isothermes de la Figure 64 et de la Figure 65 sur le même graphe en échelle logarithmique (voir Figure 66). Nous remarquons une continuité entre les courbes des vieillissements à court (70 °C et 100 °C)

et à long terme (60 °C et 100 °C), ce qui montre que les mêmes mécanismes se poursuivent au cours du temps d'exposition.

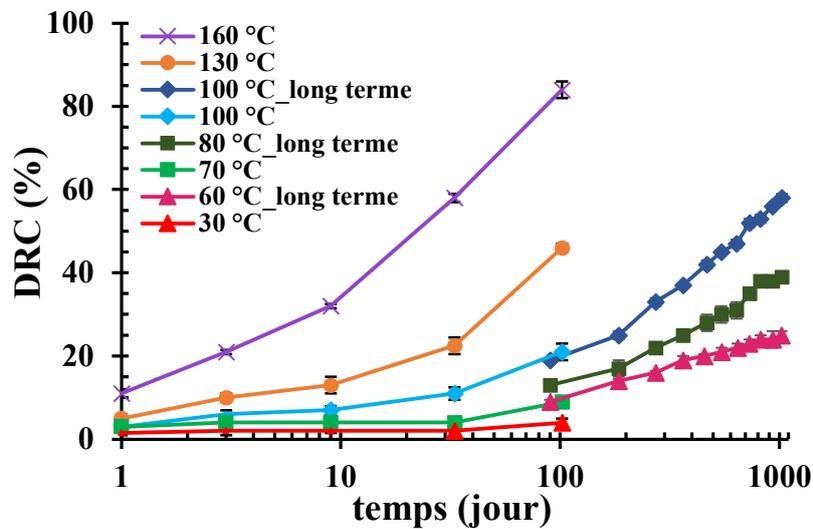


Figure 66- Regroupement des résultats des essais de DRC de la Figure 64 et la Figure 65 (résultats obtenus à court terme à \blacktriangle 30 °C, \blacksquare 70 °C, \blacklozenge 100 °C, \bullet 130 °C et \times 160 °C, et à long terme à \blacktriangle 60, \blacksquare 80 et \blacklozenge 100 °C)

Afin d'établir la courbe maitresse à 30 °C, nous faisons glisser les différentes isothermes de la Figure 66 par rapport à celle à 30 °C (température de référence), de sorte que le facteur de glissement suive une loi d'Arrhenius, comme représenté sur la Figure 67. Nous obtenons alors la courbe maitresse de DRC à 30 °C sous air ambiant, représentée sur la Figure 68, et une énergie d'activation de 61,6 kJ/mol pour le facteur de glissement. Grâce à cette courbe maitresse, il est possible d'estimer la DRC après 50 ans de mise en service sous air ambiant à 30 °C, qui est de l'ordre de 32 %. Si nous nous basons sur le critère conventionnel de déchéance utilisé dans l'industrie (DRC critique de 25 %), nous trouvons que la durée de vie des joints serait de 31 ans.

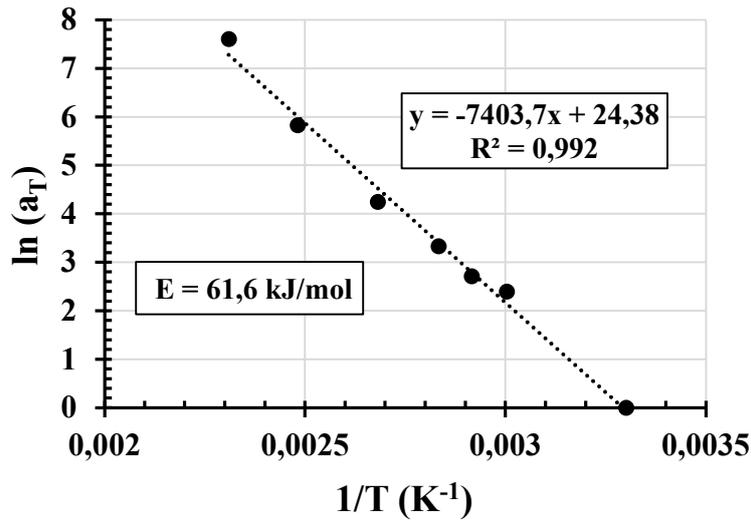


Figure 67- Droite d'Arrhenius du facteur de glissement ayant permis d'établir la courbe maitresse de la Figure 68

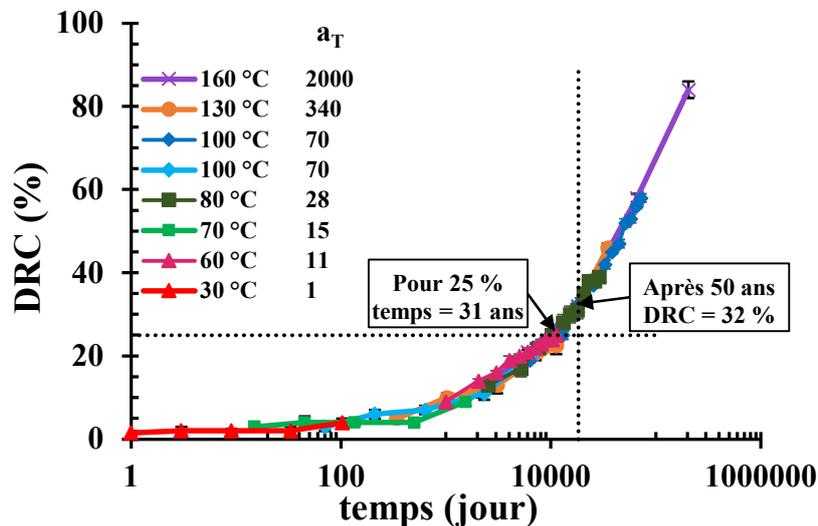


Figure 68- Courbe maitresse de DRC à 30 °C sous air ambiant et 22 % de compression (humidité < 50 % HR)

Nous constatons que l'énergie d'activation est du même ordre de grandeur que celle donnée par Patel et Skinner [23], pour des mousses RTV vieilles sous azote sous 25 % de compression, pour des températures comprises entre 120 °C et 175 °C ($E_a = 65 \pm 4 \text{ kJ/mol}$) (cf. Tableau 1). Rappelons que cette étude montrait l'existence de deux énergies d'activation attribuées à deux mécanismes de dégradation différents, selon que la température était supérieure ou inférieure à 120 °C. D'après ces auteurs, l'hydrolyse conduisait à des coupures de chaîne suivies de recombinaisons à basse température ($E_a = 24 \pm 5 \text{ kJ/mol}$) [52], [60], alors qu'une dépolymérisation avec libération de fragments cycliques engendrait un ramollissement de la mousse à haute température ($E_a = 65 \pm 4 \text{ kJ/mol}$) [60].

Intéressons-nous tout d'abord, à la valeur de l'énergie d'activation rapportée pour le mécanisme d'hydrolyse des silicones dans la littérature. Selon West [84], l'énergie d'activation liée à l'hydrolyse de la liaison Si-O est de 96 kJ/mol, qui est une valeur beaucoup plus élevée que celle rapportée par Patel ($E_a = 24 \pm 5$ kJ/mol). Cette grande différence d' E_a , soulève des interrogations sur l'attribution des mécanismes par Patel.

Cependant, si l'hydrolyse est suivie de recombinaisons, l' E_a globale va s'écrire :

$$E_a = E_{a \text{ hydrolyse}} - E_{a \text{ recombinaison}} \quad \text{Équation 33}$$

Ceci n'exclut donc pas que l' E_a peut diminuer pour se rapprocher de la valeur déterminée par Patel ou de celle que nous avons nous même déterminé.

Intéressons-nous maintenant à la valeur de l'énergie d'activation rapportée pour le mécanisme de dépolymérisation des silicones dans la littérature [75], quelques valeurs sont regroupées dans le Tableau 9.

Tableau 9- Compilation des énergies d'activation de dépolymérisation des silicones rapportées dans la littérature [75]

Référence article	Matériau		T (°C)	Conditions de dépolymérisation	Ea (kJ/mol)
Handbook des polymères [75]	PDMS avec des terminaisons	triméthylesiloxane Si-(CH ₃) ₃	420-480	Dépolymérisation thermique avec coupures aléatoires	176
			350-420	Dépolymérisation par oxydation thermique	126
	Hydroxyle Si-OH		>250	Décompression sous vide	35,6
			170-300	Dépolymérisation catalysée par présence de 0,01 % d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	58,6
			150-260	Relaxation de contraintes sous argon anhydre	95,4
			60-140	Dépolymérisation catalysée par 0,01 % d'hydroxyde de potassium (KOH)	21,4

On constate, tout d'abord, que l'énergie d'activation de la dépolymérisation des PDMS varie avec les conditions d'exposition (en particulier la température et le type de catalyseur) et la nature des terminaisons des chaînes de PDMS. Lorsque les températures sont élevées ($> 300\text{ °C}$), E_a est de l'ordre de 126 et 176 kJ/mol, tandis que pour des températures plus basses E_a peut être beaucoup plus faible ($< 100\text{ kJ/mol}$) selon le catalyseur utilisé. De plus, il a été rapporté par Rhein [49] que la dégradation des silicones à haute température est associée au réarrangement des ponts siloxanes (Si-O-Si) et au départ de produits volatils cycliques, et que les extrémités de chaînes peuvent jouer un rôle important dans cette dégradation. Une vitesse de dépolymérisation plus rapide est notamment observée lorsque les silicones sont terminés par des groupes hydroxyles (OH).

Si nous comparons les énergies d'activation du Tableau 9 et celle de l'étude de Patel et Skinner [23] ($E_a = 65 \pm 4\text{ kJ/mol}$), nous constatons qu'elles peuvent éventuellement converger dans le cas de PDMS terminés par des groupes hydroxyles vieillis entre 170 °C et 300 °C et dont la dépolymérisation est catalysée par NaOH ou H_2SO_4 .

Or, dans le cas du vieillissement sous air de nos joints, la température maximale atteinte est de 160 °C et notre silicone ne contient aucun groupement hydroxyle. Nous pouvons en conclure que le mécanisme responsable de l'évolution de la DRC de nos joints n'est certainement pas une dépolymérisation.

On peut alors s'interroger sur l'attribution de notre E_a , en lien avec les enchevêtrements des extrémités de chaînes et des chaînes pendantes sous contrainte mécanique, pouvant être accompagnés d'actes de réticulation, de recombinaison ou bien de coupures de chaînes.

2.1.4. Comparaison par rapport au vieillissement réel

Le but de ces expositions est de pouvoir reproduire le vieillissement réel afin de comprendre le comportement des joints en service. Nous avons donc superposé sur la courbe maitresse précédente, établie sous air ambiant à 30 °C , les mesures de DRC après vieillissement réel à température ambiante du Tableau 8. L'ensemble des résultats sont présentés sur la Figure 69.

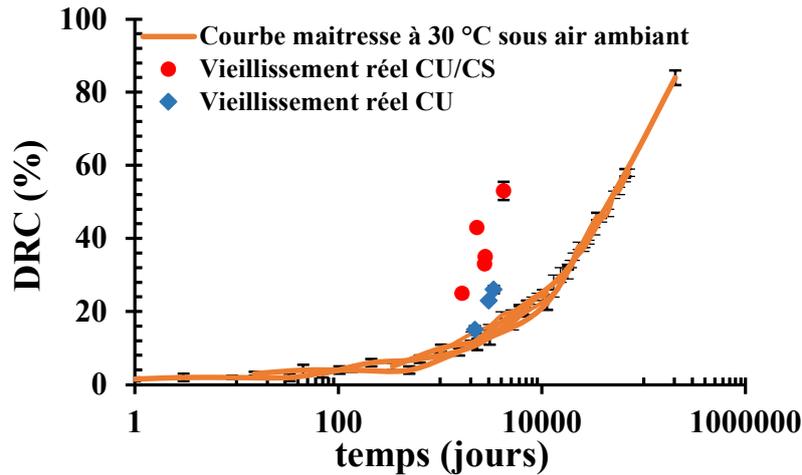


Figure 69- Superposition des mesures de DRC après vieillissement réel avec la courbe maitresse établie précédemment à 30 °C sous air ambiant et 22 % de compression (humidité < 50 % HR)

Nous constatons que seule la DRC du joint vieilli 6 ans CU se superpose avec la courbe maitresse sous air ambiant, tandis que les DRC des joints vieillis CU/CS se situent largement au-dessus de cette courbe maitresse. On peut donc en conclure que les vieillissements accélérés réalisés sous air ambiant (humidité < 50 % HR) ne sont pas représentatifs du vieillissement réel sur site industriel, mais peuvent constituer une limite inférieure de ce vieillissement avec une durée de vie (DRC critique de 25 %) d'environ 31 ans.

Quels sont donc les paramètres qui sont à l'origine d'une DRC plus élevée après vieillissement réel ? Pourrait-il s'agir d'une humidité plus élevée, d'un taux de compression supérieur, du contact avec le PP, ou bien du cisaillement pour le vieillissement réel CU/CS ?

Il est alors important d'analyser plus en détail l'influence des différents paramètres de vieillissement sur l'évolution de la DRC, aussi bien mécaniques (taux de compression et de cisaillement) qu'atmosphériques (oxygène et humidité), pour tenter d'expliquer les valeurs plus élevées observées après vieillissement réel sur site industriel.

2.1.5. Effet du taux de compression

Bien que le taux de compression appliqué lors de la mise en service des joints soit de 22 %, nous avons voulu vérifier la sensibilité de la DRC au taux de compression. Pour ce faire, nous avons fait varier ce dernier entre 15 % et 50 %.

La Figure 70 représente l'évolution de la DRC en fonction du taux de compression après 102 jours d'exposition à 130 °C sous air ambiant. Nous constatons deux niveaux distincts de

DRC, le premier entre 15 et 30 % de compression et le deuxième entre 40 et 50 % de compression. Ces résultats montrent donc l'existence d'un taux de compression critique de l'ordre de 30 - 40 % à 130 °C.

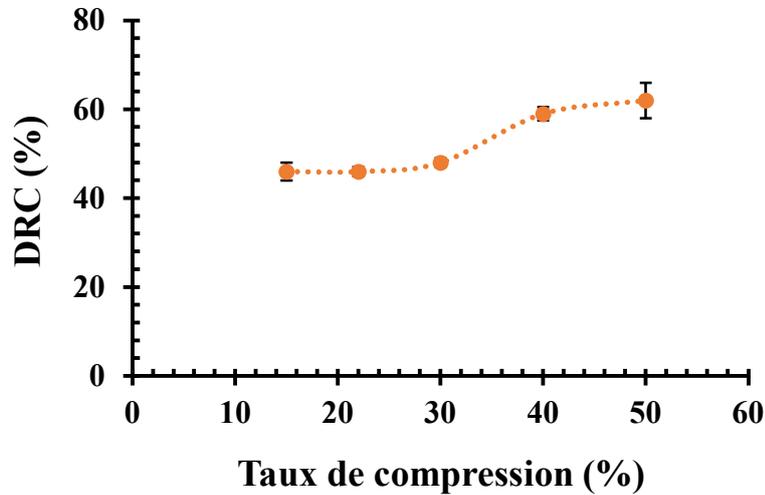


Figure 70- Evolution de la DRC en fonction du taux de compression après 102 jours de vieillissement à 130 °C sous air ambiant

En considérant que les autres mécanismes ne sont pas influencés par le taux de compression mais plutôt par les paramètres atmosphériques (principalement l'oxygène et l'humidité), nous pouvons imaginer qu'en augmentant le taux de compression, les chaînes pendantes et les extrémités de chaîne se rapprochent davantage entre elles, ce qui favorise leur enchevêtrement et donc l'augmentation de la DRC. Cette augmentation de DRC serait favorisée au-dessus de 30-40 % de taux de compression.

Si les joints se dilataient pendant leur vieillissement réel, ce qui ne devrait pas être le cas à température ambiante, le taux de compression maximal qu'ils pourraient subir (estimé par exagération à 160 °C) serait de l'ordre de 25 %, inférieur au taux critique 30-40 % déterminé sur la Figure 70. Nous pouvons donc conclure que le taux de compression appliqué n'est pas le paramètre à prendre en compte pour expliquer l'évolution de la DRC après vieillissement réel.

2.1.6. Effet du cisaillement

Afin de vérifier l'effet du cisaillement, nous avons réalisé des vieillissements sous air ambiant, sous compression couplée au cisaillement (CU/CS). Comme expliqué dans le § 2.2.1.2 du CHAPITRE 2, nous avons utilisé deux montages de DRC. Le premier montage permet de solliciter des segments de joint de 80 mm de long, tandis que le deuxième porte sur un joint

complet. Nous rappelons que des vieillissements ont également été effectués sous compression seule (CU) en utilisant les mêmes montages, afin de constituer des états de référence.

À la suite des vieillissements de 30 jours à 130 °C sous air ambiant menés à l'aide des deux montages, nous n'avons constaté aucun effet du cisaillement sur l'évolution de la DRC (Tableau 10). Le cisaillement n'est donc pas un paramètre clés dans l'évolution de la DRC, notamment dans le cas du vieillissement réel CU/CS.

On peut donc en conclure que la différence entre les deux vieillissements réels (CU/CS et CU) est probablement due aux conditions environnementales (taux d'humidité, température locale, contact avec d'autres matériaux, etc.).

Tableau 10- Récapitulatif des résultats de DRC après 30 jours à 130 °C sous air ambiant sous compression couplée au cisaillement (CU/CS) et sous compression seule (CU)

Type de sollicitation	Segment de joint	Joint complet	Joint complet
	2 mm de déplacement	10 ° de rotation	40 ° de rotation
CU	29 ± 1 %	25 ± 1 %	24 ± 2 %
CU/CS	30 ± 3 %	21 ± 3 %	24 ± 2 %

2.2. Effet de la température et de l'oxygène

Nous avons pu noter que les vieillissements accélérés sous air ambiant (sans contrôle d'humidité) ne sont pas tout à fait représentatifs du vieillissement réel et que, ni le cisaillement, ni le taux de compression, ne sont des paramètres influents. Afin de vérifier l'effet de l'oxygène sur la DRC, des vieillissements ont été réalisés en absence presque totale d'humidité (< 0,0015 % HR), sous atmosphère inerte (0 % d'O₂) et sous atmosphère oxygénée (21 % et 99,9 % d'O₂).

2.2 1. Effet de la température en absence presque totale d'humidité et d'oxygène

La Figure 71 représente l'évolution de la DRC en fonction de la température de vieillissement sous atmosphère inerte (N₂ et He) en absence presque totale d'humidité (< 0,0015 % HR). Nous remarquons que l'évolution de la DRC est équivalente quel que soit la nature du gaz inerte, et que celle-ci peut atteindre 38 ± 3 % après 30 jours de vieillissement à 130 °C.

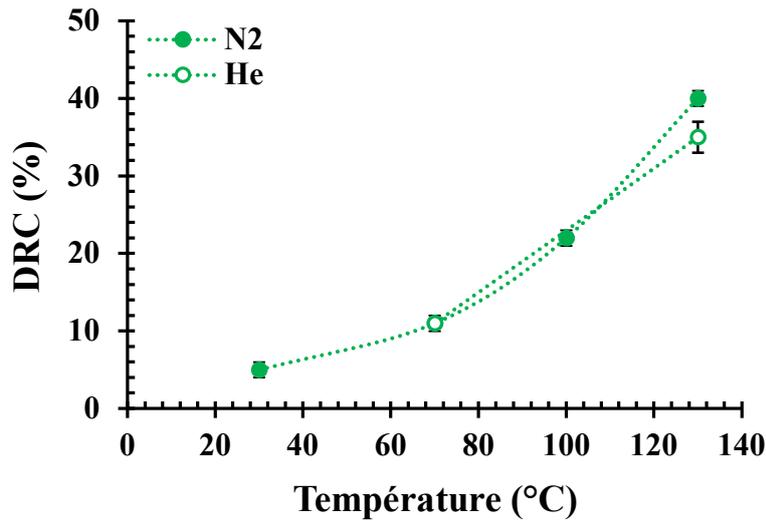


Figure 71- Evolution de la DRC en fonction de la température après 30 jours de vieillissement sous 22 % de compression en atmosphère inerte (● sous N₂ et ○ sous He)

Nous nous attendions à ce que les DRC soient relativement plus faibles sous atmosphère inerte (en absence presque totale d'humidité et d'oxygène). Mais, il semble que la DRC des joints est essentiellement due à leur compression et à la température, indépendamment de l'atmosphère du vieillissement. Ce sont donc uniquement des enchevêtrements des chaînes pendantes et des extrémités de chaînes, favorisés par l'évolution de la température, qui ont lieu durant ces vieillissements. Il reste cependant à comparer ces résultats avec ceux réalisés sous atmosphère oxygénée.

2.2 2. Vieillissement sous atmosphère oxygénée en absence presque totale d'humidité

La Figure 72 représente l'évolution de la DRC en fonction de la température de vieillissement sous atmosphère oxygénée (O₂ et air synthétique) en absence presque totale d'humidité (< 0,0015 % HR). De même que sous atmosphère inerte, l'évolution de la DRC est équivalente quel que soit le gaz du vieillissement et, donc, quel que soit le taux d'oxygène (21 % sous air synthétique ou 99,9 % sous O₂). La DRC semble atteindre 74 ± 2 % après 30 jours à 130 °C, qui est, une valeur beaucoup plus élevée que celle obtenue sous atmosphère inerte (38 %). Nous pouvons en déduire qu'à 130 °C l'oxydation du silicone démarre et augmente très fortement la valeur de DRC, sans qu'il soit détecté d'effet du % d'oxygène dont l'excès doit être atteint en dessous de 21 %.

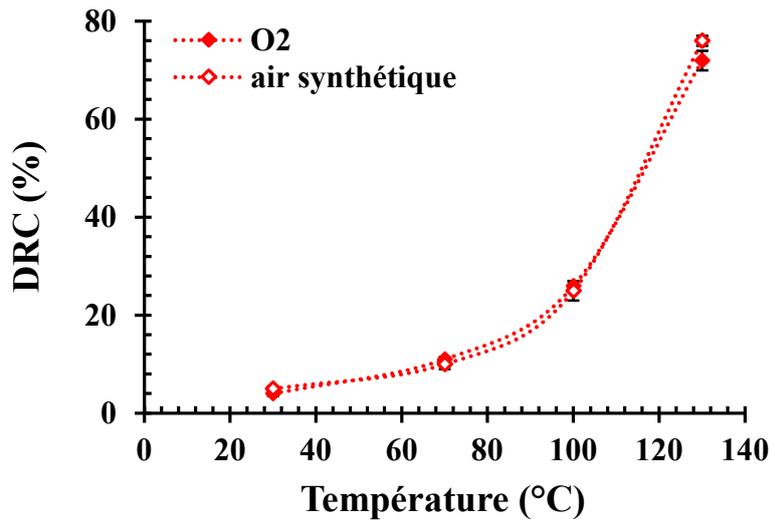


Figure 72- Evolution de la DRC en fonction de la température après 30 jours de vieillissement sous 22 % de compression en atmosphère oxygénée (♦ sous O₂ et ♦ sous air synthétique)

2.2 3. Comparaison entre les deux atmosphères

Les résultats des deux atmosphères inerte et oxygénée (moyenne des valeurs obtenues pour les deux % d'oxygène) sont représentés sur le même graphique (Figure 73).

Nous remarquons que, l'effet de l'oxygène se manifeste à partir de la température critique de 100 °C.

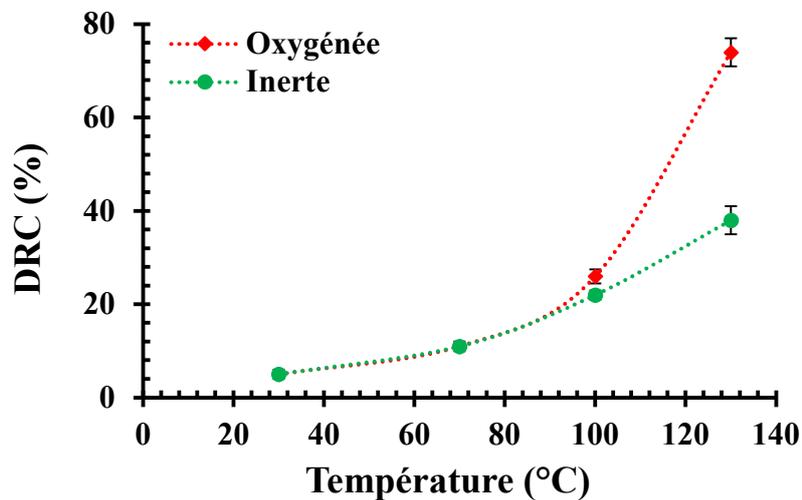


Figure 73- Evolution de la DRC en fonction de la température après 30 jours de vieillissement sous 22 % de compression (♦ oxygénée et ● inerte)

Nous rappelons que, dans la littérature, il a été mentionné que la stabilité oxydative des silicones dépend fortement des groupes fonctionnels [46] et de la température [47]. De plus, Wu et al. [85] ont montré que la thermo-oxydation des silicones, accompagnée d'une réticulation, peut

se produire en augmentant le temps et la température d'exposition. En outre, les travaux de Patel et al. [12], réalisés sur des mousses en silicone RTV, n'ont montré aucun effet de l'atmosphère (air et He) sur l'évolution de la relaxation de contrainte pour des températures allant jusqu'à 175 °C.

Il est donc possible que le même mécanisme, enchevêtrements des chaînes pendantes et des extrémités de chaîne, se produise à basse température (< 100 °C) quelle que soit l'atmosphère, dû essentiellement à la compression et à l'effet thermique. A partir de 100 °C, l'atmosphère oxygénée pourrait engendrer une réticulation oxydante au niveau des chaînes pendantes et des extrémités de chaînes qui ont été rapprochées par compression, ou des coupures des chaînes élastiquement actives, conduisant à une augmentation de la DRC (comme illustré sur la Figure 63).

Afin de confirmer cette hypothèse d'oxydation, des analyses IRTF en ATR ont été réalisées en surface des joints (cf. CHAPITRE 4) pour tenter de détecter d'éventuels produits d'oxydation (hydroxyles et carbonyles). Des essais de gonflement à l'équilibre et de dureté ont également été menés pour mettre en évidence d'éventuelles réticulation ou coupures de chaîne.

2.3. Vieillissements sous atmosphère humide

Etant donné que les joints sont mis en service sous air ambiant dont l'humidité et la température varient selon les saisons, il est apparu pertinent de réaliser également des vieillissements accélérés sous humidité contrôlée, afin de déterminer l'effet direct de celle-ci sur l'évolution de la DRC.

2.3.1. Effet du taux d'humidité à 70 °C

La Figure 74 représente l'évolution de la DRC en fonction du taux d'humidité, après un vieillissement de 30 jours à 70 °C sous 22 % de compression. La valeur de DRC obtenue après 30 jours à 70 °C sous N₂ a été rajoutée comme état de référence à ≈ 0 % HR. Nous présentons également sur le même graphe la DRC obtenue après 30 jours à 70 °C sous air ambiant (humidité non contrôlée, mais estimée à ≈ 4,8 % HR).

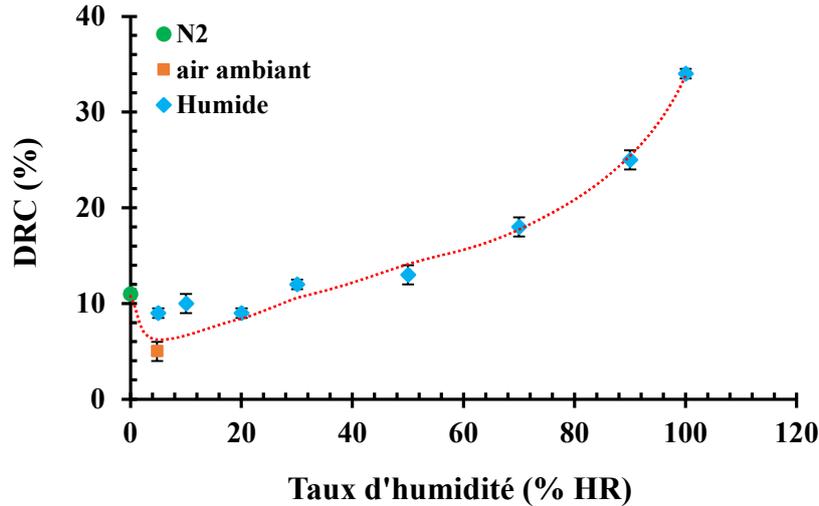
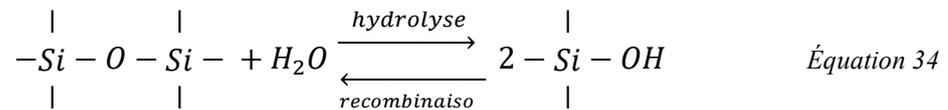


Figure 74- Evolution de la DRC en fonction du taux d'humidité après 30 jours de vieillissement à 70 °C sous 22 % de compression

Nous constatons que la DRC diminue légèrement pour les faibles taux d'humidité (≤ 20 % HR). Puis, elle augmente pour atteindre la même valeur sous 30 % HR que sous 0 % HR. Enfin, elle commence à fortement augmenter à partir de 50 % HR pour atteindre un maximum lors d'une immersion dans l'eau déminéralisée (DRC de 34 %).

Nous pouvons faire l'hypothèse qu'en présence d'humidité, une hydrolyse se produit suivie de recombinaisons (par condensation des extrémités de chaîne formées) selon l'Équation 34.



Il est possible qu'à faible taux d'humidité, les coupures de chaîne dues à l'hydrolyse prédominent largement sur le phénomène de recombinaison car les extrémités de chaîne ne sont pas assez nombreuses pour pouvoir recombiner par condensation, ce qui induit une diminution de la DRC. Mais, la vitesse de recombinaison va progressivement augmenter avec le taux d'humidité (extrémités de chaîne de plus en plus nombreuses). Ainsi, un équilibre de DRC est observé entre ces deux mécanismes (coupures et recombinaisons) sous 30 % HR permettant de retrouver la DRC observée en absence presque totale d'humidité (sous N₂ par exemple). A 30 % HR, les vitesses d'hydrolyse (Équation 35) et de recombinaison (Équation 36) sont donc égales :

$$V_{hydrolyse} = k_h [Si - O - Si][H_2O] \quad \text{Équation 35}$$

$$V_{Recombinaison} = k_r [Si - OH]^2 \quad \text{Équation 36}$$

Avec :

k_h : constante de vitesse apparente d'hydrolyse

k_r : constante de vitesse apparente de recombinaison

$[H_2O]$: concentration de l'eau (mol/l)

$[Si-O-Si]$: concentration du siloxane (mol/l)

$[Si-OH]$: concentration du silanol (mol/l)

Au fur et à mesure que le taux d'humidité continu à augmenter, la vitesse de recombinaison devient supérieure à celle de l'hydrolyse entraînant une augmentation de la DRC. Nous pouvons donc considérer un taux d'humidité critique de 30 % HR, au-dessus duquel l'évolution de la DRC devient significative.

Nous rappelons que Stein et Rutzman [52] ont mis en évidence des coupures de chaîne en présence d'eau au niveau des liaisons siloxanes, et que ce phénomène d'hydrolyse pouvait être accéléré par un catalyseur d'étain. D'après Yang [62], ces mécanismes engendreraient une diminution de la densité de réticulation et le ramollissement du matériau. De même, les travaux de Patel et al. [53] et ceux de Labouriau et al. [24] ont montré que l'humidité pouvait avoir un effet sur l'évolution de la DRC et de la relaxation de contrainte. Zeldin [61] explique que la présence d'humidité induit une hydrolyse et Labouriau et al. [24] montrent que cette hydrolyse est suivie de recombinaisons, conduisant finalement à un raccourcissement des masses molaires des chaînes élastiquement actives (situées entre 2 nœuds de réticulation).

Afin de détecter d'éventuelles variations de densité de réticulation, des essais de gonflement à l'équilibre et de microdureté ont été réalisés à l'issue de ces vieillissements (cf. CHAPITRE 4).

2.3.2. Effet de la température sous 50 % HR

Nous avons cherché à évaluer l'effet combiné de la température et de l'humidité sur la DRC, en fixant le taux d'humidité à 50 % HR (au-dessus du taux d'humidité critique préalablement déterminé qui est de 30 % HR) et en faisant varier la température entre 30 °C et 95 °C. La DRC a été mesurée après 11, 31 et 108 jours de vieillissement sous 22 % de compression sous air sous 50 % HR.

Nous constatons que la DRC évolue en fonction du temps et de la température, comme représenté sur la Figure 75. La température accélère fortement l'augmentation de la DRC, attestant que l'hydrolyse et les recombinaisons sont thermo-activées.

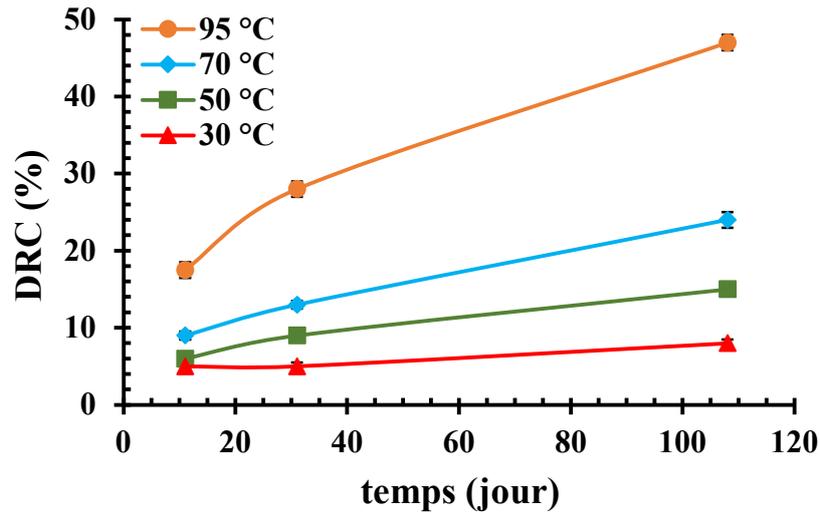


Figure 75- Evolution de la DRC en fonction du temps jusqu'à 108 jours d'exposition sous air sous 50 % HR et 22 % de compression (à ▲ 30 °C, ■ 50 °C, ◆ 70 °C et ● 95 °C)

2.3.3. Vieillessement humide à long terme sous 50 % HR à 70 °C

Un vieillissement à plus long terme (620 jours) a été mené à 70 °C sous air sous 50 % HR et 22 % de compression. Les mesures de DRC ont été réalisées après 11 jours, 1 mois, puis tous les 90 jours. La Figure 76 montre que la DRC augmente avec le temps atteignant 56 % après 620 jours.

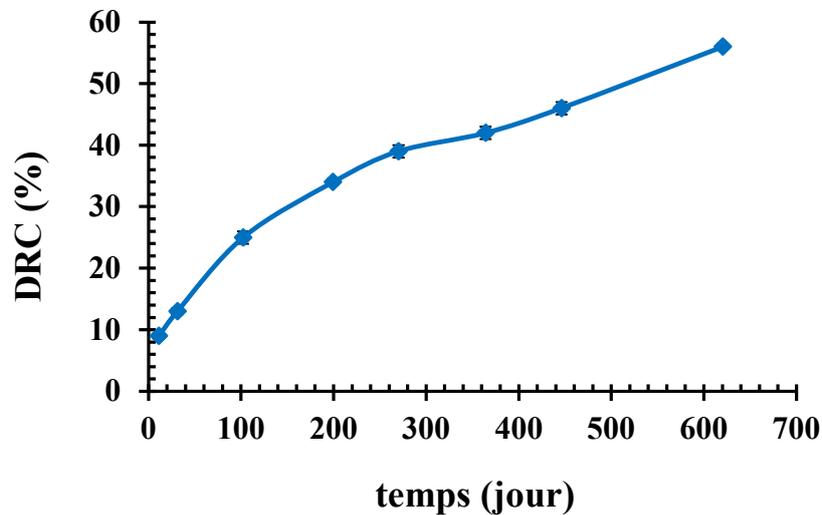


Figure 76- Evolution de la DRC en fonction du temps jusqu'à 620 jours d'exposition sous air sous 50 % HR et 22 % de compression à 70 °C

Comme pour les vieillissements sous air ambiant (sans contrôle d'humidité), nous souhaitons estimer la durée de vie des joints à 30 °C sous air sous 50 % HR en étudiant l'effet de l'humidité sur le vieillissement des silicones.

Afin d'établir la courbe maitresse à 30 °C sous air sous 50 % HR, nous avons d'abord regroupé les isothermes de la Figure 75 et de la Figure 76 sur le même graphe en échelle logarithmique (voir Figure 77).

Nous constatons une bonne continuité entre les courbes des vieillissements à court et à long termes à 70 °C, ce qui confirme que les mêmes mécanismes de vieillissement se poursuivent au cours du temps d'exposition.

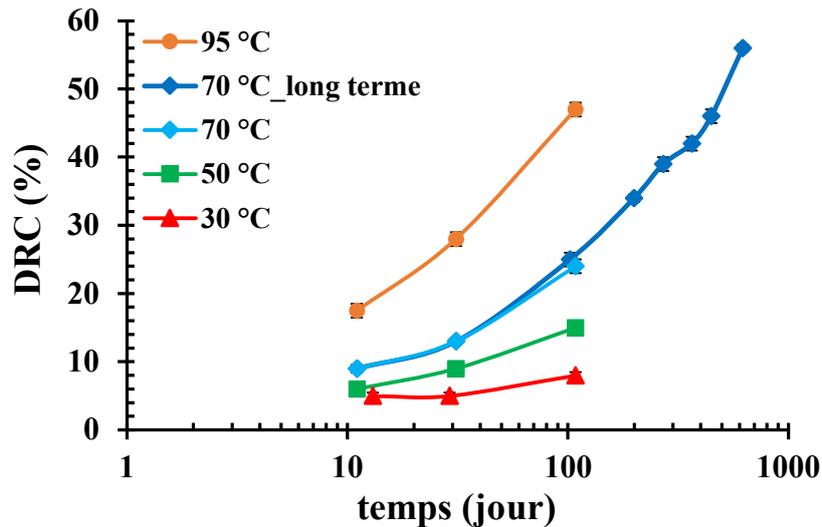


Figure 77- Regroupement des résultats des essais de DRC de la Figure 75 et de la Figure 76 (résultats à court terme à ▲ 30 °C, ■ 50 °C, ◆ 70 °C et ● 95 °C et à long terme à ◆ 70 °C)

2.3.4. Courbe maitresse sous 50 % HR à 30 °C

En se basant sur le principe d'équivalence temps-température, nous faisons glisser les différentes isothermes de la Figure 77, de sorte que le facteur de glissement suive une loi d'Arrhenius, comme représenté sur la Figure 78 dont l'énergie d'activation est de 59,3 kJ/mol. Ceci nous permet d'établir la courbe maitresse de DRC à 30 °C sous air sous 50 % HR, représentée sur la Figure 79.

Si nous retenons le critère conventionnel de déchéance utilisé dans l'industrie (DRC de 25 %), nous constatons que la durée de vie des joints serait seulement de 4,5 ans, bien plus faible que celle déterminée précédemment sous air ambiant (sans contrôle d'humidité) (31 ans). Nous pouvons constater que l'effet de l'humidité de 50 % HR est déterminant sur l'évolution de la DRC. On peut donc en conclure que l'effet de l'oxygène est secondaire, presque négligeable par rapport à celui de l'humidité.

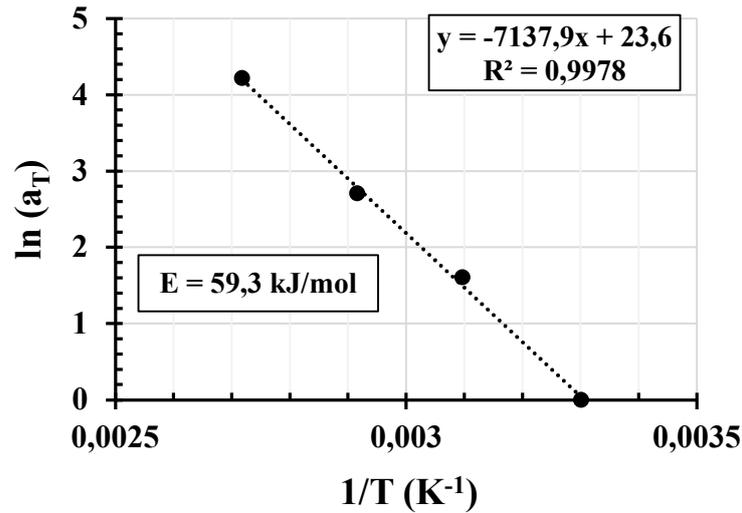


Figure 78- Droite d'Arrhenius du facteur de glissement ayant permis d'établir la courbe maitresse de la Figure 79

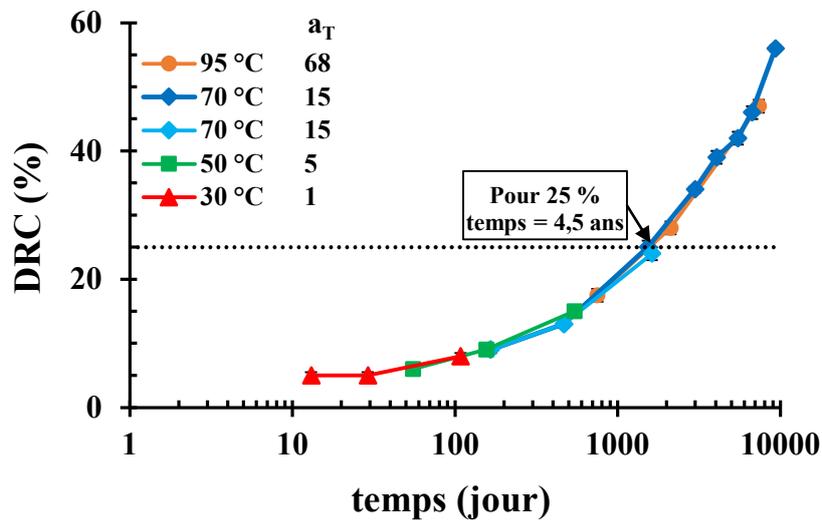


Figure 79- Courbe maitresse de DRC à 30 °C sous air sous 50 % HR et 22 % de compression

2.3.5. Comparaison par rapport au vieillissement réel

Comme précédemment, nous comparons les mesures de DRC des joints en service avec la nouvelle courbe maitresse établie à 30 °C sous air sous 50 % HR. L'ensemble des résultats est présenté sur la Figure 80.

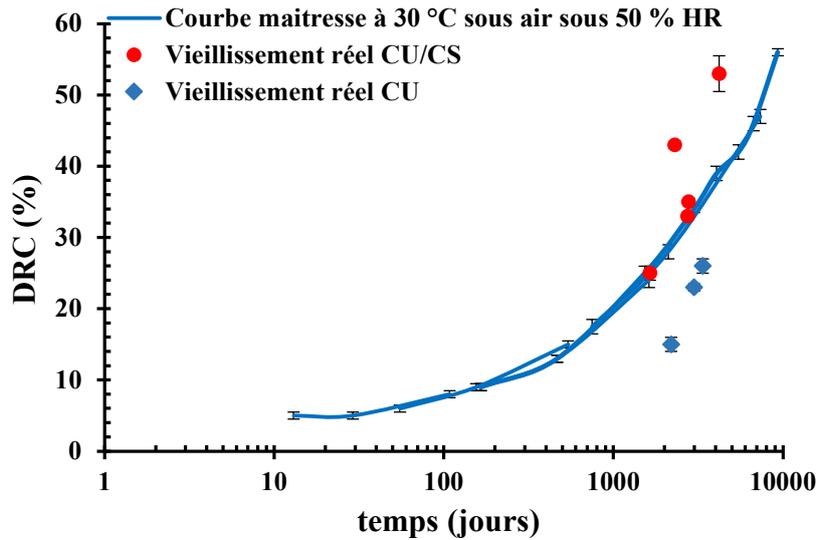


Figure 80- Superposition des mesures de DRC après vieillissement réel avec la courbe maitresse établie précédemment à 30 °C sous air sous 50 % HR et 22 % de compression

Nous constatons que les points du vieillissement réel CU se situent en dessous de la courbe maitresse, mais que quelques points du vieillissement réel CU/CS se superposent avec cette dernière. Nous pouvons en déduire que les vieillissements sous 50 % HR sont plus représentatifs du vieillissement réel CU/CS. L'humidité joue ainsi un rôle clé dans l'évolution de la DRC. Il est donc fortement possible que le taux d'humidité des deux vieillissements réels (CU et CU/CS) soit différent.

2.4. Bilan : comparaison entre les différentes atmosphères

En comparant les premiers résultats de DRC après 30 jours de vieillissement sous différentes atmosphères et températures, représentés sur la Figure 81, nous constatons que pour des températures inférieures à 100 °C, l'effet de l'humidité est majeur comparé à celui de l'oxygène. La courbe sous air sous 50 % HR se situe au-dessus des autres courbes, sous atmosphères inerte et oxygénée en absence presque totale d'humidité (< 0,0015 % HR), et sous air ambiant (< 50 % HR). Par ailleurs, l'effet de l'oxygène se manifeste à haute température (au-dessus de 100 °C).

En se basant sur les différentes hypothèses émises au cours de ce chapitre, nous pouvons conclure que le vieillissement sous atmosphère inerte, en absence presque totale d'humidité, constitue un état de référence où se produisent uniquement des enchevêtrements sous les effets de la compression et de la température. Le même mécanisme se produit accompagné de

processus chimiques (réticulation, recombinaisons et coupures de chaîne) selon les conditions atmosphériques.

En dessous de 100 °C, sous atmosphère oxygénée et en absence presque totale d'humidité, on retrouve le même comportement que sous atmosphère inerte où se produisent uniquement des enchevêtrements. Ensuite, sous air en présence d'humidité, nous rencontrons deux cas de figure : lorsque le taux d'humidité est inférieur à 30 % HR, une hydrolyse se produit engendrant des coupures de chaîne prédominantes et faisant diminuer la DRC. Lorsqu'il est supérieur à 30 % HR, l'hydrolyse est suivie de recombinaisons qui deviennent à leurs tours prédominantes et engendrent l'augmentation de la DRC.

Au-dessus de 100 °C, sous atmosphère oxygénée et en absence presque totale d'humidité, les enchevêtrements sont accompagnés d'une oxydation engendrant probablement une réticulation prédominante. On notera que l'oxydation s'accélère fortement à 130 °C, faisant fortement augmenter la DRC. En présence d'humidité (< 50 % HR), le mécanisme d'hydrolyse décrit auparavant se produit également, ce qui détruit partiellement le réseau d'enchevêtrements et freine l'augmentation de la DRC. La compétition entre ces différents mécanismes rend leur compréhension particulièrement compliquée surtout à 130 °C. On retiendra de cette partie qu'il semblerait que les coupures de chaînes conduisent plutôt à une diminution qu'à une augmentation de la DRC.

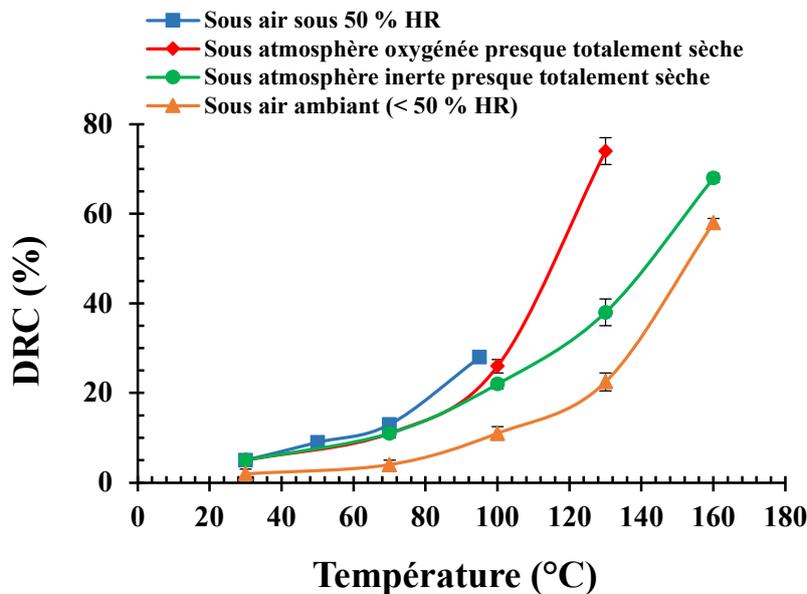


Figure 81- Evolution de la DRC en fonction de la température après 30 jours d'exposition sous différentes atmosphères et 22 % de compression

2.5. Vieillessement sous air ambiant au contact du PP

D'après les résultats précédents, les vieillissements sous air ambiant (sans contrôle d'humidité) peuvent constituer une limite inférieure du vieillissement réel CU, alors que les vieillissements sous air sous 50 % HR sont plus représentatifs du vieillissement réel CU/CS. Nous avons également vérifié que, le taux de compression et le cisaillement ne sont pas des paramètres qui peuvent être à l'origine de la différence entre les vieillissements réels CU et CU/CS.

Etant donné la présence de PP lors du vieillissement réel CU/CS, nous avons souhaité étudier les vieillissements au contact d'une plaque en polypropylène. Nous avons donc réalisé des vieillissements accélérés au contact du PP sous air ambiant (< 50 % HR) et sous air sous 50 % HR, dont les résultats sont présentés ci-dessous. Des vieillissements de 30 jours à 70 °C ont également été réalisés au contact du PP sous atmosphère inerte (He et N₂) et oxygénée (O₂ et air synthétique) en absence quasi-totale de l'humidité, qui n'ont montré aucun effet du PP sur l'évolution de la DRC. Un vieillissement de 30 jours à 130 °C sous air ambiant a également été mené au contact de deux plaques en PP. Mais, celui-ci n'a montré aucune évolution supplémentaire de la DRC dû à un contact intégral avec le PP.

2.5.1. Essai à court terme sous air ambiant

La Figure 82 représente les isothermes de DRC sous 22 % de compression, obtenues au contact du PP sous air ambiant entre 30 et 130 °C en étuve ventilée. Comme les vieillissements précédents la DRC évolue en fonction du temps et de la température.

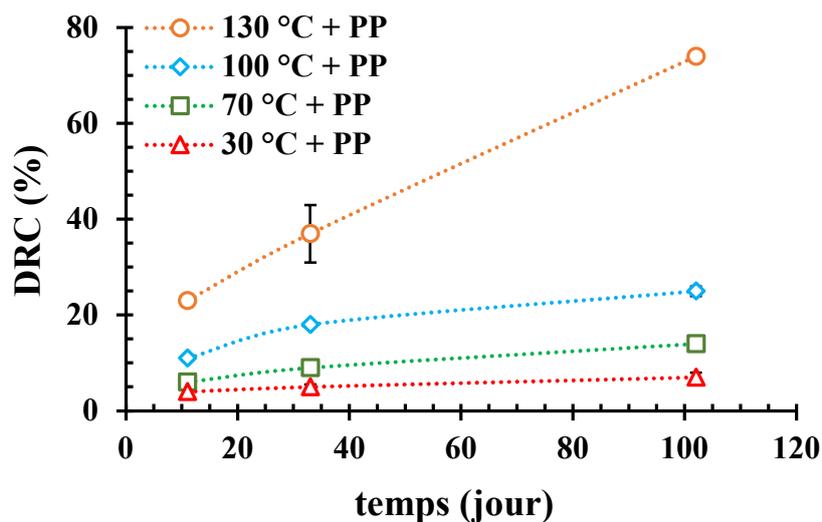


Figure 82- Evolution de la DRC en fonction du temps jusqu'à 102 jours d'exposition au contact du PP sous air ambiant et 22 % de compression (à Δ 30 °C, \square 70 °C, \diamond 100 °C et \circ 130 °C)

Ces résultats sont comparés à ceux obtenus sous air ambiant dans les mêmes conditions, mais en absence de PP sur la Figure 83. Nous constatons que les vieillissements au contact du PP

engendrent des DRC plus élevées que celles en absence de PP, et que cette évolution s'accélère avec le temps et la température d'exposition.

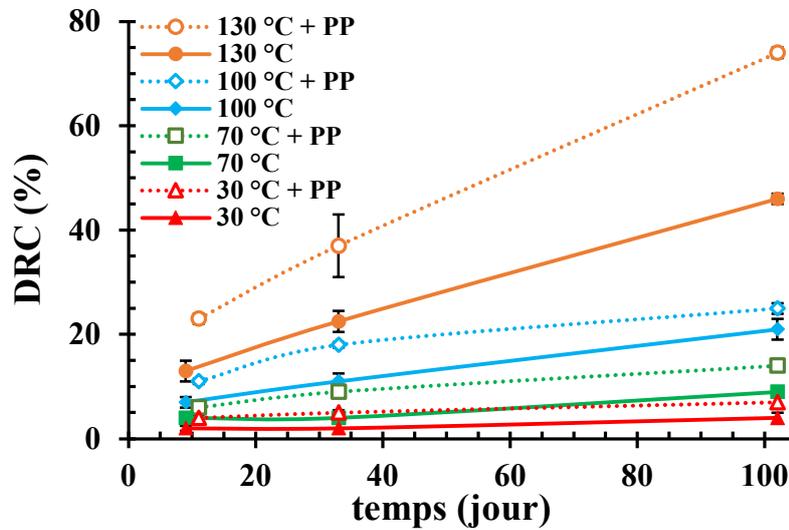


Figure 83- Evolution de la DRC en fonction du temps au contact ou en absence de PP sous air ambiant et 22 % de compression entre 30 et 130 °C

En reprenant les hypothèses précédentes, pour expliquer l'effet déterminant de l'humidité, nous pouvons émettre le scénario suivant. Nous savons que le PP est un matériau apolaire qui absorbe peu d'humidité (< 0,05 % [86]). On s'attend donc à ce que ce matériau joue le rôle de barrière à l'humidité quand il se retrouve au contact des joints, et ceci plus la température est haute car, dans ce cas, le PP va mieux se déformer pour établir un contact plus intime avec les joints et donc mieux les confiner.

La réduction de l'humidité à des valeurs inférieures à 5 % HR (voir Figure 74) peut en effet expliquer de plus fortes valeurs de DRC au contact du PP.

2.5.2. Essai à plus long terme sous air ambiant

Comme pour les vieillissements sous air ambiant en absence de PP, nous avons réalisé des vieillissements à plus long terme au contact du PP. La Figure 84 représente l'évolution de la DRC jusqu'à 570 jours pour les 3 températures (60, 80 et 100 °C).

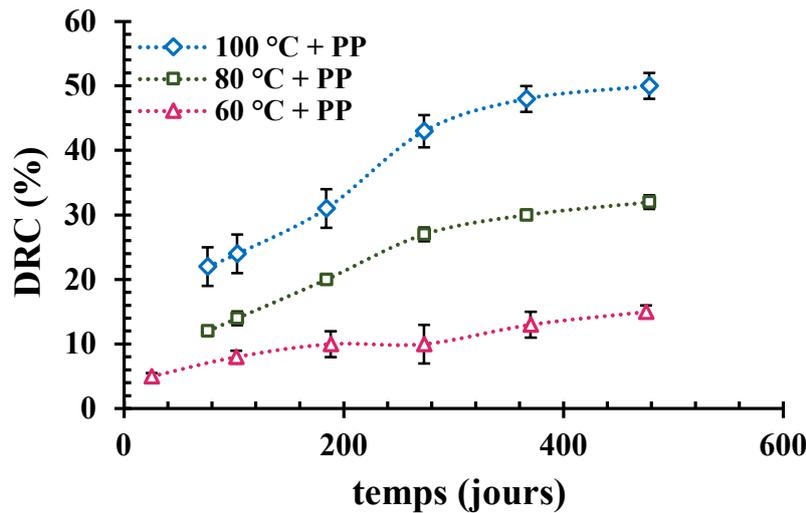


Figure 84- Evolution de la DRC en fonction du temps jusqu'à 570 jours d'exposition au contact du PP sous air ambiant et 22 % de compression (à Δ 60, \square 80 et \diamond 100 °C)

En regroupant les isothermes de la Figure 82 et de la Figure 84 sur le même graphe, nous remarquons une continuité entre les courbes à 30 et 60 °C, 70 et 80 °C, ainsi que pour les deux courbes à 100 °C (Figure 85). Il est possible qu'il y ait eu une légère sous-estimation des valeurs de DRC pour les joints vieillissés à long terme à 60 et 80 °C.

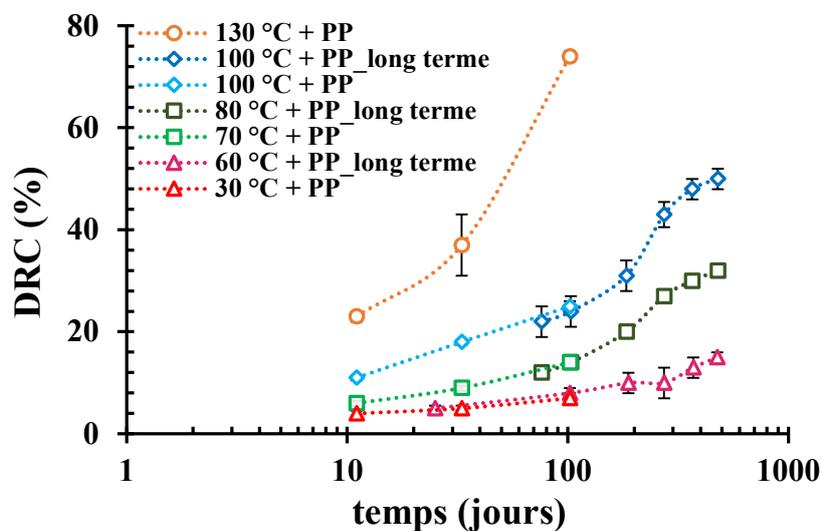


Figure 85- Evolution de la DRC en fonction du temps au contact du PP sous air ambiant et 22 % de compression (résultats à court terme à Δ 30 °C, \square 70 °C, \diamond 100 °C et \circ 130 °C et à long terme à Δ 60, \square 80 et \diamond 100 °C)

2.5.3. Courbe maitresse au contact du PP sous air ambiant à 30 °C

Comme pour l'établissement des courbes maitresses précédentes, nous faisons glisser les différentes isothermes de la Figure 85 par rapport à celle à 30 °C, de sorte que le facteur de glissement suive une loi d'Arrhenius, comme représenté sur la Figure 86. Nous obtenons alors

la courbe maitresse de DRC à 30 °C, sous air ambiant au contact du PP, représentée sur la Figure 87.

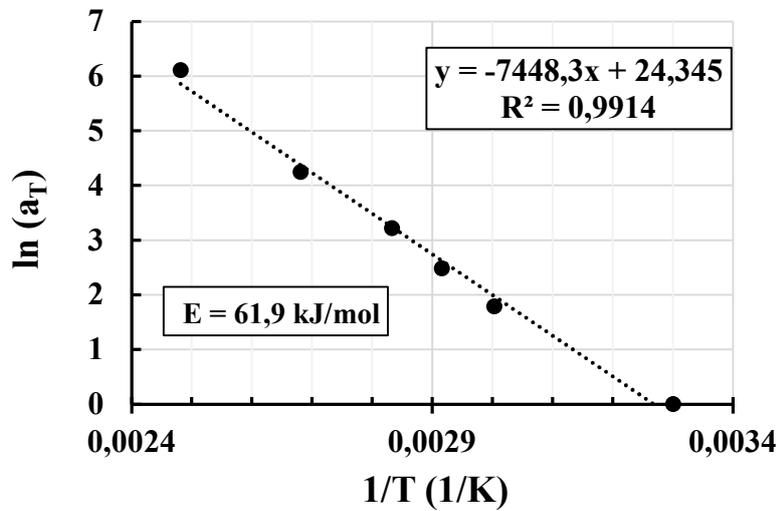


Figure 86- Droite d'Arrhenius du facteur de glissement ayant permis d'établir la courbe maitresse de la Figure 87

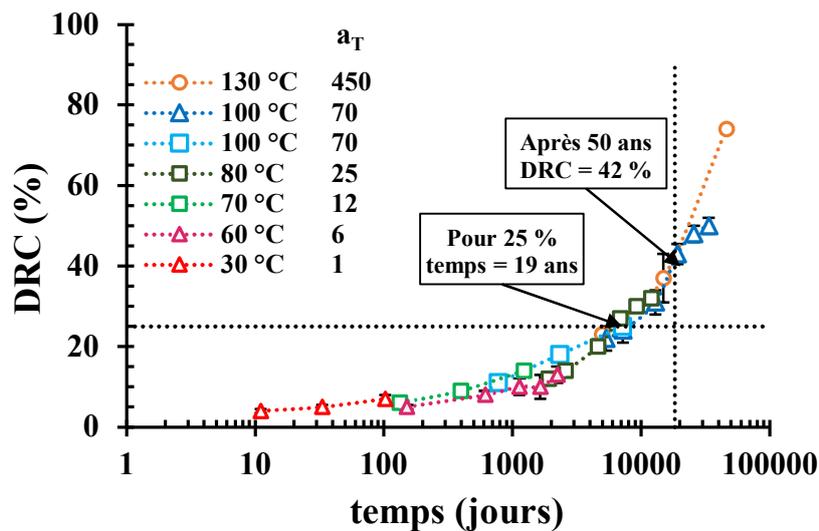


Figure 87- Courbe maitresse de DRC à 30 °C sous air ambiant au contact du PP et sous 22 % de compression

En comparant sur la Figure 88 le facteur de glissement de la Figure 86 et celui obtenu précédemment en absence de PP sur la Figure 67, nous constatons que les deux droites ont presque la même pente avec donc des énergies d'activation du même ordre de grandeur (62 kJ/mol). Néanmoins, la courbe maitresse établie au contact du PP à 30 °C montre que la DRC peut atteindre 42 % après 50 ans en service, soit 10 % de plus comparée au vieillissement en absence de PP. De plus, la DRC peut atteindre 25 % après 19 ans en service au contact du PP, au lieu de 31 ans en absence de PP, ce qui montre que l'effet de confinement par le PP fait légèrement augmenter la DRC même à 30 °C.

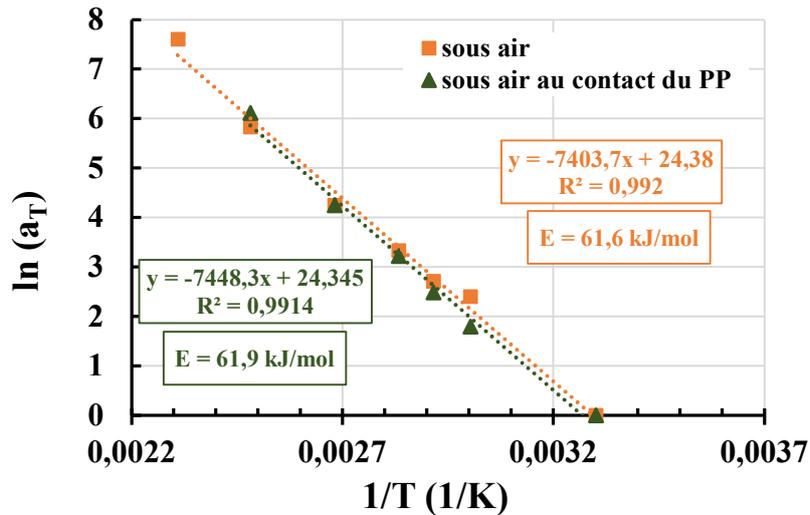


Figure 88- Comparaison des droites d'Arrhenius des facteurs de glissement ayant permis d'établir les courbes maitresses de la Figure 87 et la Figure 68 sous air ambiant au contact et en absence de PP respectivement

2.5.4. Comparaison par rapport au vieillissement réel

La Figure 89 représente la superposition des deux courbes maitresses obtenues sous air ambiant au contact ou en absence de PP, ainsi que les résultats du vieillissement réel. Nous constatons, en tenant compte des incertitudes de mesures, que les deux courbes maitresses se superposent parfaitement jusqu'à environ 500 jours, puis s'écartent aux temps plus longs, c'est-à-dire pour les hautes températures (à partir de 100 °C). Cependant, malgré le fait que les DRC soient un peu plus élevées au contact du PP, cela ne converge pas totalement vers le vieillissement CU/CS pourtant conduit en présence de PP.

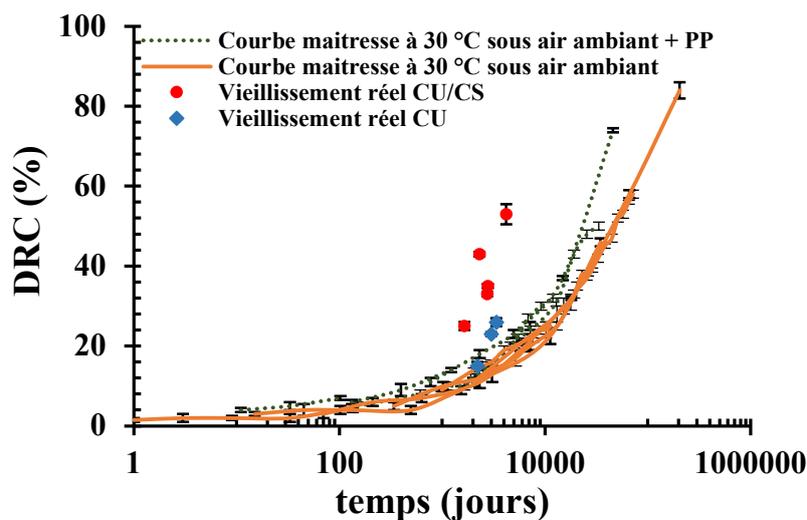


Figure 89- Superposition des mesures de DRC après vieillissement réel avec les courbes maitresses établies précédemment à 30 °C sous air ambiant et 22 % de compression (— en absence de PP, ... au contact du PP)

2.5.5. Vieillissement sous air sous 50 % HR

Comme les vieillissements sous air sous 50 % HR semblaient se rapprocher davantage du vieillissement réel CU/CS, nous avons réalisé des vieillissements sous air sous 50 % HR au contact du PP. La Figure 90 montre l'évolution de la DRC mesurée dans le cadre de ces vieillissements en fonction du temps entre 30 et 95 °C. Comme pour les vieillissements précédents, l'évolution de la DRC est thermo-activée.

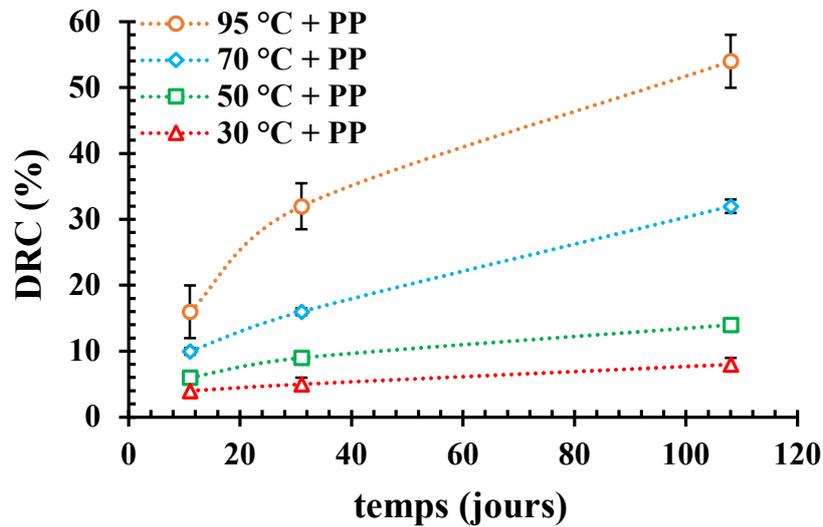


Figure 90- Evolution de la DRC en fonction du temps jusqu'à 108 jours d'exposition au contact du PP sous air sous 50 % HR et 22 % de compression (à Δ 30 °C, \square 50 °C, \diamond 70 °C et \circ 95 °C)

En comparant les DRC obtenues sous air sous 50 % HR au contact et en absence de PP sur la Figure 91, nous constatons que le PP peut éventuellement faire augmenter la DRC uniquement à 70 °C. Aux autres températures, les courbes au contact et en absence de PP se superposent (à 30 °C et 50 °C) ou montrent un écart très faible, de l'ordre de l'incertitude de mesure (à 95 °C). On peut donc considérer qu'il n'y a aucun effet mesurable de confinement par le PP sous air sous 50 % HR.

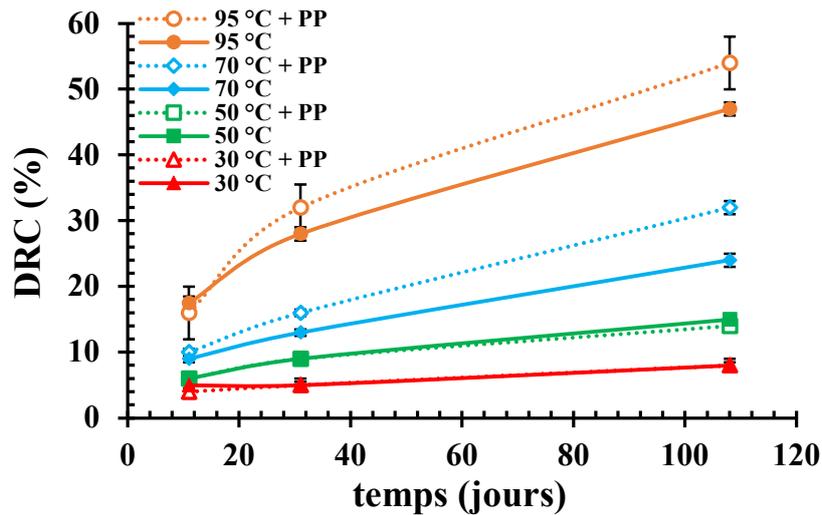


Figure 91- Evolution de la DRC en fonction du temps au contact ou en absence de PP sous air sous 50 % HR et 22 % de compression

2.5.6. Courbe maitresse au contact du PP sous air sous 50 % HR à 30 °C

En se basant sur le principe d'équivalence temps-température, nous faisons glisser les isothermes de la Figure 90 représentée en échelle logarithmique par rapport à celle à 30 °C, afin d'établir la courbe maitresse représentée sur la Figure 92. Comme pour l'établissement des courbes maitresses précédentes, nous nous assurons que le facteur de glissement suit bien une loi d'Arrhenius, comme représenté sur la Figure 93. Nous trouvons une énergie d'activation de 59,5 kJ/mol, semblable à celle déterminée sous air sous 50 % HR en absence de PP (voir Figure 94). Nous pouvons également constater que la DRC atteint 25 % après 3,5 ans, soit 1 an plus tôt que lors d'un vieillissement sous air sous 50 % HR en absence de PP. Cette différence peut être due à l'estimation approximative de la courbe.

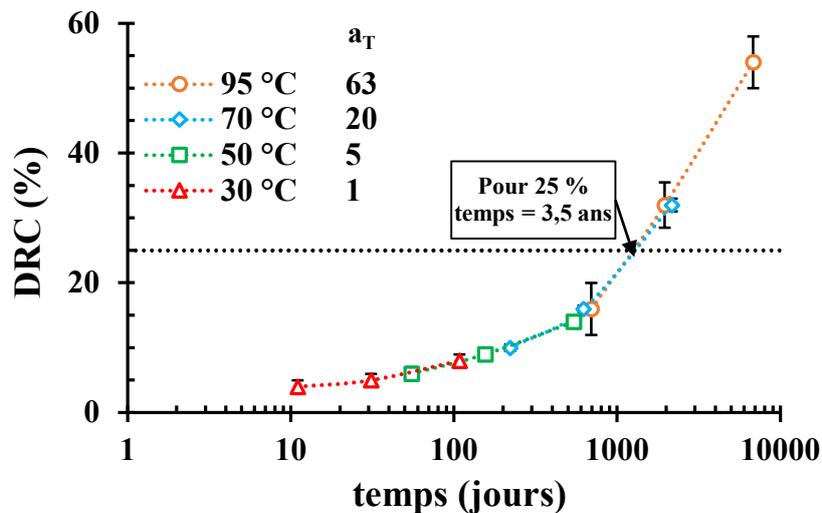


Figure 92- Courbe maitresse de DRC à 30 °C sous air sous 50 % HR au contact du PP et sous 22 % de compression

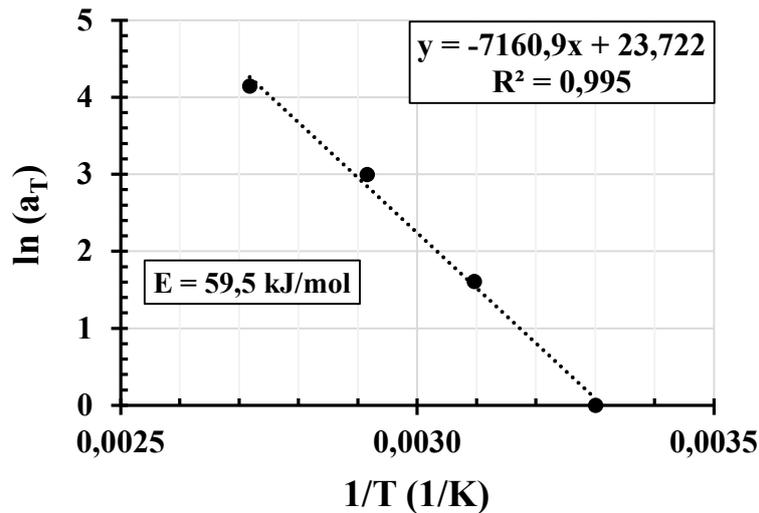


Figure 93- Droite d'Arrhenius du facteur de glissement ayant permis d'établir la courbe maitresse de la Figure 92

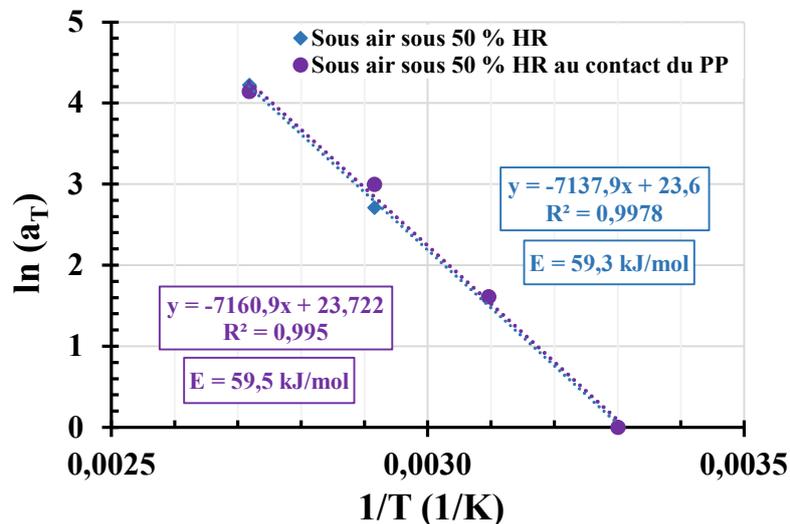


Figure 94- Comparaison des droites d'Arrhenius des facteurs de glissement ayant permis d'établir les courbes maitresses de la Figure 92 et la Figure 79 sous air sous 50 % HR au contact et en absence de PP respectivement

2.5.7. Comparaison par rapport au vieillissement réel

Si nous représentons sur le même graphe (Figure 95) les deux courbes maitresses de DRC établies à 30 °C sous air sous 50 % HR, au contact et en absence de PP, en plus des mesures de DRC après vieillissement réel, nous ne remarquons aucun effet du PP sur l'évolution de la DRC. La différence constatée aux temps longs, c'est-à-dire pour les hautes températures, n'est pas significative et rentre dans les incertitudes de mesure. Ces essais permettent néanmoins de confirmer le rôle majeur de l'humidité dans l'évolution de la DRC.

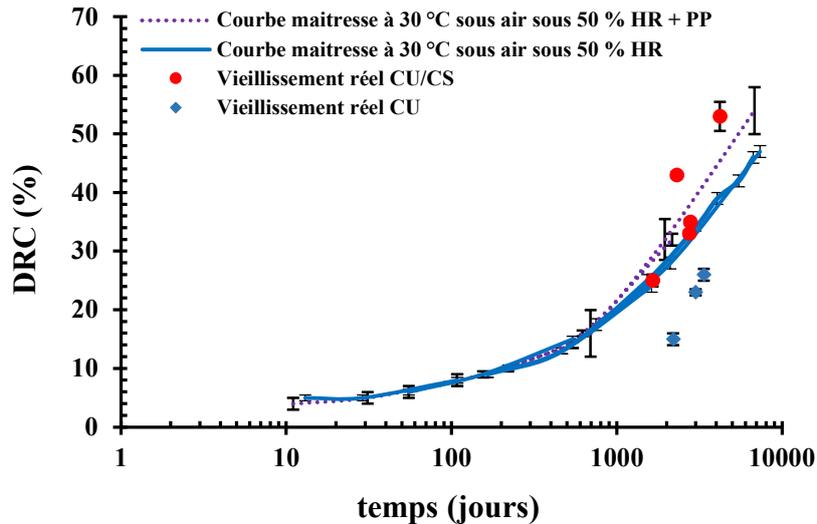


Figure 95- Superposition des mesures de DRC après vieillissement réel avec les courbes maitresses établies à 30 °C sous air sous 50 % HR (— en absence de PP, ... au contact du PP) et sous 22 % de compression

Conclusions

Nous pouvons conclure que les trois paramètres suivants, liés aux conditions du vieillissement, jouent un rôle majeur dans l'évolution de la DRC des silicones :

- L'oxygène à haute température (oxydation au-dessus de 100 °C)
- L'humidité au-dessus d'un taux critique de 30-50 % HR à 70 °C
- La compression au-dessus d'un taux critique de 30-40 % à 130 °C

Un quatrième paramètre joue un rôle secondaire :

- Le contact avec le PP

Cette évolution s'accélère par l'élévation de la température car elle est thermo-activée.

Nous avons également mis en évidence les paramètres non influents sur l'évolution de la DRC :

- La dilatation thermique des joints en silicone ;
- Le cisaillement couplé à la compression ;
- Le lot et le diamètre des joints testés.

Malheureusement, les vieillissements accélérés réalisés en laboratoire ne nous ont pas permis de nous rapprocher complètement des résultats du vieillissement réel. Néanmoins, les vieillissements sous air ambiant (< 50 % HR en absence de PP) peuvent constituer la limite

inférieure du vieillissement réel CU, alors que les vieillissements sous air sous 50 % HR (au contact et en absence de PP) peuvent constituer la limite inférieure du vieillissement réel CU/CS (Figure 96). Sachant que l'humidité à 30 °C a été estimée à environ 38 % HR, il est possible que l'humidité du vieillissement réel CU soit comprise entre 38 et 50 % HR et que celle du vieillissement réel CU/CS soit supérieure ou égale à 50 % HR.

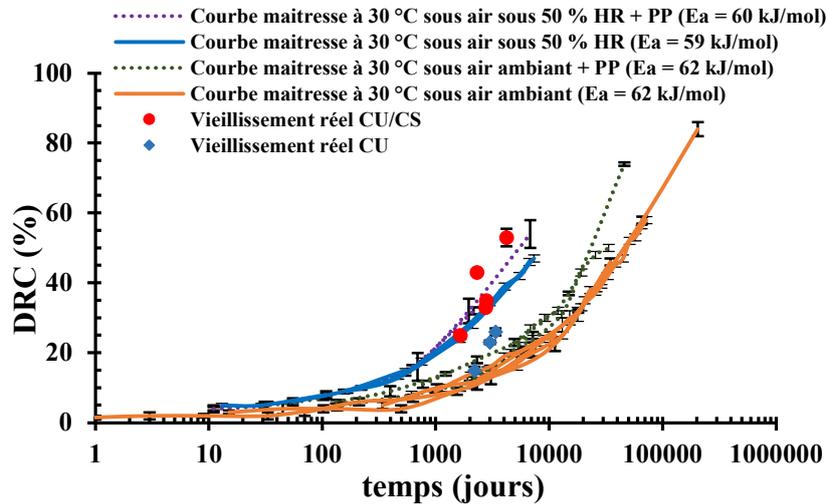


Figure 96- Superposition des 4 courbes maitresses obtenues à 30 °C dans cette étude avec les mesures de DRC après vieillissement réel

Cependant, des interrogations demeurent sur la compréhension des effets de l'atmosphère sur l'évolution de la DRC. En se basant sur les résultats de la littérature, nous avons pu proposer des mécanismes qui pourraient être responsables de l'évolution de la DRC dans les différentes conditions de vieillissement étudiées, avec le phénomène d'enchevêtrements omniprésent quels que soient les conditions d'exposition (Figure 97).

L'oxygène et l'humidité viendraient initier des réactions chimiques (oxydation, hydrolyse) qui accéléreraient ou freineraient, selon les conditions d'exposition, l'évolution de la DRC.

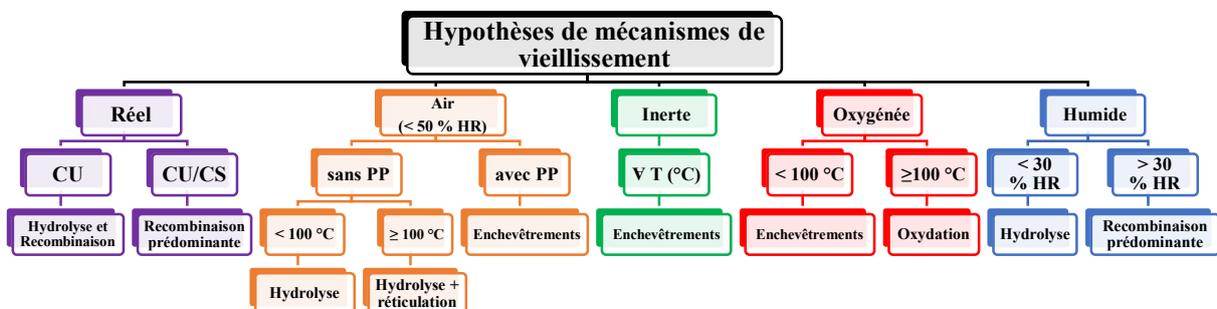


Figure 97- Hypothèses de mécanismes en fonction des conditions d'exposition

Afin de vérifier ces hypothèses de mécanismes nous avons réalisé différentes caractérisations physico-chimiques et mécaniques récapitulées ci-dessous et dont les résultats seront représentés dans le chapitre suivant :

- Essais de gonflement : évaluation de la densité de réticulation
- Analyses de résonance magnétique nucléaire (RMN) : évaluation des temps de relaxation après vieillissement réel pouvant informer sur l'évolution de la densité de réticulation
- Mesures de microdureté (DIDC) : évaluation de la dureté du matériau pour vérifier son ramollissement ou son durcissement
- Analyses mécaniques dynamiques (DMA) : évaluation du module élastique dans le domaine caoutchoutique après vieillissement réel pour vérifier l'évolution de la densité de réticulation du matériau ainsi que son ramollissement ou son durcissement
- Analyses calorimétriques (DSC) : évaluation des caractéristiques thermiques pouvant être impactées par une variation de la mobilité moléculaire
- Analyses spectroscopiques infrarouge (IRTF) : détection d'éventuels pics d'oxydation ou d'autres modifications chimiques (hydrolyse par exemple)

Annexes

Annexe 1. Essais de compression

En plus des mesures de DRC, nous avons réalisé des essais de compression pour évaluer la force résiduelle après vieillissement réel. La Figure 98 représente l'évolution de la force linéique en fonction du déplacement appliqué.

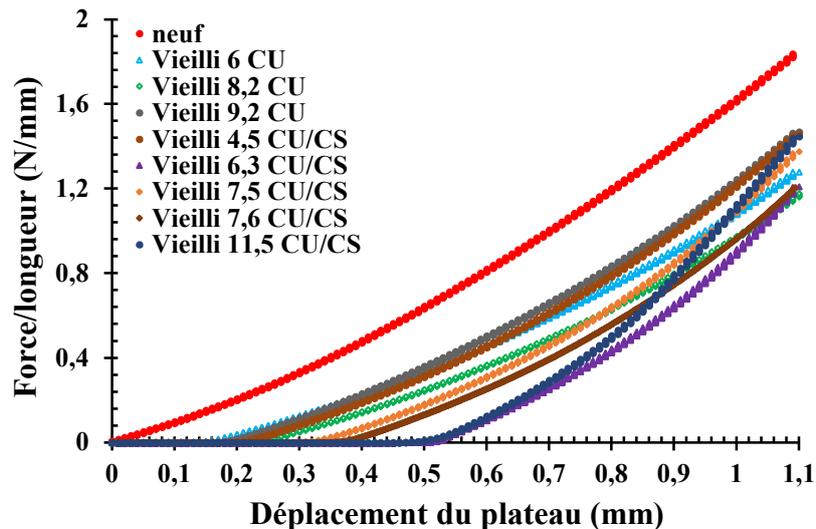


Figure 98- Courbes de compression obtenues en appliquant 1,1 mm de déplacement sur des échantillons à l'état neuf et vieillies en conditions réelles sur site industriel

Nous constatons que les résultats des essais de compression consolident ceux de DRC. Effectivement, nous observons d'abord un plateau au début des courbes pour les échantillons vieillies en conditions réelles, correspondant au déplacement du plateau de compression dans le vide avant d'arriver au contact des échantillons (décollement des courbes).

Ensuite, nous constatons que la force résiduelle (force appliquée à 22 % de déformation en compression) diminue après vieillissement réel (chute entre 20 et 36 % par rapport à l'état neuf). On en déduit que la force de contact initiale diminue au cours du vieillissement, d'où l'évolution de la DRC.

CHAPITRE 4

DISCUSSION DES MECANISMES DE

VIEILLISSEMENT

Sommaire

CHAPITRE 4 DISCUSSION DES MECANISMES DE VIEILLISSEMENT	137
Introduction.....	141
1. Etude des effets réversibles (Vieillissement physique).....	143
1.1. Vieillissement réel.....	144
1.2. Vieillissements accélérés.....	147
1.3. Détermination de l' E_a d'enchevêtrements.....	148
1.4. Détermination de la DRC due uniquement aux enchevêtrements.....	148
2. Etude des effets irréversibles (Vieillissement chimique).....	149
2.1. Etat de référence.....	150
2.2. Réticulation	151
2.2.1. Vieillissements accélérés.....	151
2.2.1.1. Sous atmosphère oxygénée.....	151
2.2.1.2. Sous air ambiant (sans contrôle d'humidité).....	152
2.2.1.3. Effet contact au PP.....	153
2.2.2. Vieillissement réel.....	154
2.2.2.1. Corrélation entre gonflement à l'équilibre et DIDC	154
2.2.2.2. Analyses RMN.....	156
2.2.2.3. Essais de DMA	157
2.3. Hydrolyse suivie de recombinaisons.....	159
Conclusions.....	161
Annexes	163
Annexe 1. Résultats de DSC	163
a) Vieillissement réel sur site industriel.....	163
b) Vieillissement sous atmosphère inerte et oxygénée	164
c) Vieillissement sous air (à long terme)	165

Introduction

Les résultats de DRC, discutés au CHAPITRE 3, ont montrés que plusieurs paramètres pouvaient influencer sur l'évolution de la DRC. A l'issu de ces résultats, plusieurs hypothèses de mécanismes ont été évoquées afin d'expliquer l'évolution de la DRC après vieillissement :

- Enchevêtrements des chaînes macromoléculaires : dues principalement au vieillissement thermomécanique (i.e. les effets de la température et de la compression), ce qui diminuerait la mobilité moléculaire et influencerait sur les caractéristiques thermiques mesurées en DSC (T_g , ΔC_p , T_c , ΔH_c , T_f et ΔH_f).
- Réticulation oxydante : le rapprochement des chaînes macromoléculaires entre elles, à haute température en présence d'oxygène, peut créer de nouvelles liaisons engendrant l'augmentation de la densité de réticulation et du module élastique caoutchoutique, ainsi que le durcissement du matériau (à vérifier par mesure de DIDC).
- Coupures de chaîne : l'oxydation peut également engendrer des coupures de chaîne qui peuvent détruire le réseau d'enchevêtrements ou les chaînes élastiquement actives pour créer de nouvelles chaînes pendantes et favoriser les enchevêtrements. Les coupures de chaîne peuvent également être engendrées par l'hydrolyse à faible taux d'humidité.
- Hydrolyse suivie de recombinaisons : les nouvelles extrémités de chaîne issues de l'hydrolyse, peuvent se recombinaisonner entre elles pour former un réseau plus dense.

Si l'oxydation et l'hydrolyse modifiaient significativement la composition chimique du silicone, on pourrait éventuellement l'observer par analyse IRTF ou RMN.

Afin de vérifier la validité de ces hypothèses, nous avons réalisé différentes caractérisations physico-chimiques et mécaniques, sur les états neufs (cf. CHAPITRE 2), après vieillissement réel et après vieillissements accélérés.

Malheureusement, les analyses IRTF réalisées sur des prélèvements surfaciques et au cœur n'ont pas été suffisamment sensibles pour détecter des variations chimiques issues des vieillissements, car elles n'ont montré aucune évolution au niveau des spectres. En effet, tous les spectres IRTF obtenus après vieillissements réel et accélérés se superposent à ceux des états neufs. A titre d'exemple, les spectres du vieillissement réel superposés à celui de l'état neuf sont représentés sur la Figure 99.

L'analyse IRTF ne semble donc pas être une méthode de caractérisation pertinente pour identifier les mécanismes de vieillissement des joints en silicone à faible conversion, notamment l'hydrolyse ou l'oxydation.

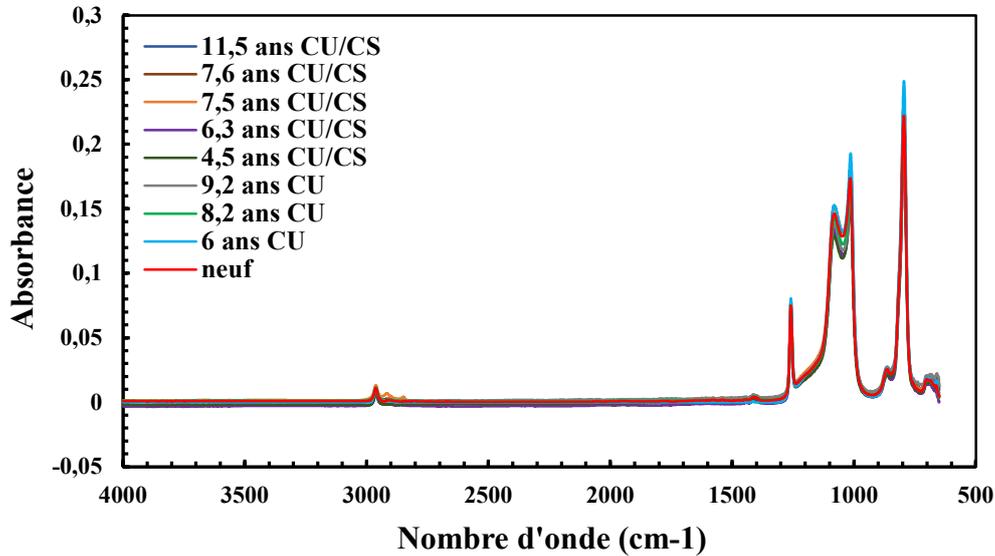


Figure 99- Spectres IRTF obtenues en mode ATR du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) aux états neuf et vieillis en condition réelle

Comme noté dans les chapitres précédents, nous disposons de deux lots, le lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) utilisé pour l'application réelle sur site industriel et le lot 4464 ($\varnothing = 4,1$ mm) ayant servi pour les vieillissements accélérés. La comparaison en termes de DRC après 30 jours de vieillissement à 130 °C sous 22 % de compression n'a montré aucune différence entre les deux lots (cf. CHAPITRE 3). Mais, la comparaison en termes de caractéristiques mécaniques et physico-chimiques, récapitulées dans le Tableau 11, révèle de légères différences à l'état neuf. Les résultats après vieillissement, présentés dans la suite du document, seront donc comparés par rapport à l'état neuf du lot correspondant.

Ce chapitre sera divisé en deux grandes parties, l'étude des effets réversibles (i.e. vieillissement thermomécanique qui s'apparente à un vieillissement physique en absence de dégradation chimique) et l'étude des effets irréversibles (i.e. vieillissement chimique). La première partie regroupera les résultats des analyses DSC qui ont permis de vérifier l'existence de mécanisme d'enchevêtrements. La seconde partie permettra de discuter les mécanismes de réticulation oxydante, de coupures de chaîne et d'hydrolyse suivie de recombinaisons, dont la vérification sera faite en effectuant des essais de gonflement à l'équilibre et de microdureté. Des analyses complémentaires (RMN et DMA) ont été réalisées ponctuellement dans le cas du vieillissement réel sur site industriel.

Tableau 11- Comparaison des résultats de caractérisation entre le lot 2307 et le lot 4464 à l'état neuf

Caractérisation		Lot 2307 (Ø = 5 mm)		Lot 4464 (Ø = 4,1 mm)		
DRC (%) après 30 jours à 130 °C sous 22 % CU		23,5 ± 1,5		23,5 ± 1,5		
DIDC (°)		56 ± 2		52,5 ± 2,5		
Taux de gonflement (%)		152 ± 0,2		158 ± 0,5		
Taux d'extraction (%)		2,3		2,4		
T ₁ (ms) : temps de relaxation longitudinal des protons par RMN		1,77 ± 0,02		1,54 ± 0,04		
T ₂ (ms) : temps de relaxation transversal des protons par RMN		61,0 ± 0,7		53,2 ± 0,3		
DMA (module élastique dans le domaine caoutchoutique)		E' 25 °C	3,4 MPa		4,2 MPa	
		E' 100 °C	2,9 MPa		3,3 MPa	
DSC (Premier balayage)	Essai	Avant gonflement	Après gonflement	Avant gonflement	Après gonflement	
	T _g (°C)	-124	-126	-125	-125	
	ΔC _p (J/g.°C)	0,264	0,246	0,226	0,240	
	T _c (°C)	-98	-97	-96	-93	
	ΔH _c (J/g)	-10	-10	-10	-10	
	T _f (°C)	-44	-44	-42	-40	
	ΔH _f (J/g)	15	15	15	15	

1. Etude des effets réversibles (Vieillessement physique)

La première hypothèse émise concernant les évolutions de la DRC consistait à supposer que les chaînes se rapprochaient entre elles, ce qui favorisait les enchevêtrements des chaînes pendantes et des extrémités de chaîne. Ce mécanisme est supposé être l'origine principale des évolutions de la DRC quelles que soient les conditions de vieillissement, en fonction du temps et de la température.

L'enchevêtrement des chaînes est un mécanisme réversible, souvent associé à un temps de reptation des chaînes qui peut être accéléré sous l'effet d'une contrainte mécanique et de la température. Cependant, le temps de désenchevêtrement peut être beaucoup plus long que le temps d'enchevêtrement car il se produit à température ambiante et en absence de contrainte mécanique.

Afin de vérifier l'hypothèse des enchevêtrements après vieillissement, nous avons réalisé des analyses calorimétriques à balayage (DSC) pour suivre l'évolution de plusieurs grandeurs (transition vitreuse, cristallisation, fusion) : T_g, T_c, T_f, ΔC_p, ΔH_c et ΔH_f. Comme expliqué au § 3.2.3 du CHAPITRE 2, les analyses ont été réalisées en faisant d'abord une trempe jusqu'à -150 °C, suivie d'un premier balayage jusqu'à 50 °C (ce qui permet d'accéder au passé

thermique des échantillons), puis d'un refroidissement lent et enfin d'un second balayage. Nous avons porté un intérêt particulier au premier balayage, qui avait montré une similitude avant et après gonflement pour les états neufs (cf. Tableau 11).

Les analyses n'ont révélé aucune évolution de la T_g (-123 ± 2 °C), ce qui est attendu étant donné que les silicones sont des matériaux très souples, ce qui rend la T_g peu sensibles aux variations chimiques (i.e. réticulation et coupures de chaîne).

De même, les paramètres de fusion (T_f et ΔH_f) ne montrent aucune variation après vieillissement, ce qui atteste qu'il n'y a eu aucune création de nouveau cristal sous l'effet de la compression, ni de modification de leur taille. Par ailleurs, des mesures de densité réalisées avant et après gonflement ont montré une conservation de volume, ce qui confirme l'absence de changement d'état lors des interactions entre les chaînes et donc que le matériau reste bien dans un état caoutchoutique.

En revanche, des diminutions de ΔC_p et ΔH_C lors du premier balayage (à la suite de la trempe) ont été observées selon les conditions de vieillissement, qui seront discutées dans la suite du chapitre. Ceci peut être expliqué par une diminution de la mobilité moléculaire sous compression des joints. En effet, le rapprochement des chaînes favorise leurs interactions, ce qui leur permet de s'enchevêtrer mais aussi de s'orienter vers une configuration propice à la cristallisation immédiate lors de la trempe, ce qui limite donc la détection de la cristallisation (diminution ou disparition de l'enthalpie du pic) lors du premier balayage. Toutefois, lorsque les analyses sont effectuées après gonflement à l'équilibre, quel que soit l'échantillon analysé, nous retrouvons systématiquement des caractéristiques comparables à celles de l'état neuf (cf. Annexe 1). Il semble donc que le gonflement dans le cyclohexane redonne une mobilité aux chaînes macromoléculaires, ce qui engendre une remise en équilibre et permet, d'une part, le désenchevêtrement et, d'autre part, de défaire la configuration favorable à la cristallisation, attestant alors la réversibilité du phénomène.

1.1. Vieillessement réel

Dans un premier temps, nous exposons les résultats obtenus après l'analyse des échantillons vieillis en conditions réelles sur site industriel. A titre d'exemple, les thermogrammes de l'échantillon vieilli 11,5 ans CU/CS, obtenus avant et après gonflement, sont illustrés, respectivement, sur la Figure 100 et la Figure 101. L'ensemble des caractéristiques thermiques

des échantillons vieillis en conditions réelles sur site industriel, avant et après gonflement, est récapitulé en Annexe 1.

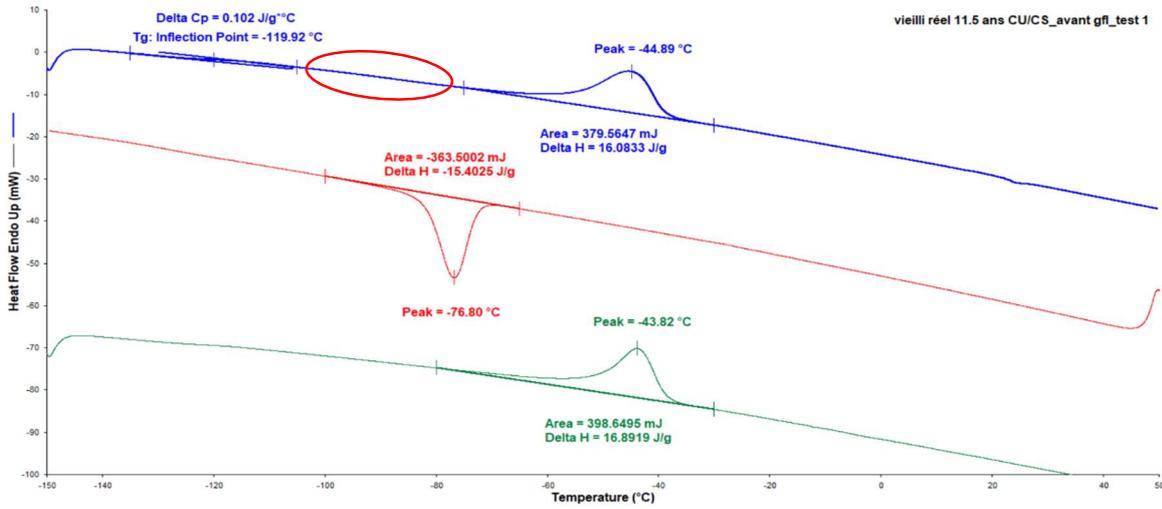


Figure 100- Thermogramme DSC du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieilli en conditions réelles 11,5 ans CU/CS avant gonflement

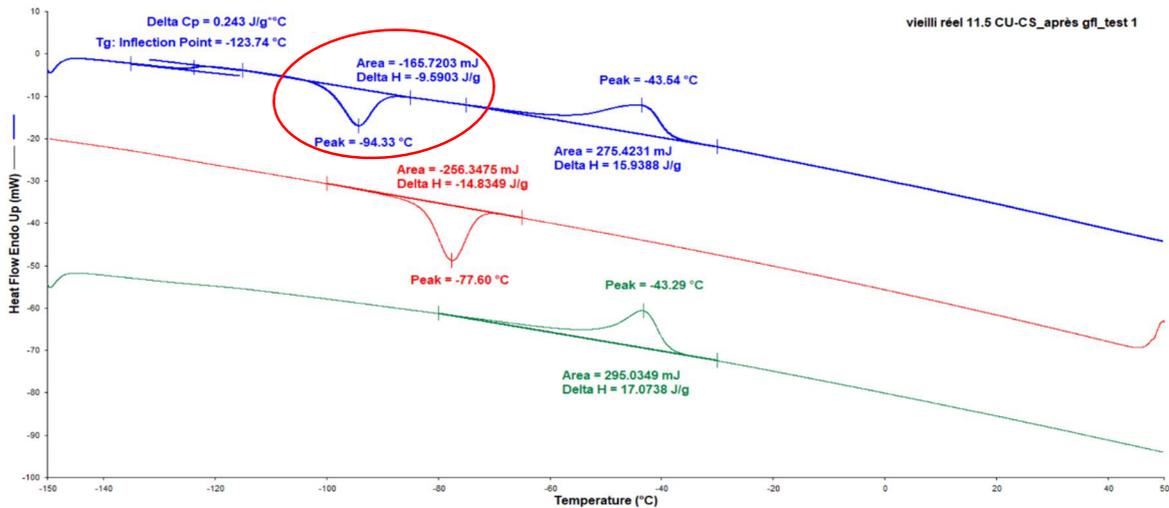


Figure 101- Thermogramme DSC du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieilli en conditions réelles 11,5 ans CU/CS après gonflement

L'analyse avant gonflement montre, lors du premier balayage, l'absence du pic de cristallisation à chaud (ΔH_C) et la diminution de la capacité calorifique (ΔC_p). Puis, après gonflement à l'équilibre, nous retrouvons bien un ΔC_p et un pic de cristallisation avec une enthalpie ΔH_C du même ordre de grandeur que celles d'un état neuf.

Les évolutions de ΔC_p et ΔH_C sont présentées en fonction du temps d'exposition sur site industriel sur la Figure 102 et la Figure 103, respectivement. On remarque que les deux paramètres présentent la même diminution en fonction du temps, puis une stabilisation à partir

de 2800 jours d'exposition (7,7 ans) pour le ΔC_p à une valeur de $0,1 \pm 0,01$ kJ/mol.°C, et à partir de 2350 jours d'exposition (6,3 ans) pour le ΔH_c à une valeur de $0,5 \pm 0,5$ kJ/mol. Les temps déterminés peuvent correspondre, respectivement, au temps d'enchevêtrement ($t_{\text{enchevêtrement}}$) et au temps pour une configuration des chaînes propice à la cristallisation immédiate lors de la trempe ($t_{\text{interaction}}$) à température ambiante (25 °C). On remarque que $t_{\text{interaction}} < t_{\text{enchevêtrement}}$, ce qui tout à fait cohérent, car bien que les chaînes soient suffisamment proches pour pouvoir cristalliser immédiatement lors de la trempe, elles ont besoin de plus de temps pour interagir et s'enchevêtrer entre elles.

Comme nous l'avons expliqué auparavant, des mécanismes chimiques peuvent avoir lieu simultanément. On ne peut exclure que ces mécanismes affectent la cinétique d'enchevêtrement et ainsi, modifient le temps d'enchevêtrement.

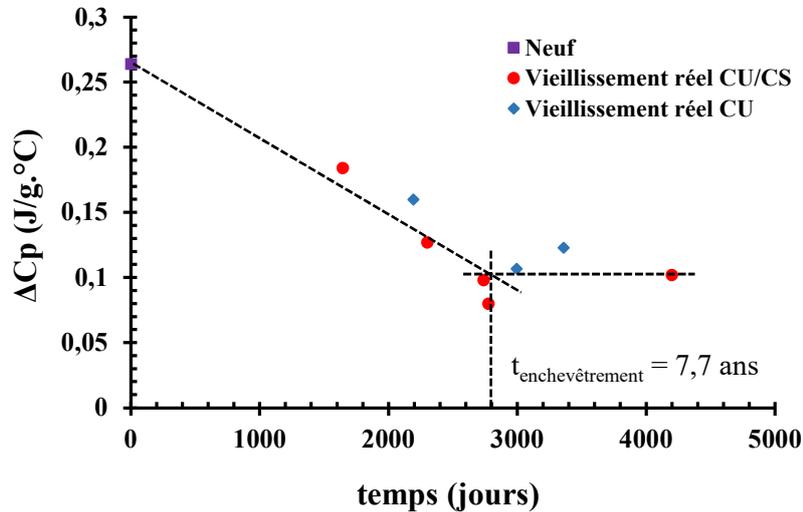


Figure 102- Evolution de ΔC_p en fonction du temps pour le lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis en conditions réelles sur site industriel avant gonflement

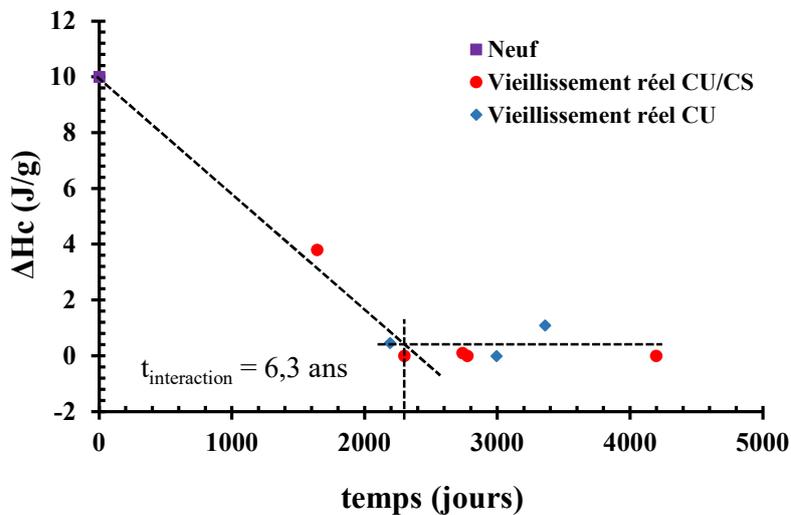


Figure 103- Evolution de ΔH_c en fonction du temps pour le lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis en conditions réelles sur site industriel avant gonflement

1.2. Vieillissements accélérés

Les expositions sous différentes atmosphères ont permis de mesurer la DRC après des temps intermédiaires, mais les caractérisations DSC après vieillissement ont été réalisées uniquement à la fin des expositions, c'est-à-dire après 30 jours ou 100 jours pour les vieillissements à court terme, et après 1 an et 2 ans pour les vieillissements à long terme.

Nous avons constaté que, contrairement au vieillissement réel, il n'était pas évident de déterminer les temps d'enchevêtrement pour les vieillissements accélérés. Effectivement, à 30 °C, nous n'avons observé aucune variation ni de ΔC_p , ni de ΔH_c . Il semble que 30 jours d'exposition à cette température n'est pas suffisant pour pouvoir enchevêtrer les chaînes. A 70 °C et 130 °C, nous commençons à percevoir une diminution de ΔC_p et ΔH_c à partir de 30 jours d'exposition, mais nous n'avons pas de points à des temps plus longs pour pouvoir observer un plateau. De plus, à 130 °C l'oxydation est susceptible de perturber le mécanisme d'enchevêtrement. A 100 °C, nous observons une diminution de ΔC_p (Figure 104) et de ΔH_c (Figure 105) avec un temps d'enchevêtrement de 40 jours. L'oxydation peut également se manifester à cette température, mais avec des effets beaucoup moins conséquents qu'à 130 °C. L'hydrolyse peut aussi avoir lieu pour les expositions d'1 an et 2 ans sous air ambiant (< 50 % HR) à 100 °C. Nous considérons ainsi qu'à 100 °C les effets de l'oxydation et de l'hydrolyse sont négligeables devant le vieillissement physique, ce qui nous permet d'estimer le temps d'enchevêtrement. Ce temps serait de l'ordre de 40 jours à 100 °C.

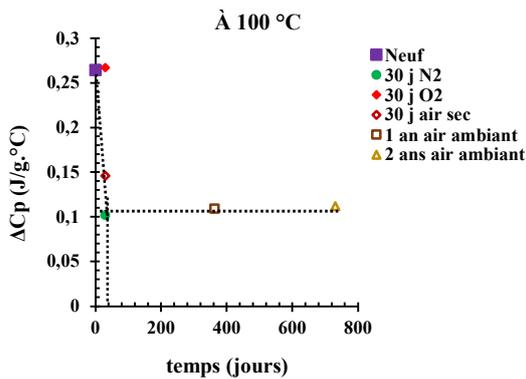


Figure 104- Evolution de ΔC_p en fonction du temps après vieillissements accélérés à 100 °C avant gonflement

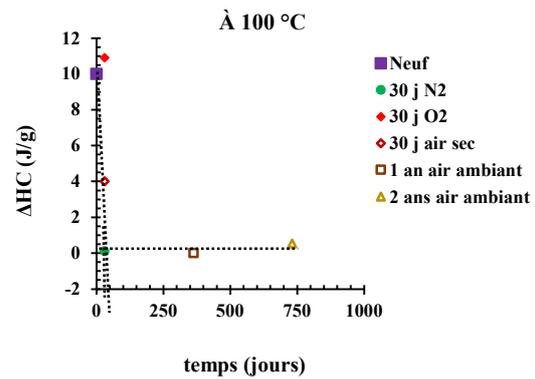


Figure 105- Evolution de ΔH_c en fonction du temps après vieillissements accélérés à 100 °C avant gonflement

Par ailleurs, tous les échantillons vieillis au contact du PP, entre 102 jours et 1 an sous air ambiant (< 50 % HR) ou 108 jours sous 50 % HR, n'ont montré aucune variation de leurs caractéristiques thermiques par DSC.

1.3. Détermination de l' E_a d'enchevêtrements

A partir des deux temps d'enchevêtrements précédents, 7,7 ans à 25 °C et 40 jours à 100 °C, et en considérant que le mécanisme d'enchevêtrement obéit à une loi d'Arrhenius selon l'Équation 37, nous avons estimé l'ordre de grandeur de l' E_a nécessaire pour créer les enchevêtrements. Nous trouvons que l' E_a est de l'ordre de 52,4 kJ/mol.

$$t_{\text{enchevêtrement}} = t_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation 37}$$

Avec : $t_0 = 1,82 \times 10^{-6}$ jours

Nous insistons qu'il s'agit là que d'un ordre de grandeur car E_a a été déterminée en supposant que les effets de l'oxydation et de l'hydrolyse sont négligeables devant le vieillissement physique à 100 °C.

A partir de celle loi d'Arrhenius, nous avons estimé le temps d'enchevêtrement à chaque température (Tableau 12). Nous constatons que ce temps augmente lorsque la température diminue.

Tableau 12- Estimation du temps d'enchevêtrement en fonction de la température

T (°C)	25	30	50	60	70	80	95	100	130	160
temps (Jours)	2811	1982	547	304	175	104	50	40	11	3,8

1.4. Détermination de la DRC due uniquement aux enchevêtrements

Lorsque le temps d'essai est supérieur au temps d'enchevêtrement, en absence de dégradation chimique, la valeur de DRC est uniquement due à l'augmentation des interactions entre chaînes et à la formation des enchevêtrements. Afin de déterminer les DRC dues uniquement aux enchevêtrements à chaque température, nous avons tracé dans un diagramme d'Arrhenius les valeurs de DRC seulement attribuées aux enchevêtrements, c'est-à-dire mesurées au cours d'expositions en atmosphère inerte (30 jours sous azote à 100 °C, 130 °C et 160 °C, ainsi que 30 jours sous hélium à 130 °C). La loi d'Arrhenius s'écrit selon l'Équation 38, donnant ainsi accès à une E_a de 25 kJ/mol et une DRC de 2,8 % à 25 °C.

$$DRC_{\text{enchevêtrement}} = DRC_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation 38}$$

Avec : $DRC_0 = 7,05 \times 10^4$ %

A partir de cette loi d'Arrhenius, nous avons estimé la valeur de DRC uniquement due aux enchevêtrements à chaque température (Tableau 13), qui pourra être soustraite aux valeurs de DRC mesurées (Équation 40) pour accéder, en première approximation, à l'impact de la dégradation chimique sur la DRC.

Tableau 13- Estimation de la DRC due uniquement aux enchevêtrements en fonction de la température

T (°C)	25	30	50	60	70	80	95	100	130	160
DRC (%)	2,8	3,3	6,1	8	10,5	13,4	19	21,3	38,9	65,3

Nous pouvons donc écrire :

$$DRC_{mesurée} = DRC_{enchevêtrement} + DRC_{dégradation\ chimique} \quad \text{Équation 39}$$

C'est-à-dire :

$$DRC_{dégradation\ chimique} = DRC_{mesurée} - DRC_{enchevêtrement} \quad \text{Équation 40}$$

Par conséquent, si la DRC *dégradation chimique* est positive, cela veut dire que la dégradation chimique se manifeste sous forme de réticulation oxydante, ou bien d'une hydrolyse suivie de recombinaisons, avec prédominance des recombinaisons. Dans le cas contraire, c'est-à-dire si la DRC *dégradation chimique* est négative, les coupures de chaîne seront prédominantes.

2. Etude des effets irréversibles (Vieillessement chimique)

On a vu dans le CHAPITRE 3, qu'en plus des enchevêtrements, d'autres mécanismes peuvent avoir lieu en présence d'oxygène et d'humidité (réticulation oxydante, coupures de chaînes, hydrolyse suivie de recombinaisons). Souvent les deux mécanismes réversibles et irréversibles se produisent simultanément avec l'un des deux qui prédomine. Il est donc possible qu'il y ait un effet combiné de ces deux mécanismes sur l'évolution de la DRC, avec un effet plus conséquent de la réticulation oxydante par rapport à l'hydrolyse suivie de recombinaisons. En effet, contrairement aux recombinaisons qui créent un réseau plus dense, les nœuds de réticulation vont piéger des enchevêtrements ou lier deux chaînes qui étaient initialement libres. Ces mécanismes devraient engendrer des variations des caractéristiques physico-chimiques (gonflement à l'équilibre) et mécaniques (DIDC et DMA). Comme expliqué auparavant, la spectroscopie IRTF n'ayant pas été sensible aux modifications physico-chimiques de nos joints, ce sont les autres caractéristiques physico-chimiques qui ont été privilégiées.

Cette partie sera divisée en trois sous-parties. La première traitera des résultats obtenus sous atmosphère inerte (en absence presque totale d'humidité et d'oxygène). La seconde partie

traitera des résultats attestant d'une réticulation oxydante et la troisième traitera des résultats attestant d'une hydrolyse suivie de recombinaisons.

2.1. Etat de référence

Comme on l'a vu précédemment, les vieillissements réalisés sous atmosphère inerte (N_2 et He), quelle que soit la température d'exposition, montrent uniquement un mécanisme d'enchevêtrements des chaînes pendantes et des extrémités de chaîne, dû essentiellement au vieillissement thermomécanique. Par conséquent, ces expositions ne devraient révéler d'évolution ni de leur microdureté ni de leur taux de gonflement à l'équilibre. Ainsi, elles pourraient constituer des états de référence.

La Figure 106 représente la variation du taux de gonflement en fonction de la variation de DIDC après 30 jours d'exposition sous atmosphère inerte (N_2 et He). Nous constatons que le taux de gonflement varie de $\pm 4\%$ et la DIDC de ± 3 points. Ces résultats vont donc constituer un état de référence pour le taux de gonflement et la DIDC pour lequel le vieillissement est uniquement dû aux enchevêtrements, ce qui permettra ensuite d'observer les variations de ces deux propriétés dues au vieillissement chimique.

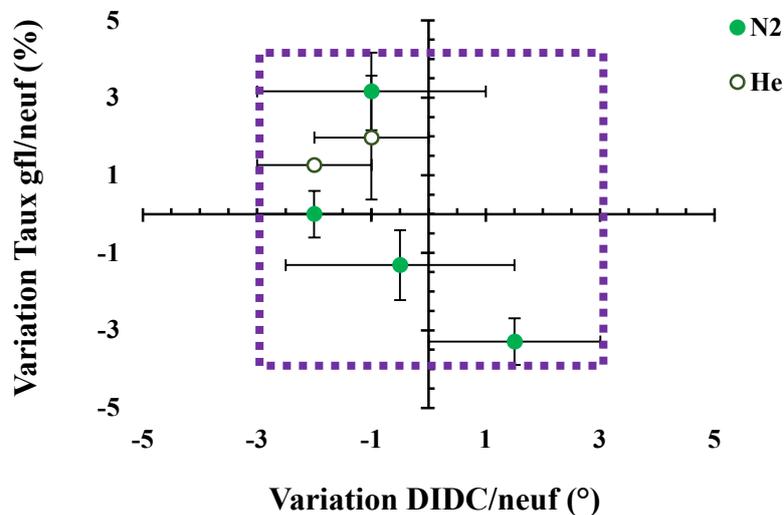


Figure 106- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de DIDC après 30 jours d'exposition sous atmosphère inerte (● sous N_2 et ○ sous He). Définition d'un état de référence uniquement dû aux enchevêtrements

En représentant maintenant les variations du taux de gonflement et de la DIDC en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous atmosphère inerte (estimée par l'Équation 40), respectivement sur la Figure 107 et la Figure 108, nous pouvons également établir un état de

référence pour la DRC (située entre -6 % et +2,7 %) pour lequel le mécanisme de vieillissement est dû uniquement aux enchevêtrements.

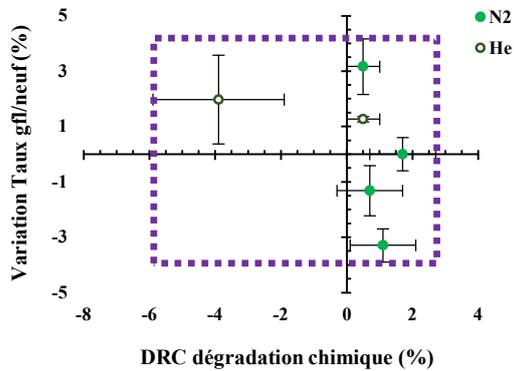


Figure 107- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de DRC *dégradation chimique* après 30 jours d'exposition sous atmosphère inerte (● sous N₂ et ○ sous He)

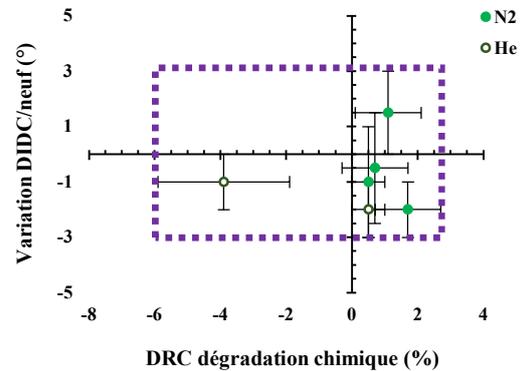


Figure 108- Variation de DIDC en fonction de la variation de DRC *dégradation chimique* après 30 jours d'exposition sous atmosphère inerte (● sous N₂ et ○ sous He)

Ces limites en DRC (-6 % et +2,7 %), DIDC ($\pm 3^\circ$) et taux de gonflement ($\pm 4\%$) vont ensuite permettre de distinguer les états qui montrent une dégradation chimique (réticulation, hydrolyse suivie de recombinaisons ou coupures de chaîne).

2.2. Réticulation

Nous rappelons que l'hypothèse de réticulation oxydante a été émise dans le cas du vieillissement réel, ainsi que dans le cas de vieillissements accélérés sous atmosphère oxygénée et sous air ambiant, exposés à des températures supérieures ou égales à 100 °C.

Nous allons d'abord présenter les résultats obtenus après vieillissements accélérés, puis ceux après vieillissement réel.

2.2.1. Vieillissements accélérés

2.2.1.1. Sous atmosphère oxygénée

La Figure 109 et la Figure 110 représentent respectivement les variations du taux de gonflement et de la DIDC, en fonction de la variation de la DRC due à la dégradation chimique, obtenus après 30 jours d'exposition sous atmosphère oxygénée (O₂ et air synthétique) à 30, 70, 100 et 130 °C.

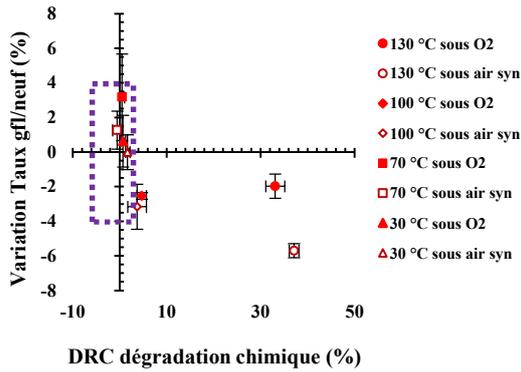


Figure 109- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique après 30 jours d'exposition sous atmosphère oxygénée

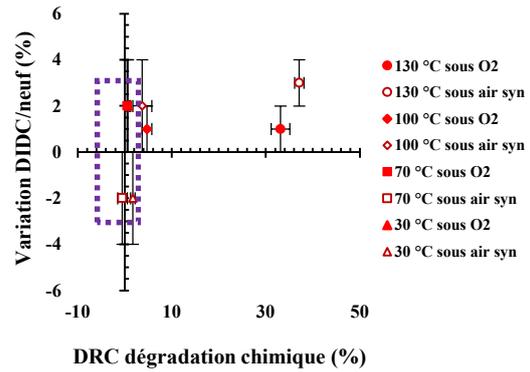


Figure 110- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique après 30 jours d'exposition sous atmosphère oxygénée

Nous constatons que les résultats obtenus à 30 et 70 °C sont inclus dans le domaine des enchevêtrements, alors que ceux obtenus à 100 °C se situent à la frontière de ce domaine, avec une très légère diminution du taux de gonflement (- 3 % au maximum) et une très légère augmentation de la DIDC (+ 2 points au maximum). Cependant, les résultats obtenus à 130 °C montrent des DRC de plus 30 % avec une légère diminution du taux de gonflement (- 2 à - 6 %) accompagnée d'une légère augmentation de la microdureté (+ 1 à + 3 points).

Ces résultats mettent donc en évidence une réticulation oxydante en présence d'oxygène, à des températures supérieures ou égales à 100 °C (réticulation plus marquée à 130 °C qu'à 100 °C).

2.2.1.2. Sous air ambiant (sans contrôle d'humidité)

De la même manière que précédemment, nous allons présenter les variations du taux de gonflement et de la DIDC, en fonction de la variation de la DRC due à la dégradation chimique sous air ambiant, sur la Figure 111 et la Figure 112 pour les vieillissements à court terme (après 33 jours et 102 jours), et sur la Figure 113 et la Figure 114 pour les vieillissements à long terme (après 1 an et 2 ans), respectivement.

Nous remarquons que les résultats sous air ambiant sont plus difficiles à interpréter du fait de la présence simultanée d'oxygène et d'une humidité non contrôlée. Effectivement, à 70 °C il semble n'y avoir aucune dégradation chimique, tandis qu'à 100 °C, une diminution de la DRC est notée, accompagnée d'une très légère augmentation du taux de gonflement (< 2 %).

A 130 °C et 160 °C, les mécanismes s'avèrent dépendre du temps de vieillissement. Effectivement, après 33 jours d'exposition, il semble y avoir des coupures de chaîne faisant diminuer la DRC. Au contraire, après 102 jours, le mécanisme est plutôt orienté vers une

réticulation oxydante faisant augmenter la DRC. Il est possible qu'à partir de 100 °C, l'hydrolyse et l'oxydation se produisent simultanément, avec d'abord une prédominance des coupures de chaîne aux temps courts, puis prédominance de la réticulation oxydante aux temps longs.

Les vieillissements à long terme, montrent des augmentations de DRC, avec de très légères tendances vers une diminution du taux de gonflement (< 2 %) et augmentation de la microdureté (+ 1 à 2 points), ce qui va bien dans le sens d'une réticulation oxydante.

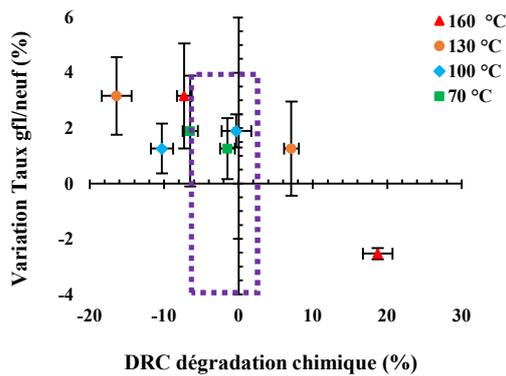


Figure 111- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous air ambiant à court terme

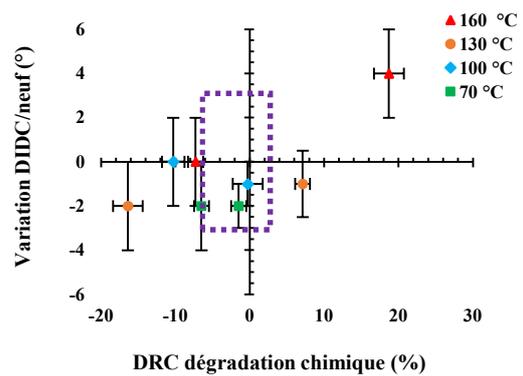


Figure 112- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous air ambiant à court terme

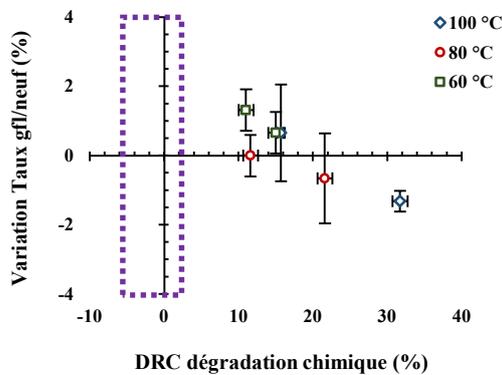


Figure 113- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous air ambiant à long terme

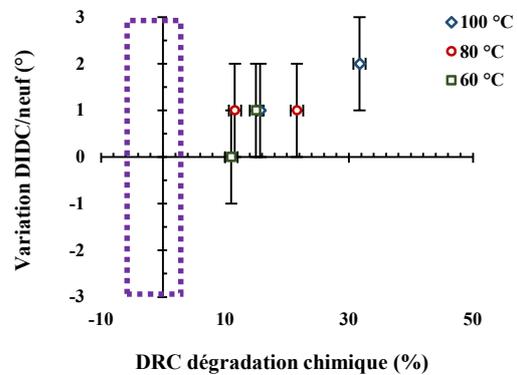


Figure 114- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous air ambiant à long terme

2.2.1.3. Effet contact au PP

Nous nous intéressons maintenant à l'effet du PP sous air ambiant sur les variations du taux de gonflement et de la DIDC représentées en fonction de la variation de la DRC due à la dégradation chimique, sur la Figure 115 et la Figure 116 pour les vieillissements à court terme (102 jours) et sur la Figure 117 et la Figure 118 pour les vieillissements à long terme (1 an), respectivement.

Nous pouvons constater qu'à 70 °C et 100 °C, les variations se situent à la frontière du domaine établi. Cependant, à 130 °C, les variations tendent vers une augmentation de la DRC accompagnée d'une augmentation du taux de gonflement (+ 4,4 %) et de la DIDC (+ 3 points).

Les vieillissements à long terme permettent de constater qu'à 100 °C, on sort de ce domaine avec une augmentation de la DRC de plus de 26 % avec une très légère augmentation de la DIDC (+ 1 point).

Mais, malheureusement nous ne pouvons pas conclure sur le mécanisme prédominant responsable de l'évolution de la DRC dans le cas de ces vieillissements.

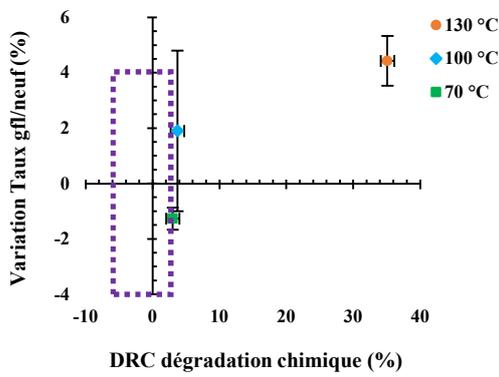


Figure 115- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC *dégradation chimique* sous air ambiant au contact du PP à court terme (102 jours)

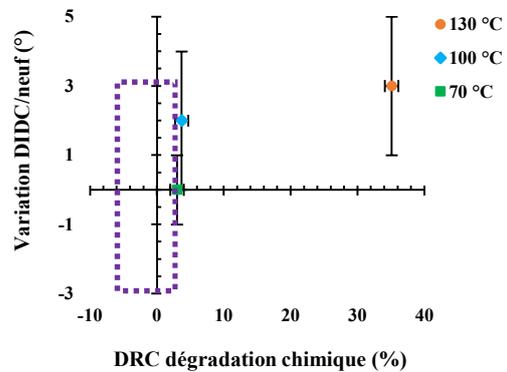


Figure 116- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC *dégradation chimique* sous air ambiant au contact du PP à court terme (102 jours)

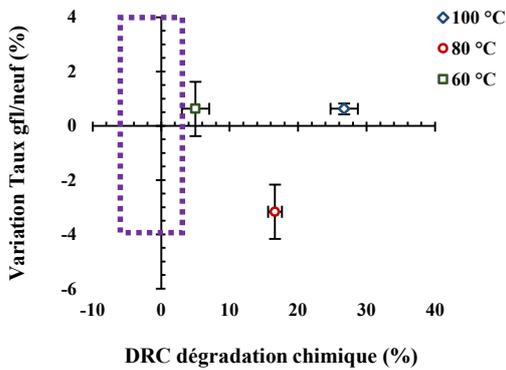


Figure 117- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC *dégradation chimique* sous air ambiant au contact du PP à long terme (1 an)

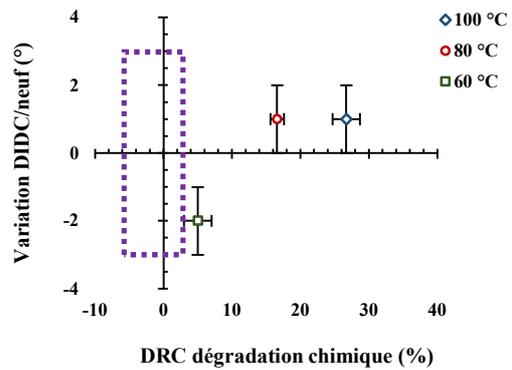


Figure 118- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC *dégradation chimique* sous air ambiant au contact du PP à long terme (1 an)

2.2.2. Vieillissement réel

2.2.2.1. Corrélation entre gonflement à l'équilibre et DIDC

La Figure 119 représente la variation après vieillissement réel sur site industriel du taux de gonflement à l'équilibre, en fonction de la variation de la microdureté.

Nous constatons l'existence de deux comportements distincts selon le mode de vieillissement. Effectivement, nous observons une légère augmentation du taux de gonflement accompagnée d'une diminution de la microdureté (léger ramollissement) pour les joints vieillis CU. En revanche, nous observons une tendance vers une diminution du taux de gonflement accompagnée d'une augmentation de la microdureté (durcissement) pour les joints vieillis CU/CS. Les joints vieillis 6,3 ans et 11,5 ans CU/CS qui constituaient les états les plus vieillis en termes de DRC (43 % et 53 % respectivement) montrent les plus grandes diminutions du taux de gonflement (-13 % et -16 % / neuf, respectivement) et les plus grandes augmentations de DIDC (+6 ° et +7 ° / neuf, respectivement).

Notons que les taux d'extractibles des joints après vieillissement réel, sont comparables à celui du joint neuf. On peut donc en conclure que les joints n'ont ni absorbé, ni extrait d'adjuvants au cours de leur mise en service.

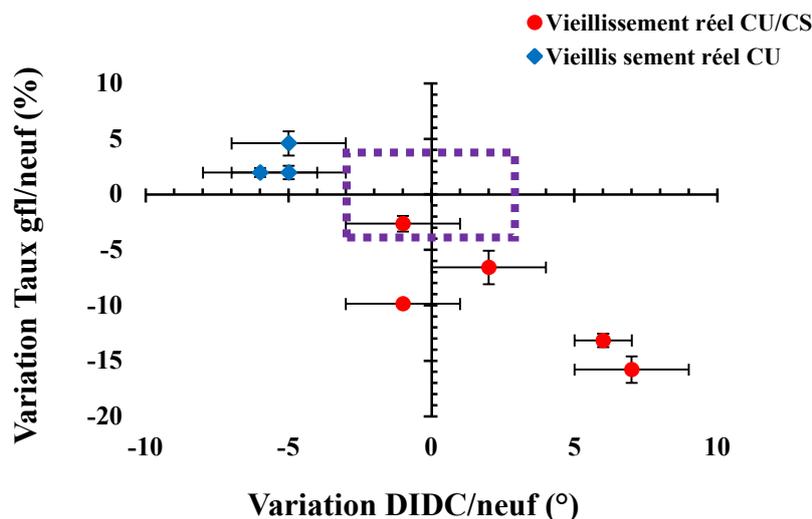


Figure 119- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la microdureté DIDC pour les échantillons du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis en conditions réelles (● CU/CS et ◆ CU)

Les variations du taux de gonflement et de la DIDC sont représentées en fonction de la variation de la DRC due à une dégradation chimique, respectivement sur la Figure 120 et la Figure 121. Nous pouvons confirmer que l'évolution de la DRC est due à une hydrolyse sans recombinaisons, c'est-à-dire avec uniquement des coupures de chaînes, faisant diminuer la densité de réticulation dans le cas du vieillissement réel CU. Cependant, l'évolution de la DRC est due à une réticulation oxydante ou une hydrolyse suivie de recombinaisons, dans le cas du vieillissement réel CU/CS.

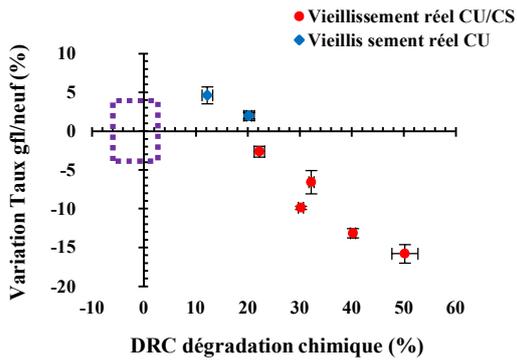


Figure 120- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique après vieillissement sur site industriel

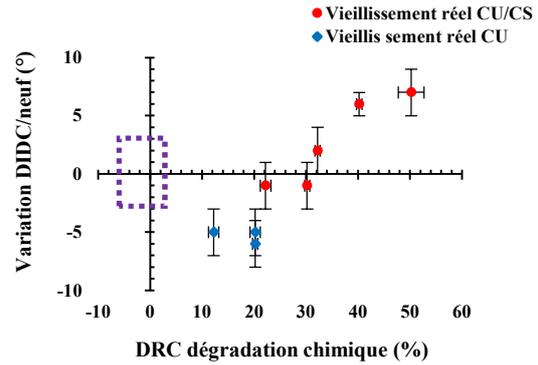


Figure 121- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique après vieillissement sur site industriel

2.2.2.2. Analyses RMN

Les analyses RMN ont été réalisées sur l'état neuf et sur 3 joints vieillis en conditions réelles sur site industriel (6,3 ans et 7,5 ans CU/CS et 9,2 ans CU). Les résultats obtenus se présentent sous forme de valeurs numériques des temps de relaxation (T_1 et T_2) qui dépendent de la mobilité moléculaire de l'échantillon analysé, et sont inversement proportionnels à la densité de réticulation du matériau.

Les Figure 122 et Figure 123 représentent les variations des temps de relaxation longitudinal (T_1) et transversal (T_2) en fonction de la variation de DRC due à une dégradation chimique. Nous remarquons une diminution de T_1 et T_2 pour les échantillons vieillis 6,3 ans et 7,5 ans CU/CS et leur augmentation pour l'échantillon vieilli 9,2 ans CU, attestant respectivement d'une augmentation et d'une diminution de la densité de réticulation. Les résultats de RMN confirment donc les résultats de DIDC et de gonflement à l'équilibre.

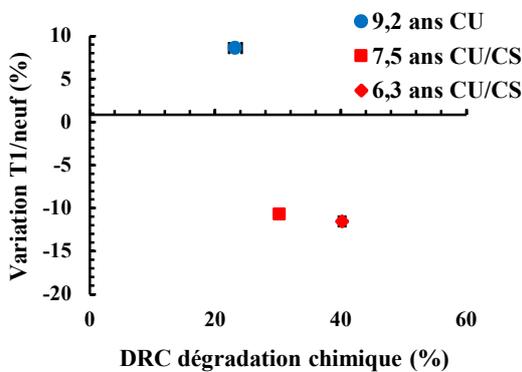


Figure 122- Variation du temps de relaxation T_1 en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique après vieillissement sur site industriel

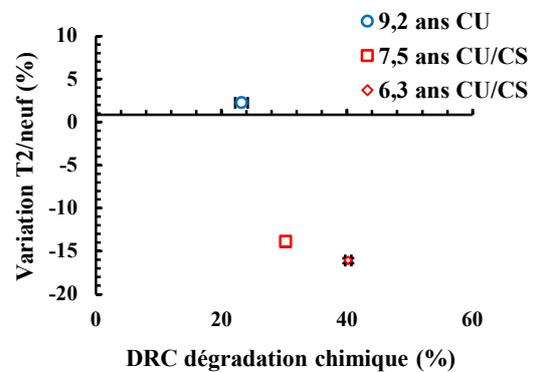


Figure 123- Variation du temps de relaxation T_2 en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique après vieillissement sur site industriel

2.2.2.3. Essais de DMA

Les essais de DMA ont été réalisés sur les mêmes échantillons qui ont été analysés par RMN (neuf ; vieillis 6,3 ans et 7,5 ans CU/CS et 9,2 ans CU sur site industriel). La Figure 124 et la Figure 125 représentent, respectivement, la variation de leur module élastique et de l'angle de perte en fonction de la température, à une fréquence de 1 Hz et une vitesse de 5 °C/min. Les transitions thermiques déterminées à partir de ces essais sont récapitulées dans le Tableau 14.

Tableau 14- Evolution des transitions physiques du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) pour les échantillons à l'état neuf et vieillis en conditions réelles sur site industriel

Echantillons	T_g (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)
Neuf	-112	-85	-36
Vieilli 9,2 ans CU	-	-79	-40
Vieilli 6,3 ans CU/CS	-115	-78	-38
Vieilli 7,6 ans CU/CS	-113	-78	-37

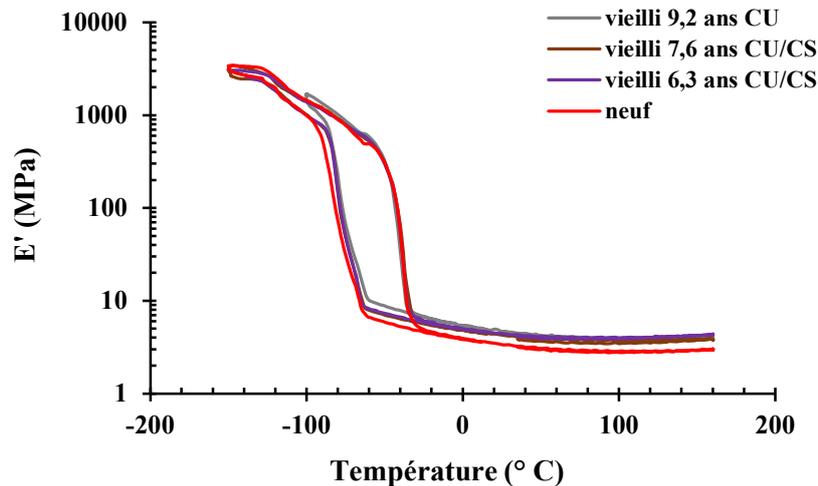


Figure 124- Variation du module élastique en fonction de la température des échantillons du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis en conditions réelles

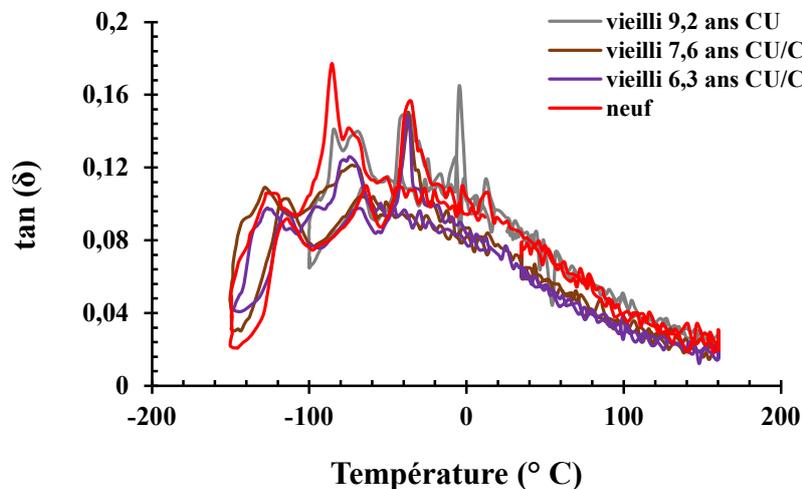


Figure 125- Variation de l'angle de perte en fonction de la température des échantillons du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis en conditions réelles

Nous constatons que les températures des transitions physiques sont comparables entre les états vieillis et l'état neuf. En comparant ces résultats avec ceux obtenus en DSC, nous constatons des différences au niveau des grandeurs dues à des vitesses de programme thermique différentes.

En revanche, nous remarquons une augmentation du module élastique au niveau du plateau caoutchoutique (représenté sur la Figure 126) d'environ 1 MPa après vieillissement réel CU et CU/CS, par rapport à l'état neuf.

Ces résultats de DMA confortent ceux des précédentes caractérisations des échantillons vieillis CU/CS sur site industriel, orientant l'hypothèse du mécanisme vers une réticulation prédominante. En revanche, l'échantillon vieilli CU montre un résultat opposé à ceux observés en RMN, microdureté et gonflement à l'équilibre, traduisant plutôt une augmentation de la densité de réticulation (augmentation du module élastique). Contrairement aux essais de gonflement à l'équilibre qui révèlent des informations sur les variations chimiques, les essais de DMA regroupent des informations sur les variations physiques (enchevêtrement) et chimiques (réticulation). Il est donc possible que la DMA révèle surtout l'augmentation des enchevêtrements pour l'échantillon vieilli CU, ce qui ne peut pas être détecté par gonflement.

Ne disposons que d'un seul résultat pour les échantillons vieillis CU, celui-ci ne nous permet pas d'infirmer l'hypothèse de prédominance du mécanisme d'hydrolyse après vieillissement réel CU.

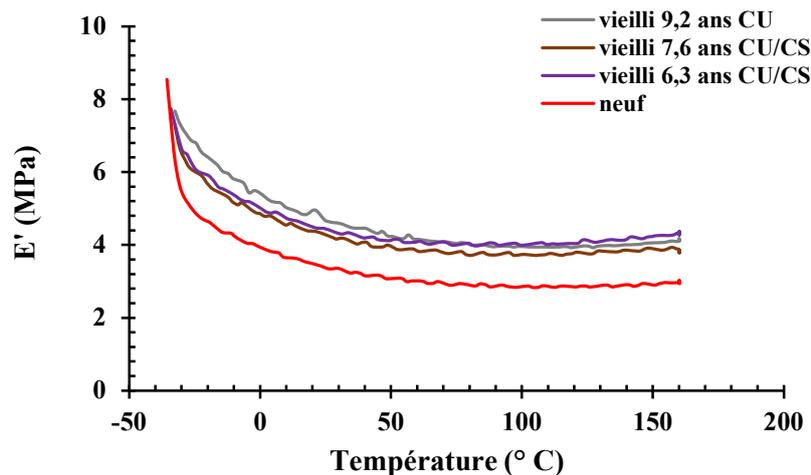


Figure 126- Variation du module caoutchoutique en fonction de la température des échantillons du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis en conditions réelles

2.3. Hydrolyse suivie de recombinaisons

Grâce aux résultats des vieillissements sous humidité, nous avons constaté que l'évolution de la DRC est sensible au taux d'humidité. D'ailleurs, nous avons vu que 40 % HR est un taux d'humidité critique à partir duquel la DRC commence à augmenter. A l'issue de ces résultats, nous avons évoqué la possibilité d'un mécanisme d'hydrolyse suivi de recombinaisons avec une prédominance des coupures de chaînes aux faibles taux d'humidité (< 30 % HR), et une prédominance des recombinaisons aux taux d'humidité plus élevés (> 30 % HR).

Si ces hypothèses sont confirmées, les joints devraient montrer une diminution de leur densité de réticulation à faible taux d'humidité, puis son augmentation avec l'augmentation du taux d'humidité. Ces variations devraient être suivies, respectivement, d'un ramollissement suivi d'un durcissement des joints à fort taux d'humidité.

Les variations du taux de gonflement et de la DIDC sont représentés en fonction de la variation de la DRC due à la dégradation chimique, après 30 jours d'exposition à 70 °C, respectivement sur la Figure 127 et la Figure 128. Nous pouvons constater qu'à des taux d'humidité inférieurs à 50 % HR, les variations se situent dans le domaine des enchevêtrements, tandis qu'à 50 % HR les variations se situent aux frontières de ce domaine. Il est possible que les coupures de chaînes due à l'hydrolyse à ces taux d'humidité n'aient pas d'influence directe sur l'évolution de ces caractéristiques.

A partir de 70 % HR, nous pouvons observer des tendances vers une diminution du taux de gonflement et une augmentation de la microdureté DIDC, pouvant éventuellement attester de la présence de recombinaisons.

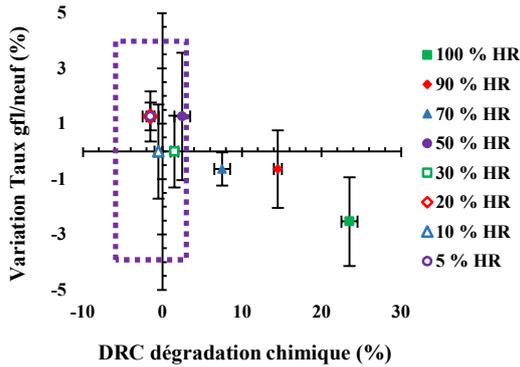


Figure 127- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous différents taux d'humidité

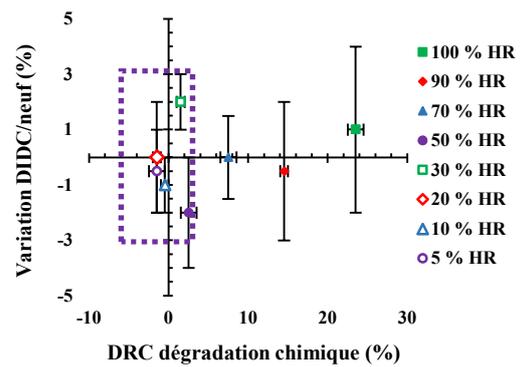


Figure 128- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous différents taux d'humidité

Sont représentés, de la même manière, les résultats obtenus après 108 jours d'exposition sous 50 % HR, sur la Figure 129 pour la variation du taux de gonflement et sur la Figure 130 pour la variation de la microdureté DIDC.

Nous constatons que l'augmentation de la température, entraîne la diminution du taux de gonflement accompagnée d'une augmentation de la microdureté DIDC. Il semble que sous 50 % HR, un temps plus long ou une température plus élevée soient nécessaires pour observer l'effet des recombinaisons sur l'évolution de ces deux caractéristiques.

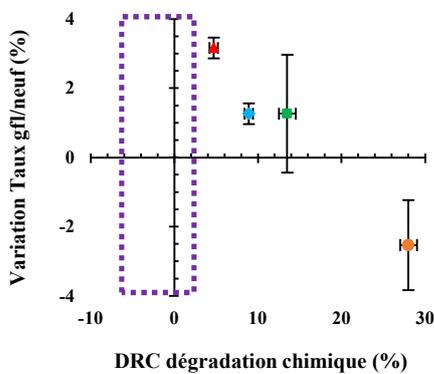


Figure 129- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous 50 % HR

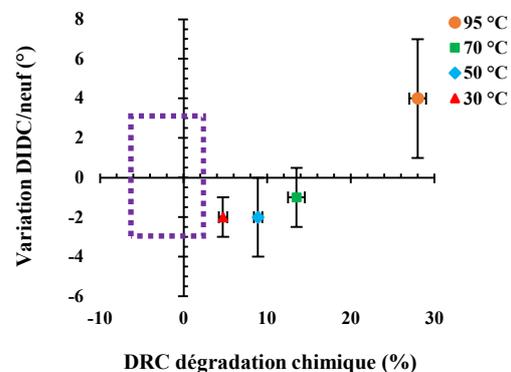


Figure 130- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC dégradation chimique sous 50 % HR

De même, les variations du taux de gonflement et de la DIDC sont représentées en fonction de la variation de la DRC due à la dégradation chimique pour les vieillissements de 108 jours au contact du PP sous air sous 50 % HR sur la Figure 131 et la Figure 132, respectivement.

Nous constatons qu'il y a une tendance vers une diminution du taux de gonflement et une augmentation de la microdureté DIDC avec l'augmentation de la température. Les résultats

vont dans le même sens que ceux obtenus en absence de PP, c'est-à-dire vers une prédominance des recombinaisons sous 50 % HR qui est plus visible à haute température.

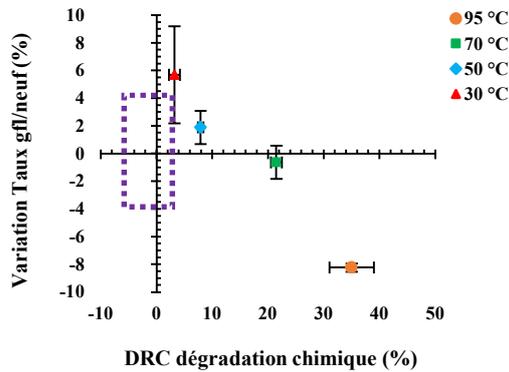


Figure 131- Variation du taux de gonflement en fonction de la variation de la DRC *dégradation chimique* sous air sous 50 % HR au contact du PP à court terme (108 jours)

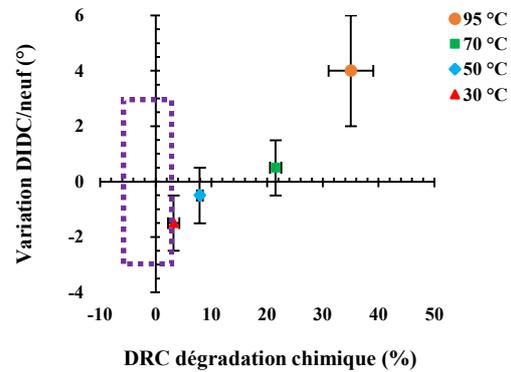


Figure 132- Variation de la DIDC en fonction de la variation de la DRC *dégradation chimique* sous air sous 50 % HR au contact du PP à court terme (108 jours)

Conclusions

Pour conclure, les différentes caractérisations réalisées après vieillissement réel et vieillissements accélérés nous ont permis de vérifier les hypothèses des mécanismes de vieillissement physiques et chimiques (réversibles et irréversibles) avancées pour expliquer les évolutions de DRC.

Dans un premier temps, les analyses DSC réalisées mettant en évidence le passé thermique des différents joints vieillis en service, montrent une diminution de la capacité calorifique et de l'enthalpie de cristallisation à chaud à la suite d'une trempe. Ces diminutions sont également observées dans le cas de certains vieillissements accélérés. Le rapprochement des chaînes sous compression conduit à une augmentation de leurs interactions favorisant, d'un part, la formation des enchevêtrements des chaînes pendantes et des extrémités de chaînes et, d'autre part, une configuration propice à la cristallisation durant la trempe, ne permettant donc pas la détection de la cristallisation lors du premier balayage. Les analyses de DSC réalisées après gonflement montrent un comportement semblable à celui de l'état neuf. Il semble alors que le gonflement redonne une mobilité moléculaire entraînant le réarrangement des chaînes, et attestant de la réversibilité du mécanisme.

Dans un second temps, les résultats de DSC nous ont également permis, en utilisant une loi d'Arrhenius, de déterminer les temps d'enchevêtrement et les valeurs de DRC dues uniquement au mécanisme d'enchevêtrement, qui varient avec la température. De plus, cela nous a permis

de déduire les valeurs de DRC dues à la dégradation chimique. Cependant, toutes ces valeurs demeurent des approximations fortes. En effet, nous ne disposons pas d'assez de points sous atmosphère inerte à 100 °C, ce qui nous contraint d'utiliser des vieillissements sous d'autres atmosphères où nous supposons la dégradation chimique négligeable.

Ensuite, les résultats de caractérisation physico-chimique (DIDC, gonflement à l'équilibre et RMN) nous ont permis de vérifier les hypothèses liées aux mécanismes irréversibles (réticulation oxydantes, coupures de chaîne, hydrolyse suivie de recombinaisons). Nous avons tout d'abord déterminé un domaine en DRC, microdureté DIDC et taux de gonflement dans lequel les variations ne sont dues qu'aux enchevêtrements et nous l'avons utilisé comme état de référence (vieillissements sous atmosphère inerte). Cela nous a permis de distinguer les états de vieillissement dans lesquels se produit également une dégradation chimique.

Effectivement, nous avons pu vérifier que le mécanisme responsable du vieillissement réel sur site industriel semble être une hydrolyse suivie de recombinaisons, avec une prédominance des coupures de chaîne dans le cas du vieillissement réel CU, et une prédominance des recombinaisons, probablement accompagnée de réticulation oxydante, dans le cas du vieillissement réel CU/CS. Les caractérisations après vieillissements accélérés nous ont permis de vérifier les hypothèses liées à la réticulation oxydante en présence d'oxygène à haute température et celle de l'hydrolyse suivie de recombinaisons en présence d'humidité. Nous avons également pu voir que ces différents mécanismes sont thermo-activés et dépendent de la durée d'exposition.

Annexes

Annexe 1. Résultats de DSC

Dans ce qui suit, nous récapitulons sous forme de tableaux les résultats de DSC, avant et après gonflement, réalisées sur des échantillons vieillis en conditions réelles sur site industriel et vieillis de manière accélérée en laboratoire.

a) Vieillissement réel sur site industriel

Le Tableau 15 récapitule les résultats DSC avant et après gonflement des échantillons vieillis CU, tandis que le Tableau 16 et le Tableau 17 récapitulent, respectivement, les résultats DSC avant et après gonflement des échantillons vieillis CU/CS

Tableau 15- Résultats de DSC avant et après gonflement du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis CU sur site industriel

		6 ans CU		8,2 ans CU		9,2 ans CU	
		Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
Premier balayage	T _g (°C)	-123	-125	-122	-125	-123	-122
	ΔC_p (J/g. °C)	0,160	0,237	0,107	0,230	0,170	0,257
	T _{c_1} (°C)	-106	-98	-	-98	-98	-95
	ΔH_{c_1} (J/g)	-0,47	-9,1	-	-10,1	-4,9	-10
	T _{f_1} (°C)	-45	-42	-44	-42	-43	-43
	ΔH_{f_1} (J/g)	15	15	16	16	17	16
Refroidissement	T _{c_2} (°C)	-75	-77	-75	-87	-76	-81
	ΔH_{c_2} (J/g)	-16	-16	-16	-14	-15	-14
Deuxième balayage	T _{f_2} (°C)	-43	-42	-42	-42	-43	-43
	ΔH_{f_2} (J/g)	16	14	16	15	17	16

Tableau 16- Résultats de DSC avant gonflement du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis CU/CS sur site industriel

		4,5 ans CU/CS	6,3 ans CU/CS	7,5 ans CU/CS	7,6 ans CU/CS	11,5 ans CU/CS
Premier balayage	T _g (°C)	-123	-122	-122	-121	-120
	ΔC_p (J/g. °C)	0,184	0,127	0,098	0,080	0,102
	T _{c_1} (°C)	-100	-	-106	-	-
	ΔH_{c_1} (J/g)	-3,8	-	-0,1	-	-
	T _{f_1} (°C)	-44	-45	-47	-44	-45
	ΔH_{f_1} (J/g)	15	16	15	17	16
Refroidissement	T _{c_2} (°C)	-75	-74	-75	-74	-77
	ΔH_{c_2} (J/g)	-16	-16	-16	-15	-15
Deuxième balayage	T _{f_2} (°C)	-44	-43	-45	-42	-44
	ΔH_{f_2} (J/g)	15	16	18	19	17

Tableau 17- Résultats de DSC Apr7s gonflement du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis CU/CS sur site industriel

		4,5 ans CU/CS	6,3 ans CU/CS	7,5 ans CU/CS	7,6 ans CU/CS	11,5 ans CU/CS
Premier balayage	T g (°C)	-123	-126	-126	-125	-124
	ΔC_p (J/g, °C)	0,272	0,256	0,247	0,228	0,243
	T c_1 (°C)	-96	-97	-96	-96	-94
	$\Delta H c_1$ (J/g)	-10,7	-10	-10,2	-9,5	-9,6
	T f_1 (°C)	-44	-43	-42	-42	-44
	$\Delta H f_1$ (J/g)	15	14	15	14	16
Refroidissement	T c_2 (°C)	-79	-77	-77	-78	-78
	$\Delta H c_2$ (J/g)	-15	-16	-15	-15	-15
Deuxième balayage	T f_2 (°C)	-44	-42	-42	-42	-43
	$\Delta H f_2$ (J/g)	15	15	16	13	17

b) Vieillissement sous atmosphère inerte et oxygénée

Le Tableau 18 et le Tableau 19 récapitulent les résultats de DSC, avant gonflement, des échantillons vieillis 30 jours sous atmosphère inerte et oxygénée, aux différentes températures.

Tableau 18- Résultats de DSC avant gonflement après 30 jours d'exposition sous atmosphère inerte et oxygénée à 30 °C et 70 °C

		30 °C			70 °C			
		N ₂	Air	O ₂	He	N ₂	Air	O ₂
Premier balayage	T g (°C)	-125	-125	-124	-123	-123	-121	-123
	ΔC_p (J/g, °C)	0,271	0,283	0,270	0,256	0,255	0,099	0,266
	T c_1 (°C)	-93	-96	-92	-91	-92	-	-94
	$\Delta H c_1$ (J/g)	-11	-10,8	-10,9	-11	-10,8	-	-11
	T f_1 (°C)	-45	-45	-45	-44	-44	-45	-44
	$\Delta H f_1$ (J/g)	14	14	16	16	15	16	15
Refroidissement	T c_2 (°C)	-81	-82	-79	-79	-79	-75	-78
	$\Delta H c_2$ (J/g)	-16	-16	-15	-15	-15	-15	-16
Deuxième balayage	T f_2 (°C)	-45	-45	-44	-44	-44	-43	-43
	$\Delta H f_2$ (J/g)	14	13	17	16	17	17	15

Tableau 19- Résultats de DSC avant gonflement après 30 jours d'exposition sous atmosphère inerte et oxygénée à 100 °C et 130 °C

		100 °C			130 °C			
		N ₂	Air	O ₂	He	N ₂	Air	O ₂
Premier balayage	T _g (°C)	-125	-124	-124	-119	-125	-123	-124
	ΔC _p (J/g. °C)	0,102	0,146	0,267	0,104	0,271	0,274	0,135
	T _{c_1} (°C)	-105	-100	-94	-	-98	-94	-101
	ΔH _{c_1} (J/g)	-0,098	-4	-10,9	-	-9,5	-10	-2,2
	T _{f_1} (°C)	-43	-44	-45	-45	-43	-43	-44
	ΔH _{f_1} (J/g)	15	15	14	15	17	14	16
Refroidissement	T _{c_2} (°C)	-76	-75	-77	-74	-78	-77	-75
	ΔH _{c_2} (J/g)	-16	-16	-17	-16	-16	-16	-16
Deuxième balayage	T _{f_2} (°C)	-41	-41	-44	-43	-42	-43	-43
	ΔH _{f_2} (J/g)	16	16	14	16	16	15	16

c) Vieillissement sous air (à long terme)

Le Tableau 20 et le Tableau 21 récapitulent les résultats de DSC, avant et après gonflement, des échantillons vieillis 1 an et 2 ans sous air (< 50 % HR), aux différentes températures.

Tableau 20- Résultats de DSC des échantillons prélevés du lot 2307 (Ø = 5 mm) vieillis 1 an et 2 ans sous air à différentes températures (avant gonflement)

		1 an			2 ans		
		60 °C	80 °C	100 °C	60 °C	80 °C	100 °C
Premier balayage	T _g (°C)	-123	-119	-118	-119	-125	-124
	ΔC _p (J/g. °C)	0,181	0,124	0,109	0,123	0,096	-0,112
	T _{c_1} (°C)	-102	-102	-	-104	-104	-102
	ΔH _{c_1} (J/g)	-0,94	-0,29	-	-0,22	-0,49	-0,53
	T _{f_1} (°C)	-44	-44	-43	-45	-45	-43
	ΔH _{f_1} (J/g)	14	15	15	14	16	16
Refroidissement	T _{c_2} (°C)	-74	-75	-75	-76	-77	-77
	ΔH _{c_2} (J/g)	-17	-16	-16	-17	-16	-16
Deuxième balayage	T _{f_2} (°C)	-43	-42	-42	-43	-44	-43
	ΔH _{f_2} (J/g)	14	15	16	15	17	17

Tableau 21- Résultats de DSC des échantillons prélevés du lot 2307 ($\varnothing = 5$ mm) vieillis 1 an et 2 ans sous air à différentes températures (après gonflement)

		1 an			2 ans		
		60 °C	80 °C	100 °C	60 °C	80 °C	100 °C
Premier balayage	T_g (°C)	-123	-123	-122	-124	-124	-124
	ΔC_p (J/g. °C)	0,267	0,215	0,244	0,273	0,253	0,279
	T_{c_1} (°C)	-97	-95	-96	-98	-98	-95
	ΔH_{c_1} (J/g)	-10	-10	-9,9	-9,9	-9,8	-10,6
	T_{f_1} (°C)	-44	-42	-42	-43	-43	-43
	ΔH_{f_1} (J/g)	16	16	16	14	16	16
Refroidissement	T_{c_2} (°C)	-86	-87	-82	-86	-83	-82
	ΔH_{c_2} (J/g)	-13	-14	-14	-15	-14	-14
Deuxième balayage	T_{f_2} (°C)	-45	-43	-43	-44	-44	-44
	ΔH_{f_2} (J/g)	16	15	16	14	16	16

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Joint Français, « Les joints toriques : Les bagues anti-extrusion ». Joint Français, 2015.
- [2] Y. De Zélicourt, « Caoutchoucs : méthodes d'obtention et propriétés », *Ref: TIP100WEB - « Plastiques et composites »*, 10 janvier 2015. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/proprietes-generales-des-plastiques-42152210/caoutchoucs-methodes-d-obtention-et-proprietes-am7705/> (consulté le 18 juin 2019).
- [3] Y. De Zélicourt, « Applications des caoutchoucs hors pneu », *Technique de l'ingénieur*, p. 21, mars 2017.
- [4] M. L. Huggins, « Properties and structure of polymers », *Journal of Polymer Science*, vol. 47, n° 149, p. 537-537, 1960, doi: 10.1002/pol.1960.1204714974.
- [5] LRCCP, « Les caoutchoucs silicones », Paris, 2006.
- [6] Norme NF ISO 815-1, « Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique : Détermination de la déformation rémanente après compression - Partie 2 : À basses températures ». norme française, mars 2020.
- [7] J. Wise, K. T. Gillen, et R. L. Clough, « General solution for the basic autoxidation scheme », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 47, p. 149-161, 1995.
- [8] M. Patel et A. R. Skinner, « Thermal ageing studies on room-temperature vulcanised polysiloxane rubbers », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 73, n° 3, p. 399-402, janv. 2001, doi: 10.1016/S0141-3910(01)00118-5.
- [9] R. Bernstein et T. K. Gillen, « Fluorosilicone and Silicone O-ring Aging Study ». Sandia, octobre 2007.
- [10] K. T. Gillen, R. Bernstein, et M. H. Wilson, « Predicting and confirming the lifetime of o-rings », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 87, n° 2, p. 257-270, févr. 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.019.
- [11] E. A. Salazar, J. G. Curro, et K. T. Gillen, « Physical and chemical stress relaxation of a fluoroelastomer », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 21, n° 6, p. 1597-1605, juin 1977, doi: 10.1002/app.1977.070210615.
- [12] M. Patel, P. R. Morrell, et J. Evans, « Load bearing property testing of a silica filled room temperature vulcanised polysiloxane rubber », *Polymer Testing*, vol. 23, n° 5, p. 605-611, oct. 2003, doi: 10.1016/j.polymertesting.2003.10.007.
- [13] Norme NF ISO 11346, « Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique - Estimation de la durée de vie et de la température maximale d'utilisation ». 26 décembre 2014.
- [14] A. Tobolsky et H. Eyring, « Mechanical Properties of Polymeric Materials », p. 11.
- [15] M. L. Williams, R. F. Landel, et J. D. Ferry, « The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, n° 14, p. 3701-3707, juill. 1955, doi: 10.1021/ja01619a008.
- [16] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, 3rd edition. New York Chichester Brisbane: John Wiley and Sons, C 1980, 1980.
- [17] M. Le Huy et G. Evrard, « Methodologies for lifetime predictions of rubber using Arrhenius and WLF models », *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 261-262, n° 1, p. 135-142, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1522-9505(19981201)261-262:1<135::AID-APMC135>3.0.CO;2-W.
- [18] J. D. Ferry, « Viscoelastic properties of polymers », *JOHN WILEY & SONS*, p. 15, 1980.

- [19] E. Richaud, « Durabilité des Geotextiles en Polypropylène », ENSAM, 2006.
- [20] K. T. Gillen et M. Celina, « The wear-out approach for predicting the remaining lifetime of materials », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 71, n° 1, p. 15-30, janv. 2000, doi: 10.1016/S0141-3910(00)00112-9.
- [21] K. T. Gillen, M. Celina, et R. Bernstein, « Review of Some Important Issues and Resolutions when Lifetime Predictions of Elastomers are Made Using Accelerated Aging Techniques », *186 meeting Rubber Division (ACS)*, p. 33, 2014.
- [22] M. C. Celina, « Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, n° 12, p. 2419-2429, déc. 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.024.
- [23] M. Patel, M. Soames, A. R. Skinner, et T. S. Stephens, « Stress relaxation and thermogravimetric studies on room temperature vulcanised polysiloxane rubbers », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 83, n° 1, p. 111-116, mai 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(03)00231-3.
- [24] A. Labouriau, T. Robison, L. Meincke, D. Wroblewski, D. Taylor, et J. Gill, « Aging mechanisms in RTV polysiloxane foams », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 121, p. 60-68, nov. 2015, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.013.
- [25] A. Kömmling, M. Jaunich, et D. Wolff, « Aging of Elastomeric Seals for Storage Casks – 15080 ». BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, 15 mars 2019.
- [26] C. Janin, « Matières premières du caoutchouc », *Ref: TIP100WEB - « Plastiques et composites »*, 10 décembre 2016. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/caoutchoucs-42615210/matieres-premieres-du-caoutchouc-am8010/> (consulté le 18 juin 2019).
- [27] Mooc-IFOCA, Paris. *A la découverte du caoutchouc : Un matériau remarquable - Session 5*, (mars 2018).
- [28] B. Laubie et P. Germain, « Fin de vie des silicones », 2013.
- [29] A. Colas, « Silicones : Preparation, Properties and Performance », *Dow Corning, Life Science*, p. 14.
- [30] H. Guivier, « Silicones Si », *Technique de l'ingénieur*, p. 31, nov. 1982.
- [31] GELEST, « Reactive Silicones : Forging new polymer links ». https://www.gelest.com/themencode-pdf-viewer/?file=https://www.gelest.com/wp-content/uploads/Reactive_Silicones.pdf (consulté le 13 août 2021).
- [32] Elkem, « Silicones ». A Bluestar Company.
- [33] B. Laubie, « Dégradation bio-physico-chimique des élastomères silicones : Influence du catalyseur de polycondensation et impacts environnementaux », *Chimie de Lyon*, 2012. Consulté le: 30 mai 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://theses.insa-lyon.fr/>
- [34] J. Ames, « Silicones and their applications », *Journal of Scientific Instruments*, vol. 35, n° 1, p. 1-8, 1958, doi: 10.1088/0950-7671/35/1/302.
- [35] F. De Buyl, « Silicone sealants and structural adhesives », *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 21, n° 5, p. 411-422, janv. 2001, doi: 10.1016/S0143-7496(01)00018-5.
- [36] C.-A. Naudin et C. Clozza, « Charges », *Technique de l'ingénieur*, août 1987.
- [37] E. L. Warrick, O. R. Pierce, K. E. Polmanteer, et J. C. Saam, « Silicone Elastomer Developments », *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 52, n° 3, p. 437-525, juill. 1979, doi: 10.5254/1.3535229.
- [38] M. Biron, « Silicones ou siloxanes - Structure et propriétés », *Technique de l'ingénieur*, p. 20, 2007.

- [39] M. Biron, « Silicones ou siloxanes - Applications », *Ref: TIP580WEB - « Matériaux fonctionnels »*, 10 octobre 2007. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-a-proprietes-mecaniques-42535210/silicones-ou-siloxanes-n2882/> (consulté le 18 juin 2019).
- [40] P. R. Lewis, « Failure of Plastics and Rubber Products : Causes, Effects and Case Studies Involving Degradation : Author David Wright », *Polymer Testing*, vol. 20, n° 8, p. 945-945, 2001, doi: 10.1016/S0142-9418(01)00036-8.
- [41] M. Le Huy et X. Colin, « Dossier CIFRE : “Etude du vieillissement d’un silicone de type VMQ sous contrainte mécanique” », 2018.
- [42] E. Richaud et J. Verdu, « Vieillissement chimique des polymères - Mécanismes de dégradation », *Technique de l'ingénieur*, p. 23, 2011.
- [43] B. Fayolle et J. Verdu, « Vieillissement physique des matériaux polymères », *Technique de l'ingénieur*, p. 22, 2005.
- [44] M. Patel, P. R. Morrell, et A. R. Skinner, « Physical & thermal properties of model polysiloxane rubbers: impact of crosslink density and tin concentration », *Macromol. Symp.*, vol. 180, n° 1, p. 109-124, mars 2002, doi: 10.1002/1521-3900(200203)180:1<109::AID-MASY109>3.0.CO;2-Y.
- [45] M. Patel, P. R. Morrell, et J. J. Murphy, « Continuous and intermittent stress relaxation studies on foamed polysiloxane rubber », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 87, n° 1, p. 201-206, juill. 2004, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.020.
- [46] K. E. Polmanteer, « New Developments in Silicone Elastomers », *J. Elastoplast*, vol. 2, n° 94, p. 165, juill. 1979.
- [47] A. F. Bulkin, V. S. Papkov, A. A. Zhdanov, et K. A. Andrianov, « Characteristics of the Oxidation of Poly(phenylmethylsiloxane) Liquids », *Vysokamol. Soedin., Ser. B*, vol. 20, n° 1, p. 70-3, 1978.
- [48] C. Chen, Z. Jia, W. Ye, Z. Guan, et Y. Li, « Thermo-oxidative aging analysis of HTV silicone rubber used for outdoor insulation », *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.*, vol. 24, n° 3, p. 1761-1772, juin 2017, doi: 10.1109/TDEI.2017.005751.
- [49] R. A. Rhein, « Thermally Stable Elastomers : A Review », *Naval Weapons Center CHINA LAKE, CALIFORNIA*, p. 42, oct. 1983.
- [50] D. P. Jones, « Heat Stabilizers for Silicone Rubber », *German Patent 2,617,434*, nov. 1976.
- [51] Midland Silicones Ltd, « Organopolysiloxone Elastomers », *British Patent 867,066*, mai 1961.
- [52] J. Stein et L. C. Rutzman, « Stress Relaxation Studies of Model Silicone RTV Networks », *General Electric Corporate Research and Development Center, Schenectady*, vol. 36, p. 511-521, 1988.
- [53] M. Patel, P. Morrell, J. Cunningham, N. Khan, R. S. Maxwell, et S. C. Chinn, « Complexities associated with moisture in foamed polysiloxane composites », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, n° 2, p. 513-519, nov. 2007, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.026.
- [54] J. G. Curro, D. S. Pearson, et E. Helfand, « Viscoelasticity of randomly crosslinked polymer networks. Relaxation of dangling chains », *Macromolecules*, vol. 18, n° 6, p. 1157-1162, juin 1985, doi: 10.1021/ma00148a020.
- [55] J. G. Curro et P. Pincus, « A Theoretical Basis for Viscoelastic Relaxation of Elastomers in the Long-Time Limit », vol. 16, n° 4, p. 4, 1983.

- [56] C. Joubert, A. Michel, L. Choplin, et P. Cassagnau, « Influence of the crosslink network structure on stress-relaxation behavior: Viscoelastic modeling of the compression set experiment », *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, vol. 41, n° 15, p. 1779-1790, août 2003, doi: 10.1002/polb.10530.
- [57] N. Grassie et I. G. Macfarlane, « The thermal degradation of polysiloxanes—I. Poly(dimethylsiloxane) », *European Polymer Journal*, vol. 14, n° 11, p. 875-884, janv. 1978, doi: 10.1016/0014-3057(78)90084-8.
- [58] M. Patel, A. R. Skinner, et R. S. Maxwell, « Sensitivity of condensation cured polysiloxane rubbers to sealed and open-to air thermal ageing regimes », *Polymer testing*, vol. 24, n° 5, p. 663-668, mars 2005, doi: 10.1016/j.polymertesting.2005.03.013.
- [59] N. S. Tomer, F. Delor-Jestin, L. Frezet, et J. Lacoste, « Oxidation, Chain Scission and Cross-Linking Studies of Polysiloxanes upon Ageings », *OJOPM*, vol. 02, n° 02, p. 13-22, 2012, doi: 10.4236/ojopm.2012.22003.
- [60] R. C. Ostthoff, S. W. Kantor, et W. T. Grubb, « The Mechanism of the Acid- and Base-catalyzed Equilibration of Siloxanes », *Contribution from the General Electric Research Laboratory*, vol. 76, p. 8, mai 1954.
- [61] M. Zeldin, « Kinetics of thermal depolymerization of trimethylsiloxy end-blocked polydimethylsiloxane and polydimethylsiloxane- N-phenylsilazane copolymer », *Science of the Total Environment*, vol. 73, n° 1, p. 71-85, 1988.
- [62] A. C.-M. Yang, « Filler-induced softening effect in thermally aged polydimethylsiloxane elastomers », *Polymer*, vol. 35, n° 15, p. 3206-3211, juill. 1994, doi: 10.1016/0032-3861(94)90123-6.
- [63] M. Patel et A. R. Skinner, « The Effect of Thermal Aging on the Non-Network Species in Room Temperature Vulcanized Polysiloxane Rubbers », *Synthesis and Properties of Silicones and Silicone-Modified Materials*, p. 138-150, 2003.
- [64] C. Madeleine-Perdrillat, « Approche expérimentale et théorique de la dégradation des polydiméthylsiloxanes », Blaise Pascal, 2012.
- [65] Devatec, « Table de teneur en humidité ».
- [66] L. Dugautier et H. A. Brahami, « Essais complémentaires de vieillissement de joints sous déformation », Rapport LRCCP R372549, janv. 2019.
- [67] Norme NF ISO 48-2, « Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique - Détermination de la dureté - Partie 2 : dureté comprise entre 10 DIDC et 100 DIDC ». norme française, décembre 2018.
- [68] K. Saalwachter, M. Kluppel, H. Luo, et H. Schneider, « Chain Order in Filled SBR Elastomers: a Proton Multiple-Quantum NMR Study », *Springer*, vol. 27, p. 401-417, févr. 2004.
- [69] W. Chassé, M. Lang, J.-U. Sommer, et K. Saalwachter, « Cross-Link Density Estimation of PDMS Networks with Precise Consideration of Networks Defects », *Macromolecules*, p. 899-912, déc. 2011.
- [70] K. Numata, H. Kurokawa, S. Kawaguchi, S. Sekine, Y. Nakazawa, et A. Asano, « Evaluation of sealability for aged rubber seals by spin-spin relaxation time », *Polymer Testing*, vol. 49, p. 147-155, févr. 2016, doi: 10.1016/j.polymertesting.2015.11.005.
- [71] A. E. Somers, T. J. Bastow, M. I. Burgar, M. Forsyth, et A. J. Hill, « Quantifying rubber degradation using NMR », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 70, n° 1, p. 31-37, janv. 2000, doi: 10.1016/S0141-3910(00)00076-8.

-
- [72] M. Garbarczyk, W. Kuhn, J. Klinowski, et S. Jurga, « Characterization of aged nitrile rubber elastomers by NMR spectroscopy and microimaging », *Polymer*, vol. 43, n° 11, p. 3169-3172, mai 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00142-8.
- [73] Norme NF T 46-050, « Caoutchouc - Analyse enthalpique différentielle (DSC) : Principes généraux ». norme française, 15 août 2015.
- [74] A. D. Cross, *Introduction à la pratique de la Spectroscopie InfraRouge*. Paris: AZOULAY, 1967.
- [75] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, Inc, 1998.
- [76] Norme ISO 4650, « Rubber — Identification — Infrared spectrometric methods ». International Standard, 15 décembre 2012.
- [77] « Table 7-4a Vapor Pressure of Water », 27 novembre 2011. <https://web.archive.org/web/20111127215441/http://www.fordhamprep.org/gcurran/sho/sho/reference/table74a.htm> (consulté le 27 septembre 2021).
- [78] stull Roland, « Chapter 4 : Moisture », *Meteorology for Scientists and Engineers*, p. 502, 2015.
- [79] R. Taillet, L. Villain, et P. Febvre, *Dictionnaire de physique*. De Boeck Supérieur, 2018.
- [80] Norme NF EN ISO 483, « Petites enceintes de conditionnement et d'essai utilisant des solutions aqueuses pour maintenir l'humidité à une valeur constante ». janvier 2006.
- [81] Norme NF ISO 2528, « Matériaux en feuilles — Détermination du coefficient de transmission de la vapeur d'eau — Méthode (de la capsule) par gravimétrie ». norme française, 29 décembre 2017.
- [82] Norme ASTM E 104-51, « Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions ». 1971.
- [83] L. Greenspan, « Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions », *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards*, vol. 81A, p. 89-96, 1977.
- [84] J. K. West, « Theoretical analysis of hydrolysis of polydimethylsiloxane (PDMS) », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 35, n° 4, p. 505-511, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(19970615)35:4<505::AID-JBM10>3.0.CO;2-A.
- [85] J. Wu, J. Dong, Y. Wang, et B. K. Gond, « Thermal oxidation ageing effects on silicone rubber sealing performance », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 135, p. 43-53, janv. 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.11.017.
- [86] C. Duval, « Polypropylènes (PP) », p. 23, 2004.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de la thèse était d'étudier le vieillissement des joints toriques en silicone VMQ utilisés dans une application de calage et d'amortissement mécanique à température ambiante. Les travaux ont donc été effectués dans l'optique de reproduire le vieillissement réel sur site industriel par des vieillissements accélérés en laboratoire, d'une part, pour estimer la durée de vie des joints et, d'autre part, pour déterminer les paramètres qui influent sur l'évolution de la DRC. L'ensemble de ces résultats devait nous permettre de proposer les mécanismes de vieillissement responsables de cette évolution et de les vérifier à l'aide d'une démarche analytique, en réalisant différentes caractérisations physico-chimiques et mécaniques.

Les joints toriques de 5 mm de diamètre ont été sollicités plusieurs années sous 22 % de compression, sur le site industriel sous atmosphère ambiante (sous air sans contrôle d'humidité), sous deux types de sollicitation : sous compression seule (CU) et sous compression couplée au cisaillement (CU/CS). Dans un premier temps, des évaluations de la DRC à long terme ont été réalisées sur les différents joints vieillis en conditions réelles. Les résultats ont montré une différence de comportement entre les deux types de vieillissement (CU et CU/CS), avec des DRC relativement plus élevées dans le cas du vieillissement CU/CS comparé au vieillissement CU. Des premières hypothèses ont été émises afin d'expliquer, d'une part, la différence de comportement entre les deux types de vieillissement et, d'autre part, l'augmentation de la DRC après uniquement quelques années de mise en service. En effet, la DRC atteint 43 % après 6,3 ans en CU/CS, associée à une réticulation dominante du joint silicone (gonflement à l'équilibre diminué et dureté augmentée par rapport à l'état neuf). L'augmentation de la DRC et la différence de comportement entre les deux types de vieillissement pourraient être liées aux paramètres atmosphériques (humidité, oxygène ou matériau de contact) et/ou au mode de sollicitation des joints (CU et CU/CS) dans le temps (entre 4 et 11 ans sur site industriel). En effet, ces différents facteurs peuvent engendrer des mécanismes de vieillissement physiques (enchevêtrement des chaînes pendantes et des extrémités de chaîne) et chimiques (réticulation oxydante, coupures de chaînes ou hydrolyse suivie de recombinaisons).

Afin d'essayer de reproduire le vieillissement réel et de déterminer les paramètres responsables de l'évolution de la DRC, des expositions accélérées ont été réalisées en laboratoire à l'aide de montages de DRC. Ces montages ont été conçus, d'une part, pour solliciter des segments de

jointes sous compression seule (22 % de compression) ou sous compression/cisaillement (2 mm de déplacement) et, d'autre part, pour pouvoir solliciter des joints complets sous compression/cisaillement (avec 10 ° et 40 ° de rotation). Tout d'abord, des vieillissements sous air ambiant en étuves ventilées sans contrôle d'humidité (estimée < 50 % HR) ont été effectués en faisant varier le temps (à court terme entre 1 à 102 jours, et à long terme entre 1 an et 2 ans), la température (entre 30 °C et 160 °C), le type de sollicitation (CU et CU/CS), le taux de compression (entre 15 % et 50 %) et la prise en compte ou non de la dilatation thermique des silicones ($\alpha = 280 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), afin de se rapprocher au mieux des conditions du vieillissement réel. Ensuite, afin de vérifier l'effet de l'oxygène, des vieillissements de 30 jours ont été menés sous 22 % de compression en atmosphère inerte (N₂ et He) et oxygénée (entre 21 % et 99,9 % d'O₂), en absence presque totale d'humidité (< 0,0015 % HR), à différentes températures (entre 30 °C et 130 °C). Ensuite, l'effet de l'humidité a été vérifié en réalisant des vieillissements de 30 jours à 70 °C sous 22 % de compression à différents taux d'humidité (entre 5 % HR et 100 % HR). Des vieillissements ont également été menés sous 50 % HR pendant 108 jours à différentes températures (entre 30 °C et 95 °C), durant 620 jours à 70 °C. Enfin, des vieillissements au contact d'une plaque en PP ont été effectués sous 22 % de compression sous air ambiant (< 50 % HR), sous atmosphères inerte et oxygénée, ainsi que sous 50 % HR.

L'étude bibliographique, ainsi que le savoir-faire du LRCCP, ont permis de modéliser le comportement à long terme des joints silicone sous compression en utilisant le principe d'équivalence temps-température, via l'établissement de courbes maitresses de DRC, obtenues empiriquement par glissement des isothermes à différentes températures par rapport à une température de référence de 30 °C (température d'utilisation moyenne sur site industriel). En supposant que les facteurs de glissement suivent une loi d'Arrhenius, des énergies d'activation peuvent alors être évaluées et comparées par rapport à celles tirées de la littérature.

Tout d'abord, les vieillissements accélérés sous air ambiant (< 50 % HR) ont permis de montrer l'influence négligeable de certains paramètres sur l'évolution de la DRC : effet du cisaillement (sur segments joint et sur joints complets), de la dilatation thermique des joints en silicone, de la nature du lot (2307 ou 4464) et du diamètre de tore (5 mm ou 4,1 mm) des joints. Toutefois, il a été mis en évidence que le taux de compression peut être critique à 130 °C à partir de 30-40 % de compression, et que le temps et la température sont des facteurs accélérateurs de l'évolution de la DRC. A partir de ces premiers résultats, nous avons pu exclure le taux de compression et le type de sollicitation possibles comme facteurs influant sur l'évolution de la

DRC sur site industriel. La courbe maitresse établie sous air ambiant ($< 50 \% \text{ HR}$) à $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a permis d'estimer une énergie d'activation pour le facteur de glissement de l'ordre de 62 kJ/mol . Cette courbe maitresse a permis de constater, d'une part, que la DRC peut atteindre la valeur critique de 25% après 32 ans de mise en service et, d'autre part, que les vieillissements accélérés en laboratoire sont loin d'être représentatifs du vieillissement réel. L'augmentation de la DRC des joints silicone peut-être expliquée par l'enchevêtrement des chaînes pendantes et des extrémités de chaîne induites par le rapprochement des chaînes entre elles sous l'effet de la compression. Des réactions chimiques ne sont pas à exclure, ce qui a pu être vérifié avec la suite des résultats.

Ensuite, les vieillissements en atmosphères inerte (sous N_2 et He) et oxygénée (entre 21% et $99,9\%$ d' O_2) en absence presque totale d'humidité ($< 0,0015\% \text{ HR}$) ont permis de montrer qu'il n'y a aucun effet de l'oxygène à des températures inférieures à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DRC comparables entre atmosphères inerte et oxygénée). L'effet de l'oxygène se manifeste toutefois à partir de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, en faisant presque doubler la DRC à $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il est suggéré que l'évolution de la DRC sous atmosphère inerte soit due uniquement aux enchevêtrements des chaînes pendantes et des extrémités de chaîne sous l'effet de la compression. Le même mécanisme est également responsable des DRC sous atmosphère oxygénée à des températures inférieures à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour des températures supérieures ou égales à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, une réticulation oxydante vient probablement s'ajouter au mécanisme d'enchevêtrements faisant ainsi accélérer l'évolution de la DRC.

L'influence de l'humidité est en fait déterminante sur le comportement des silicones vieillis sous compression. En effet, les vieillissements sous atmosphère humide à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ont montré que la DRC diminuait pour une humidité inférieure à $30\% \text{ HR}$, puis qu'elle augmentait avec un taux d'humidité croissant. En se basant sur la littérature, nous avons suggéré qu'à faible taux d'humidité ($< 30\% \text{ HR}$), une hydrolyse, engendrant des coupures de chaîne, est à l'origine de la diminution de la DRC. Puis celle-ci est suivie de recombinaisons avec l'augmentation du taux d'humidité ($> 30\% \text{ HR}$), entraînant ainsi l'augmentation de la DRC. Par la suite, nous avons considéré $50\% \text{ HR}$ comme taux d'humidité critique au-dessus duquel la DRC commence véritablement à croître. Nous avons donc réalisé des vieillissements sous $50\% \text{ HR}$ à différentes températures, ce qui nous a permis d'établir une courbe maitresse à $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous $50\% \text{ HR}$, en utilisant une énergie d'activation de l'ordre de 59 kJ/mol (comparable à celle obtenue sous air ambiant sans contrôle d'humidité). Cette nouvelle courbe maitresse sous $50\% \text{ HR}$ semble se rapprocher des valeurs de DRC obtenues après vieillissement CU/CS sur site industriel, qui

demeurent tout de même supérieures. Ces résultats confirment l'importance de l'humidité sur l'évolution de la DRC des silicones, pouvant à la fois expliquer l'augmentation de la DRC sur site industriel et la différence de comportement entre les vieillissements CU et CU/CS.

Enfin, les vieillissements réalisés au contact du PP sous air ambiant (< 50 % HR) et sous air sous 50 % HR ont permis d'établir deux courbes maitresses à 30 °C, donnant ainsi accès à deux énergies d'activation proches (respectivement 62 kJ/mol et 60 kJ/mol). En comparant ces courbes maitresses avec celles établies en absence de PP, nous remarquons que le PP n'engendre pas d'effet supplémentaire sous air à 50 % HR, mais qu'il fait augmenter légèrement la DRC aux temps longs (i.e. aux hautes températures) sous air ambiant (< 50 % HR). Nous avons donc suggéré que le PP jouait le rôle de barrière imperméable confinant l'atmosphère autour des joints et diminuant l'humidité de quelques pourcents (< 5 % HR), ce qui est susceptible d'entraîner l'augmentation de la DRC.

La deuxième partie de l'étude consistait à vérifier les hypothèses de mécanismes proposées à l'issue des résultats de DRC, en réalisant des caractérisations physico-chimiques (DSC, analyses IRTF, gonflement à l'équilibre et analyses de RMN du solide) et mécaniques (microdureté DIDC et essais de DMA) après vieillissement réel et vieillissements accélérés.

Tout d'abord, les analyses DSC, réalisées selon un programme thermique mettant en évidence le passé thermique des échantillons (grâce à une trempe initiale), ont permis de vérifier l'hypothèse d'enchevêtrement des chaînes. Les résultats d'analyse ont montré, en effet, une diminution de la capacité calorifique (ΔC_p) et de l'enthalpie de cristallisation à chaud (ΔH_c), suite à la trempe, pour tous les échantillons vieillis en conditions réelles sur site industriel, ainsi que pour quelques échantillons vieillis en conditions accélérées. Ces résultats s'expliquent par le rapprochement des chaînes sous l'effet de la compression favorisant, d'un part, la formation des enchevêtrements des chaînes pendantes et des extrémités de chaîne et, d'autre part, une configuration propice à la cristallisation durant la trempe, ne permettant donc pas la détection de la cristallisation lors du premier balayage à chaud. De plus, ces interprétations sont vérifiées par les analyses DSC réalisées après gonflement à l'équilibre dans le cyclohexane, mettant en évidence les mêmes caractéristiques thermiques qu'à l'état neuf. Il semble alors que le gonflement redonne une mobilité moléculaire provoquant le réarrangement des chaînes, prouvant la réversibilité du mécanisme. Par la suite, nous avons tenté d'estimer le temps d'enchevêtrement à partir des valeurs de la capacité calorifiques résultant des vieillissements accélérés à 100 °C et du vieillissement réel à 30 °C. Une loi d'Arrhenius a été appliquée malgré

le manque de données à d'autres températures et, par ailleurs, les effets de la dégradation chimique à 100 °C ont été négligés. Les DRC dues uniquement aux enchevêtrements ont pu être distinguées et ont permis d'évaluer les valeurs de DRC dues à la dégradation chimique, en fonction de la température.

Dans un second temps, les caractérisations mécaniques et physico-chimiques des échantillons vieilliss sous atmosphère inerte a permis de définir un domaine de référence caractérisé par les valeurs de DRC, microdureté et taux de gonflement, dans lequel les variations ne sont dues qu'aux enchevêtrements. En dehors de ce domaine de référence, les états de vieillissement dominés par la dégradation chimique peuvent être distingués (réticulation oxydante, coupures de chaîne, hydrolyse suivie de recombinaisons). Ces résultats permettent de vérifier les hypothèses liées à la réticulation oxydante en présence d'oxygène à haute température et celle de l'hydrolyse suivie de recombinaisons en présence d'humidité. Ces différents mécanismes sont thermo-activés et dépendent de la durée d'exposition. Le vieillissement réel sur site peut ainsi être interprété par une hydrolyse suivie de recombinaisons, avec une prédominance des coupures de chaîne pour le vieillissement CU, et une prédominance des recombinaisons, probablement accompagnées d'une réticulation oxydante, pour le vieillissement CU/CS.

PERSPECTIVES

Bien que les résultats de ces travaux de thèse aient permis de déterminer les principaux paramètres influençant l'évolution de la DRC des silicones, plusieurs perspectives peuvent être proposées :

- Nous avons établi des courbes maitresses en considérant une seule énergie d'activation et, donc, un seul mécanisme prédominant quelle que soit la température. Il serait pertinent de réexaminer cette hypothèse en approfondissant l'évolution éventuelle de l'énergie d'activation avec la température, car cela peut entraîner des conséquences significatives sur l'estimation de la durée de vie.
- Des vieillissements sous atmosphère inerte (e.g. N₂) pourraient être conduits à différents temps et températures, ce qui permettrait, d'une part, de mieux estimer les temps d'enchevêtrement et, d'autre part, d'établir une courbe maitresse en DRC à 30 °C sous atmosphère inerte attribuable uniquement aux enchevêtrements. On obtiendrait alors une courbe maitresse de référence pour les autres atmosphères d'expositions, i.e. sous air ambiant (< 50 % HR) et sous air sous 50 % HR. Il serait possible, par la suite, de mieux observer l'effet des mécanismes chimiques sur l'évolution de la DRC.
- Il serait pertinent d'établir courbe maitresse sous air à un taux d'humidité plus élevé que 50 % HR (par exemple sous 70 % HR), afin d'être plus représentatif du vieillissement réel à long terme sur site industriel (par exemple après 6,3 ans et 11,5 ans sous CU/CS).
- Les analyses RMN pourraient être approfondies en s'intéressant davantage à la structure du silicone, afin de faire le lien éventuel avec les modifications chimiques au niveau des extrémités de chaîne. D'autres joints vieillis en conditions réelles sur site industriel et en conditions accélérées pourraient être également analysés pour mieux déterminer les temps de relaxation.
- L'analyse de réseau silicone non chargés de composition chimique initiale bien contrôlée (synthétisé en laboratoire) pourrait permettre de mieux observer les mécanismes de vieillissement chimique, au moyen des caractérisations physico-chimiques (e.g. analyses IRTF et RMN).

Etude de vieillissement d'un silicone de type VMQ sous contrainte mécanique

Résumé : Au cours de leur utilisation en service (jusqu'à 11 ans) pour une fonction de calage et d'amortissement mécanique à température ambiante, des joints toriques en silicone VMQ ont montré des valeurs de DRC élevées témoignant d'une diminution de leurs propriétés élastiques. Le but de la thèse était, d'une part, d'essayer de déterminer les facteurs influant sur l'évolution de la DRC et les mécanismes associés et, d'autre part, d'estimer la durée de vie des joints en conditions réelles sur site industriel. Tout d'abord, la DRC a été mesurée après des vieillissements accélérés sous compression en faisant varier le temps (jusqu'à 2 ans), la température (de 30 à 160 °C), le taux de compression, le taux de cisaillement, le taux d'oxygène (de 0 à 99,9 %), le taux d'humidité (de 5 à 100 % HR) et la présence ou non de PP. En se basant sur le principe d'équivalence temps-température, les différentes isothermes de DRC obtenues ont permis de déterminer un facteur de glissement obéissant à une loi d'Arrhenius pour tracer les différentes courbes maitresses. Les hypothèses de mécanismes émises (enchevêtrements des chaînes pendantes et des extrémités de chaîne, réticulation oxydante et hydrolyse suivie de recombinaisons) pour expliquer le comportement du silicone en DRC ont été discutées en termes de relation structure-propriété grâce à une approche analytique physico-chimique (DSC, IRTF, gonflement à l'équilibre et RMN du solide) et mécanique (microdureté DIDC et DMA). Il apparaît clairement que l'humidité joue un rôle clé dans le vieillissement des silicones.

Mots clés : Silicone VMQ, vieillissement thermomécanique, DRC, vieillissement chimique, analyses physico-chimiques

Abstract : During their in-service use (up to 11 years) for mechanical blocking and damping function at room temperature, VMQ silicone O-rings showed high CS values, indicating a decrease in their elastic properties. The aim of the thesis was, on the one hand, to try to determine the factors influencing the changes in CS and the corresponding mechanisms and, on the other hand, to estimate the lifetime of the seals under real conditions in an industrial site. Firstly, CS was measured after accelerated ageing tests under compression with variation of time (up to 2 years), temperature (from 30 to 160°C), compression and shear ratios, oxygen (from 0 to 99,9 %) and humidity quantities (from 5 to 100% RH) and the presence or not of PP. Based on the principle of the time-temperature equivalence, the different CS isotherms obtained were used to determine the shift factor obeying an Arrhenius law in order to plot the different master curves. The hypotheses of mechanisms (entanglement of the dangling chains and chain ends, oxidative cross-linking and hydrolysis followed by recombinations) to explain the behaviour of the silicone in CS were discussed in terms of structure-property relationships thanks to a physicochemical (DSC, FTIR, equilibrium swelling and solid state NMR) and mechanical (IRHD microhardness and DMA) analytical approach. It clearly appears that humidity plays a key rôle during the ageing of silicones.

Keywords : Silicone VMQ, thermomechanical ageing, compression set, chemical ageing, physico-chemical analyses