

THESE

présentée à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

pour obtenir le grade de

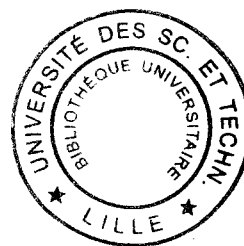
DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Garance LOPITAUX

Ingénieur E.N.S.C.L.



Etude du vieillissement de matériaux constitutifs de structures
composites haute performance traitées sous rayonnement ionisant

Soutenue le 22 Octobre 2001 devant le jury composé de :

M. Jean-Luc GARDETTE

M. Jacques SCHULTZ

Rapporteur

Rapporteur

M. Frédéric BOURSERAU

Examineur

M. Xavier COQUERET

Examineur

M^{me} Michèle HERBEAUX

Examineur

M. Jean-Marc LEFEBVRE

Examineur

A Laurence et Marie, prisonnières de l'ombre...

A mes parents, pour leur soutien tout au long de ma scolarité,

A ma sœur Stéphanie,

Cette étude est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille, la Délégation Générale pour l'Armement et l'établissement aquitain de EADS Launch Vehicles.

Je tiens à remercier en premier lieu M. Xavier Coqueret, Professeur à l'E.N.S.C.L. et responsable de l'Equipe Photochimie et radiochimie des polymères de l'UPRESA CNRS 8009, de m'avoir accueillie au laboratoire et de m'avoir encadrée durant quatre ans, d'abord en DEA puis en thèse, en faisant preuve d'un intérêt soutenu pour le déroulement de mes travaux. Je lui exprime ici ma profonde reconnaissance.

Je tiens à faire part de ma reconnaissance à M. Guy Larnac, M. Frédéric Boursereau et M^{lle} Delphine Roussel, ingénieurs de recherche chez EADS Launch Vehicles pour avoir suivi mes travaux avec intérêt et pour leur disponibilité lors de mes déplacements à Saint-Médard en Jalles.

Je remercie également M^{me} Michèle Herbeaux et M^{me} Geneviève Gallicher, ingénieurs à la DGA, de l'intérêt porté à mes travaux durant ces trois années.

Je suis très honorée de la présence dans ce jury de M. Jean-Luc Gardette, Professeur à l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand et M. Jacques Schultz, Professeur à l'Université de Haute Alsace à Mulhouse, qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Merci également à M. Jean-marc Lefebvre, Directeur de recherche au CNRS, qui a accepté de présider mon jury de thèse.

Un grand merci à Brigitte et Frédéric pour leur soutien et les moments de complicité qui resteront dans ma mémoire. Je remercie également les membres du laboratoire, particulièrement Aline, Juana, Lucas, Benjamin, Delphine, Frédéric C. et Catherine, qu'il fut agréable de côtoyer pendant ces quelques années.

INTRODUCTION	4
---------------------------	----------

I. LES RAYONNEMENTS IONISANTS ET LEURS INTERACTIONS AVEC LA MATIERE10

1. LES RAYONNEMENTS IONISANTS.....	11
1.1. <i>Présentation des différents types de rayonnements ionisants</i>	<i>12</i>
1.2. <i>Dépôt d'énergie dans la matière</i>	<i>12</i>
1.3. <i>Dose absorbée et débit de dose</i>	<i>15</i>
1.4 <i>Dosimétrie</i>	<i>16</i>
2. CHIMIE DES POLYMERES SOUS RAYONNEMENT IONISANT	18
2.1. <i>Interaction rayonnement matière : migration d'énergie et formation de centres actifs</i>	<i>18</i>
2.2. <i>Evolution des centres actifs et réactions chimiques</i>	<i>19</i>
3. POLYMERISATION DE MATRICES ORGANIQUES PAR IONISATION.....	24
3.1. <i>Domaines d'application de la polymérisation réticulante</i>	<i>24</i>
3.2. <i>Principales chimies sous rayonnement.....</i>	<i>24</i>
3.3. <i>Les formulations (méth)acrylates.....</i>	<i>25</i>

II. DEMARCHE PROPOSEE ET METHODES EXPERIMENTALES 29

1. PRESENTATION DES DIFFERENTS MATERIAUX.....	32
1.1. <i>Elastomères</i>	<i>32</i>
1.2. <i>Matrice du composite et adhésifs structuraux.....</i>	<i>34</i>
2. IONISATIONS DES ECHANTILLONS.....	36
2.1. <i>Présentation des accélérateurs.....</i>	<i>36</i>
2.2. <i>Préparation et ionisation des échantillons</i>	<i>39</i>
3. METHODES D'ANALYSES	42
3.1. <i>Méthodes d'analyses chimiques</i>	<i>42</i>
3.2. <i>Méthodes d'analyses mécaniques et thermomécaniques</i>	<i>54</i>
4. VIEILLISSEMENT THERMIQUE ET HUMIDE	58
4.1. <i>Vieillissement thermique</i>	<i>58</i>
4.2. <i>Vieillissement en milieu humide</i>	<i>58</i>

III. INFLUENCE DU TRAITEMENT IONISANT SUR LE VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES ELASTOMERES 60

1. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	62
1.1. <i>Généralités sur les élastomères.....</i>	<i>62</i>

1.2. Ionisation des élastomères EPDM et NBR	66
1.3. Vieillissement thermique des élastomères.....	71
2. ETUDE DE L'IONISATION ET DE LA THERMO-OXYDATION SUR LES ELASTOMERES MODELES ..	81
2.1. Etude d'un caoutchouc nitrile modèle : Le Krynac.....	81
2.2. Etude d'un terpolymère éthylène-propylène-diène modèle : Le Vistalon	91
3. IONISATION DES ELASTOMERES INDUSTRIELS	100
3.1. Analyses chimiques des élastomères ionisés.....	100
3.2. Caractérisations viscoélastique et mécanique des élastomères ionisés	104
3.3. Conclusions.....	108
4. VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES ELASTOMERES IONISES	110
4.1. Suivi du vieillissement thermique des élastomères	110
4.2. Prédiction du comportement mécanique à long terme des élastomères industriels	147
IV. VIEILLISSEMENT THERMIQUE ET EN MILIEU HUMIDE DES MATRICES RADIO-DURCISSABLES	156
1. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	158
1.1. Les adhésifs structuraux et application des rayonnements ionisants.....	159
1.2. Comportement des adhésifs en présence d'eau	166
2. POLYMERISATION DES RESINES SOUS FAISCEAU D'ELECTRONS	177
2.1. Etude cinétique sur films minces.....	177
2.2. Propriétés thermo-mécaniques des réseaux	181
3. POST-POLYMERISATION DES FORMULATIONS ACRYLIQUES	187
4. VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE DES ADHESIFS.....	197
4.1. Sorption d'eau dans les adhésifs	197
4.2. Vieillissement hydrolytique des adhésifs.....	203
5. CONCLUSIONS	221
V. ETUDE DU VIEILLISSEMENT D'UN SYSTEME BIMATERIAUX :	222
ADHESIF ADEPAC – ELASTOMERE NBR-I	
1. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	224
1.1. Généralités sur les phénomènes d'adhésions	224
1.2. Réactions des monomères acryliques sur les élastomères.....	230
2. ETUDE DE L'ABSORPTION DE L'ADHESIF DANS L'ELASTOMERE.....	233
2.1. Elastomère modèle Krynac – Résine EB 600.....	233

2.2. Elastomères industriel NBR-I – Résine EB 600.....	236
2.3. Elastomère industriel NBR-I – Adhésif AdEpAc.....	240
3. POLYMERISATION SOUS FAISCEAU D'ELECTRONS DE L'ADHESIF DANS L'ELASTOMERE	244
3.1. Elastomère modèle Krynac – Résine EB 600.....	244
3.2. Elastomères industriel NBR-I – Résine EB 600.....	249
3.3. Elastomère industriel NBR-I – Adhésif AdEpAc.....	252
4. ETUDE MECANIQUE ET VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES SYSTEMES BIMATERIAUX	254
4.1. Conditions expérimentales de réalisation des éprouvettes.....	254
4.2. Essais de pelage avant vieillissement.....	255
4.3. Vieillissement thermique des éprouvettes de pelage.....	259
CONCLUSION GENERALE	266
ANNEXES	270
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	284

INTRODUCTION

Contexte de l'étude

Les matériaux composites à matrices organiques (CMO) renforcés par des fibres de carbone ou de verre ont vu leur utilisation de plus en plus répandue pour la fabrication de pièces structurales de grandes dimensions dans des secteurs tels que l'aérospatial ou l'automobile. L'introduction des matériaux composites dans le domaine aérospatial est encore assez limitée même si son origine remonte aux années 50 avec l'utilisation de composites verre-résine dans les structures secondaires des avions et des hélicoptères. Les avantages des matériaux composites sont nombreux, parmi lesquels, nous pouvons citer : le gain en masse par rapport aux métaux, une sécurité accrue apportée par la nature fibreuse du matériau s'opposant à des ruptures mécaniques fragiles, l'absence de corrosion ou encore une relative simplicité des modes de fabrication permettant une réduction des coûts.

Le processus d'obtention des matériaux composites à matrice organique repose généralement sur la polymérisation thermique mais de nouvelles méthodes de polymérisation par irradiation se sont développées depuis une vingtaine d'années. Dans ce contexte, EADS Launch Vehicles qui conçoit, développe et produit des structures en matériaux composites bobinés depuis les années 1960, a entrepris des travaux de recherche vers la fin des années 70 dans le but de diminuer le coût énergétique, voire de permettre la suppression du traitement thermique à haute température de l'ensemble fibre/résine. L'utilisation de la polymérisation sous rayonnement ionisant (faisceau d'électrons accélérés ou rayons X) avait permis d'obtenir des composites dont les performances étaient équivalentes ou améliorées par rapport à celles obtenues par le processus thermique habituel. Le procédé d'activation à « froid » par traitement sous rayonnement ionisant fut donc développé et EADS Launch Vehicles a lancé en 1990 la construction de l'unité UNIPOLIS (UNITé de POLymérisation par Ionisation), équipée d'un accélérateur de forte puissance et de haute énergie, opérationnelle depuis 1991 (1).

Parallèlement à l'optimisation des performances des structures composites obtenues par ce nouveau procédé, l'acquisition d'informations qualitatives et de données scientifiques et techniques permettant de prévoir et de garantir une durabilité acceptable des propriétés requises est une étape importante pour la validation de la technologie. Compte tenu de la durée de vie spécifiée des structures (typiquement 20 ans), et en l'absence d'acquis solides sur le vieillissement de ces nouveaux matériaux, il paraît indispensable d'examiner de manière

approfondie la sensibilité au vieillissement chimique des matériaux constitutifs des structures ionisées (résine, composite, adhésifs, élastomères).

Le procédé de polymérisation radicalaire sous rayonnement ionisant présente plusieurs caractéristiques spécifiques en comparaison aux méthodes thermiques couramment utilisées dans l'élaboration de matériaux pour l'aéronautique. Il s'agit en particulier :

de la nature (vinyl ester) des résines employées pour la matrice du composite et entrant dans la composition de certains adhésifs qui présente une sensibilité potentielle à l'hydrolyse que ne possèdent pas les résines époxy-amine classiques,

de la nature radicalaire du mécanisme de la polymérisation et surtout de son mode d'amorçage par exposition à un rayonnement ionisant (électrons accélérés ou rayons X) qui dépose l'énergie de manière non sélective dans l'ensemble des matériaux traversés.

La problématique du vieillissement de structures composites à matrices acryliques polymérisées par irradiation a déjà été abordée au travers de plusieurs travaux :

les programmes industriels dans lesquels les essais sont réalisés sur des éprouvettes de tailles réduites ou grandeur nature en vieillissement naturel ou artificiel. Les critères macroscopiques retenus excluent pratiquement toute investigation au niveau physico-chimique et a fortiori moléculaire,

une étude amont prenant en compte l'évolution en milieu humide du composite et de sa matrice organique.

La prise en compte des spécificités de l'ionisation doit s'étendre à l'ensemble des matériaux constitutifs des structures élaborées par ce procédé. Afin de compléter ces programmes, nos travaux ont porté sur les matériaux constitutifs élémentaires qui subissent l'ionisation : résine, adhésifs, élastomères ainsi qu'une liaison (élastomère-adhésif) dans le but de révéler les vulnérabilités particulières d'un point de vue chimique et mécanique des matériaux exposés à l'ionisation. L'effort portera essentiellement sur la chimie complexe induite par l'ionisation qui est susceptible de se poursuivre ou de se produire au cours des diverses phases de vie des structures, notamment par la présence de radicaux libres ou de fonctions chimiques qui en sont dérivées.

Démarche et objectifs de l'étude

Les structures aéronautiques polymérisées par irradiation sont constituées de matériaux polymères de natures très différentes : les résines et adhésifs radiodurcissables, les élastomères ainsi que les assemblages entre ces divers matériaux. L'objet de cette étude est d'identifier les risques spécifiques induits par l'ionisation au cours de l'évolution à long terme afin de quantifier et modéliser le vieillissement des matériaux. Les différents matériaux retenus pour cette étude sont les suivants :

la résine et les deux adhésifs structuraux radiodurcissables: il s'agit de matrices de type acrylate (époxy acrylate ou uréthane méthacrylate). Ces formulations sont polymérisées par un traitement sous rayonnement ionisant, provoquant ainsi la cohésion de l'ensemble de la structure composite,

deux élastomères à base de caoutchouc nitrile (NBR) et de terpolymère éthylène-propylène-termonomère diénique (EPDM). Ces élastomères qui sont chargés et vulcanisés avant d'être placés dans les structures, subissent le traitement ionisant lors de la polymérisation de la matrice du composite et des adhésifs. Ils sont donc susceptibles de présenter un comportement particulier au cours du vieillissement par rapport aux caoutchoucs non ionisés.

Les deux catégories de matériaux élémentaires retenues (élastomères et therm durcissables) devraient présenter des sensibilités vis à vis du vieillissement tout à fait différentes :

les élastomères sont généralement peu sujets à une dégradation hydrolytique (peu hydrophiles, chaîne principale hydrocarbonée). De plus les quantités d'ozone et la lumière sont censées rester faibles dans les conditions habituelles de stockage et d'utilisation. Par contre, nous avons retenus des conditions de vieillissement thermique pour ces matériaux, les élastomères étant en général assez sensibles à l'oxydation thermique.

les matrices therm durcissables contenant, entre autres, des fonctions esters, l'éventualité qu'elles subissent des phénomènes de dégradation hydrolytique menant à la ruine du matériau ne peut donc être exclue. Le vieillissement hydrolytique de la matrice du composite ayant fait l'objet d'une étude particulière (2), nous avons étudié ce phénomène pour les deux adhésifs structuraux. Nous avons aussi pris en

compte l'étude des effets thermiques sur les trois formulations radio-polymérisables, pouvant induire notamment, la post-polymérisation et la thermo-oxydation des matrices et des adhésifs.

Parallèlement à la compréhension des phénomènes induits par le traitement ionisant sur les matériaux élémentaires, un autre point essentiel à étudier pour la validation de la technologie est le domaine des liaisons qui pourraient se révéler comme le point le plus faible, à terme, d'une structure. Une première approche portant sur l'étude d'un système simple bimatériaux constitué d'un adhésif polymérisé par ionisation et d'un élastomère est proposée dans ce manuscrit. Notre premier souci a été de définir précisément la diffusion de l'adhésif dans l'élastomère avant la polymérisation. Dans un deuxième temps, nous avons cherché à étudier les mécanismes de polymérisation de l'adhésif dans l'élastomère (gomme de base ou élastomère chargé) pour comprendre la morphologie du réseau à l'interface adhésif-élastomère (greffage, réseaux interpénétrés ...). La dernière étape est finalement la transposition des données acquises sur l'interface au système industriel, pour lequel des tests mécaniques (essais de pelage) ont été réalisés tout au long du vieillissement thermique de la liaison.

Présentation du mémoire

Le cadre de ces travaux étant de définir l'influence du traitement sous rayonnement ionisant sur les différents matériaux, nous allons présenter dans une première partie, de manière très succincte, les rayonnements ionisants, la chimie des polymères sous rayonnement ainsi qu'une synthèse concernant la polymérisation de matrices organiques.

Dans un souci de lisibilité du manuscrit, les analyses bibliographiques plus spécifiques à chaque partie de ces travaux seront présentées au début des chapitres correspondants.

Dans un deuxième chapitre, nous présenterons les différents matériaux étudiés, les conditions et les moyens d'irradiation, les principales méthodes d'analyses que nous avons expérimentées ainsi que les conditions de vieillissement des échantillons.

Le troisième chapitre concerne l'étude des conséquences de l'ionisation sur le vieillissement thermique de deux élastomères. Après avoir présenté les analyses spectroscopiques menées sur l'ionisation et la thermo-oxydation des élastomères modèles, nous aborderons la partie concernant les élastomères chargés avec un souci permanent de relier les modifications chimiques aux propriétés mécaniques.

Les formulations polymérisables sous rayonnement (adhésifs et matrice) feront l'objet d'un quatrième chapitre. La polymérisation réticulante sous faisceau d'électrons a tout d'abord été appréhendée. Les phénomènes induits en vieillissement thermique et l'étude du vieillissement hydrolytique des adhésifs seront successivement abordés.

Enfin, le dernier chapitre concerne les travaux préliminaires que nous avons menés sur la liaison élastomère-adhésif. Notre approche a consisté à étudier l'influence du temps de contact de l'adhésif (effets de diffusion et réactions chimiques entre les constituants dans l'interphase) sur les propriétés à la rupture au moyen d'essais de pelage.

Le sujet pris en compte est très vaste, il ne s'agit pas de réaliser une étude très détaillée sur tous les points abordés, mais d'apporter, dans un contexte de recherche et développement industriel, une analyse rationnelle ainsi qu'une méthodologie rigoureuse permettant d'appréhender la durabilité des matériaux.

I. LES RAYONNEMENTS IONISANTS ET LEURS INTERACTIONS AVEC LA MATIERE

L’objectif général de ce travail étant d’étudier les conséquences à long terme de l’ionisation par bombardement électronique ou par les rayons X sur les caractéristiques et les propriétés essentielles des différents types de matériaux, il nous est apparu intéressant de commencer par décrire les rayonnements ionisants et leur interaction avec la matière. Nous présenterons ensuite la chimie des polymères sous rayonnement en précisant l’évolution des centres actifs. Enfin, la polymérisation des matrices organiques par ionisation sera présentée dans une dernière partie.

1. Les rayonnements ionisants

Les applications des rayonnements ionisants dans le domaine des matériaux sont diverses et variées. De très faibles doses de rayonnements ionisants (rayons X et γ , électrons accélérés) sont utilisées pour le traitement des denrées alimentaires afin d’éviter la germination des fruits et légumes, de désinfecter, de stériliser ou d’allonger la durée de conservation. Le tableau 1 présentent quelques applications des rayonnements ionisants.

Application	Dose requise (kGy)
Contrôle de germination	0,01-0,15
Irradiations en solutions aqueuses	1-9
Traitement de denrées alimentaires	1-10
Polymérisation sous rayonnement	50-100
Stérilisation de produits médicaux	10-80
Réticulation de polymères	20-500

Tableau 1 : Doses requises pour différentes applications des rayonnements ionisants (41).

Nous allons présenter, dans cette première partie, les différents types de rayonnements ionisants ainsi que l’interaction de ceux-ci avec la matière. Nous insisterons également sur deux grandeurs très importantes que sont la dose et le débit de dose, ainsi que les méthodes permettant de mesurer ces grandeurs.

1.1. Présentation des différents types de rayonnements ionisants

Les termes « rayonnement ionisant » ou « rayonnement de haute énergie » regroupent tous les rayonnements capables de provoquer directement ou non une ionisation de la matière qui les absorbe. On distingue les rayonnements « électromagnétiques », tels que les rayons X durs ou les rayonnements γ , des rayonnements « particuliers » tels que les électrons accélérés, les neutrons et les ions lourds. Les rayonnements ionisants sont séparés de ceux non ionisants par une limite énergétique comme le montre le tableau 2.

Rayonnement	Type	Energie (eV)	
Infrarouge	Photons	1	Rayonnements non ionisants
Ultraviolet	Photons	2-10	
Rayons X mous	Photons	$10^2 - 10^4$	
Rayons X durs	Photons	10^5	Rayonnements ionisants
Rayons γ	Photons	1,17 et $1,33 \cdot 10^6$	
Electrons	Particules	$10^5 - 3 \cdot 10^6$	

Tableau 2 : Energie des différents types de rayonnements ionisants

1.2. Dépôt d'énergie dans la matière

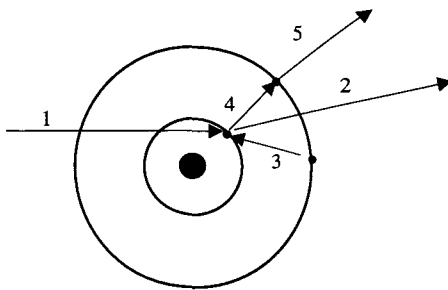
Dans ce paragraphe, nous ferons la distinction entre les rayonnements électromagnétiques et corpusculaires qui ne déposent pas l'énergie par les mêmes processus dans la matière.

1.2.1. Les rayonnements de photons

Les rayons X ou les rayonnements γ cèdent de leur énergie à la matière selon trois processus importants : l'absorption photoélectrique, l'effet Compton et la formation de paires (3).

- Dans le cas de l'absorption photoélectrique, le rayon X ou γ cède toute son énergie à un électron provenant de la couche interne d'un atome. L'électron est éjecté et laisse sa place à un électron venant d'une couche externe. Dans le cas des éléments de faible numéro

atomique, la succession d'événements constituant le processus d'absorption photoélectrique est représentée sur la figure 1.



Le photon entre dans l'atome.
 Il éjecte un électron (photoélectron) d'une couche interne.
 La vacance est comblée par un électron provenant des couches externes.
 L'énergie libérée permet l'éjection d'un électron d'une couche externe (électron AUGER).

Figure 1 : Absorption photoélectrique

- L'effet Compton se produit lorsque le photon issu des rayons X ou γ perd une partie de son énergie en éjectant un électron d'un atome, mais il est dévié et poursuit son chemin avec une énergie plus faible. Si des électrons internes sont éjectés, d'autres processus entrent en jeu comme après une absorption photoélectrique. Dans un milieu contenant exclusivement des éléments légers (H, C, N, O), la diffusion de Compton est prépondérante pour des photons d'énergie comprise entre 0,2 et 2 MeV.

- La formation de paires a lieu lorsqu'en frôlant le noyau de l'atome, le photon issu des rayons X ou γ est converti en une paire positron/électron. Pour cela, il est nécessaire que l'énergie du photon soit plus grande que l'énergie équivalente aux masses des deux particules, c'est à dire, plus de 1,02 MeV. Les positrons et les électrons perdent de l'énergie dans le milieu en provoquant des transformations chimiques ou physiques. Ensuite, ils se détruisent en se recombinant par paires, en donnant deux photons chacun d'énergie 0,51 MeV.

En conclusion, quand la radiation électromagnétique traverse la matière, les photons sont rapidement transformés en électrons rapides. Ce sont ces électrons rapides qui induisent la plupart des ionisations observées comme nous le verrons dans les paragraphes suivants. L'absorption du rayonnement électromagnétique dans la matière se fait suivant l'équation :

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{Eq. 1}$$

avec I : intensité du rayonnement à la distance x .

I_0 : intensité du rayonnement incident.

$\mu = \tau + \sigma + \kappa$: somme des coefficients d'absorption, respectivement de l'absorption photoélectrique, l'effet Compton et la formation de paires.

1.2.2. Le bombardement électronique

Contrairement au rayonnement électromagnétique, les électrons ne sont pas absorbés, mais des interactions avec le matériau se produisent. Les électrons incidents peuvent subir des collisions dites « élastiques », phénomènes qui dévient ces électrons de la trajectoire du faisceau incident sans aucune dissipation d'énergie dans la matière. Les électrons peuvent également engendrer des collisions « inélastiques » avec les électrons de valence d'un atome. En effet, le passage d'un électron près d'un atome ou d'une molécule leur communique une impulsion électrique qui provoque leur excitation ou leur ionisation.

Il a été montré que les activations les plus abondantes sont celles des électrons de valence qui sont excités le plus fréquemment et de façon non sélective.

En phase condensée, le long du trajet de l'électron rapide, la plupart des dépôts d'énergie sont dispersés et sous forme de « grappes » d'un diamètre typique d'une centaine de nanomètres comme le montre le schéma de la figure 2. Les dépôts deviennent de plus en plus proches quand l'énergie de l'électron incident baisse (4).

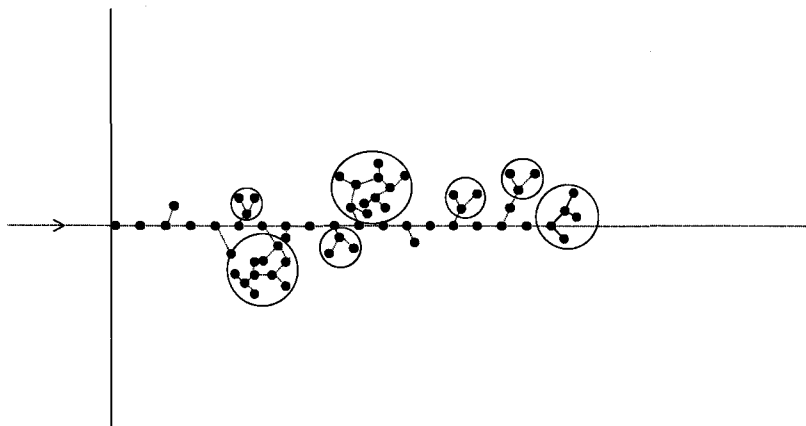


Figure 2 : Distribution des événements primaires le long du trajet d'un électron rapide.

Le Transfert d'Energie Linéaire quantifie l'aptitude du milieu à freiner le rayonnement par la perte d'énergie par unité de trajectoire de la particule :

$$L_{\Delta} = \frac{dE_{TEL}}{dl} \text{ en J.m}^{-1} \quad \text{Eq. 2}$$

avec dE_{TEL} l'énergie linéaire transférée à la substance par la particule chargée accélérée pendant le trajet élémentaire dl .

1.3. Dose absorbée et débit de dose

Pour tout rayonnement ionisant, la dose absorbée symbolisée par D est le quotient de l'énergie dE_D communiquée à un élément de volume de matière irradiée par la masse dm de cet élément.

$$D = \frac{dE_D}{dm} \quad \text{Eq. 3}$$

L'unité de dose absorbée est le gray (Gy) qui est équivalent à un joule absorbé par kilogramme de matière. Le rad est une unité ancienne encore utilisée dans la littérature. On note :

$$1 \text{ kGy} = 0,1 \text{ Mrad} = 1 \text{ J.g}^{-1} = 6,25 \times 10^8 \text{ eV.g}^{-1}$$

Il ne faut pas confondre dose absorbée et la dose d'exposition, mesurée en Røntgen et symbolisée par R . La dose d'exposition correspond au nombre d'ionisations dues aux électrons mis en mouvement dans l'air pris comme milieu de référence. C'est la charge totale de tous les ions de même signe dans une masse d'air de volume élémentaire.

$$D_{\text{émR}} = \frac{dQ_{\text{MeV}}}{dm_g} \quad \text{Eq. 4}$$

Le débit de dose est la dose absorbée par unité de temps. Il s'écrit :

$$\dot{D}_{\text{Gy/s}} = \frac{dD_{\text{Gy}}}{dt_s} \quad \text{Eq. 5}$$

Les ordres de grandeur des débits de dose de différents rayonnements sont rassemblés dans le tableau 3.

Type de rayonnement	Ordre de grandeur
Gamma (Co ⁶⁰)	0,1 – 10 kGy/h
Rayons X (Unipolis)	100 kGy/h
Electrons (Unipolis-tir en statique-à 2,2 m)	0,3 à 3,3 kGy/s
Electrons (générateur CB 150)	20 – 200 kGy/s

Tableau 3 : Débit de dose de différents rayonnements

1.4 Dosimétrie

Il existe deux grands types de dosimétrie, les dosimètres primaires et les dosimètres secondaires. Les premiers constituent un étalonnage absolu alors que les seconds nécessitent un étalonnage préalable mais sont généralement d'utilisation plus aisée (5).

1.4.1. Dosimétrie primaire :

Il s'agit en grande majorité de méthodes calorimétriques. On utilise le fait qu'une grande partie de l'énergie d'ionisation et d'excitation se dégrade finalement en chaleur, les transformations chimiques ou les changements physiques ne représentant en générale que quelques pourcents de l'énergie absorbée. Dans certains milieux absorbants tel que le graphite ou les métaux, l'énergie localement déposée est dissipée entièrement en chaleur et ce pour un large domaine d'énergie (5 à 40 MeV). La calorimétrie constitue ainsi une méthode absolue pour déterminer la dose absorbée à partir des mesures relativement simples de température et de capacités calorifiques. Les systèmes les plus couramment employés sont la boîte de pétri en polystyrène remplie d'eau, les disques de graphites (6) et les disques de métal. Chaque système est plus particulièrement adapté à la mesure de la dose dans une gamme d'énergie donnée, par exemple (7) :

- l'eau : 1 à 50 kGy
- le graphite : 0,1 à 20 kGy

1.4.2 Dosimétrie chimique (secondaire) :

De nombreux systèmes chimiques ont été étudiés pour mesurer dans des conditions simples, rapides et suffisamment faibles la dose absorbée en différents points de produits traités dans une unité d'ionisation.

1.4.2.1. Dosimètre de Fricke et autres dosimètres aqueux

Développé en 1927, le dosimètre de Fricke est largement utilisé comme étalon secondaire en raison de sa précision (1-2 %), de sa reproductibilité et de sa simplicité d'emploi dans les laboratoires de recherche et les installations d'irradiation à l'échelle industrielle. Le principe repose sur la radio-oxydation de sel ferreux d'une solution acide saturée d'air ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 0,001 M – H_2SO_4 0,8 M – O_2 – 0,25 mM). La composition du dosimètre de Fricke a été ensuite modifiée soit pour diminuer l'influence des impuretés sur le rendement, soit pour élargir son domaine d'utilisation sans avoir recours à des solutions saturées en oxygène.

1.4.2.2. Dosimètres à base de polymères

Pour suivre produit par produit la dose reçue au cours d'un traitement ionisant, on a souvent recours à des films de polymère imprégnés ou non de colorants dont on a pu relier au préalable le changement de densité optique dans le spectre UV-visible à la réponse d'un dosimètre de référence tel que la solution de Fricke. Les colorants les plus souvent utilisés pour ces systèmes sont des précurseurs cyanés incolores du 4,4',4''-aminotriphénylméthane (pararosaniline) et de ses dérivés (8,9).

Les films que nous avons utilisés lors de notre étude sont à base de triacétate de cellulose (CTA Nissin High Voltage (10,11)). Ces films d'une épaisseur voisine de 125 μm permettent de mesurer des doses variant de 1 à 200 kGy. Leur réponse spectrophotométrique (mesure de la DO à 279,5 nm) est une fonction linéaire de la dose.

1.4.2.3. Dosimètres à radicaux libres

Lors de l'irradiation de la L- α -alanine à l'état solide, il y a formation de radicaux libres de très longue durée de vie, dont la détection par résonance paramagnétique nucléaire (RPE) sert pour des applications dosimétriques (12). La reproductibilité de ces dosimètres est excellente dans un large intervalle de doses, de 0,01 à 100 kGy. Le frein principal au développement commercial de ces dosimètres reste actuellement le coût élevé de l'appareillage de mesure.

2. Chimie des polymères sous rayonnement ionisant

Après avoir défini de manière très générale les rayonnements ionisants, nous nous intéresserons dans ce chapitre aux mécanismes chimiques induits par les rayonnements dans les polymères. Nous détaillerons tout d'abord la migration d'énergie et la formation de centres actifs dans la matière puis l'évolution de ces centres actifs et les réactions chimiques induites dans les polymères, en présence et en l'absence d'oxygène.

2.1. Interaction rayonnement matière : migration d'énergie et formation de centres actifs

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, quelle que soit la nature du premier événement responsable de l'absorption d'énergie par une substance, le point commun entre tous les types de rayonnement ionisant est qu'il y a toujours formation d'électrons secondaires qui sont capables d'ioniser à leur tour un grand nombre de molécules et sont donc responsables de la majorité des transformations chimiques observées.

Les deux actes fondamentaux en radiochimie sont l'ionisation et l'excitation d'une molécule.



Lors des processus primaires, l'énergie du photon ou de la particule incidente est généralement très grande, ce qui conduit de plus souvent à l'ionisation de la molécule qui interagit (R1).

L'ionisation peut être suivie d'une fragmentation radicalaire :



L'espèce excitée $AB^{\cdot}$ peut ensuite être désactivée, soit par dissociation, soit par production de chaleur ou par émission d'un quantum de lumière :



Enfin, une neutralisation des molécules ionisées peut se produire en formant une espèce excitée :



Les produits formés résultant de cet enchaînement de réactions sont des ions, des radicaux libres et des électrons. Ces espèces moléculaires formées vont conduire à des modifications macroscopiques au sein du matériau que nous détaillons dans le cas des polymères dans le paragraphe suivant.

2.2. Evolution des centres actifs et réactions chimiques

Les radicaux libres formés sont responsables de la majorité des modifications chimiques se produisant dans les polymères. L'acte primaire d'amorçage le plus important est la coupure d'une liaison P-H, conduisant à la formation de radicaux libres $P^\bullet$ et $H^\bullet$.

L'énergie des électrons étant largement supérieure à toute énergie de liaison, et la probabilité d'interaction électron-photon dépendant peu de la nature de cette dernière, toute liaison peut être rompue, sauf si elle appartient à une structure résonante dans laquelle l'énergie absorbée se répartit très rapidement sur un grand nombre de liaisons. Il en résulte que les actes d'amorçage sont distribués de façon statistique, et donc homogène, dans le matériau. Les étapes suivantes sont profondément différentes selon qu'il existe ou non de l'oxygène dans le matériau. Nous allons donc distinguer les deux cas dans la suite de ce paragraphe.

2.2.1. En l'absence d'oxygène

En milieu anaérobie, les radicaux libres vont essentiellement donner lieu à des réticulations et des coupures de chaînes. Les réactions de scissions et de réticulations coexistent en compétition, mais à des vitesses différentes suivant la nature du polymère et éventuellement selon la formulation. Dans la plupart des cas, une d'entre elles est prédominante. Le tableau 4, établi par Charlesby (13), donne le classement de divers polymères dans l'une des deux catégories.

Coupures de chaînes prédominantes	Réticulations prédominantes
Polyisobutylène	Polyéthylène
Poly(α-méthylstyrène)	Polypropylène
Polychlorure de vinylidène	Polystyrène
Polyfluorure de vinyle	Polychlorure de vinyle
Polychlorotrifluoroéthylène	Alcool polyvinylique
Polyacrylonitrile	Polyacétate de vinyle
Poly(méthyle méthacrylate)	Polybutadiène
Polyméthacrylonitrile	Polychloroprène
Polyoxyméthylène	Poly(styrène-co-acrylonitrile)
Poly(propylène sulfide)	Poly(butadiène-co-acrylonitrile)
Poly(éthylène sulfide)	Caoutchouc naturel
Cellulose	Polyéthylène chloré
Polyalanine	Polyéthylène chlorosulfoné
	Polyamides
	Polyesters
	Polyuréthanes
	Polysulfones
	Polyacrylate
	Polyacrylamide

Tableau 4 : Réticulation ou scission de chaîne prédominante pour différents polymères

De manière générale, les polymères contenant des carbones quaternaires le long de la chaîne principale vont donner lieu à des ruptures de chaînes majoritaires. De plus, l'encombrement stérique qui défavorise la recombinaison des radicaux immédiatement après la rupture d'une chaîne macromoléculaire contribue à augmenter le rendement de scission de chaînes (14).

Le rendement radiochimique permet de quantifier le nombre d'événements chimiques résultant de l'absorption de 100 eV par le matériau (15). On note respectivement G(X) et G(S) les rendements radiochimiques de réticulation et de scission de chaînes. Le tableau 5 en présente quelques valeurs (16).

Polymère	G(X)	G(S)
Polyéthylène	3,0	0,9
Caoutchouc naturel	1,1	0,2
Polybutadiène	3,8	
Polystyrène	0,04	0,02
Polyméthacrylate	0,5	0,2
Polypropylène oxyde	0,1	0,2
Polyacétate de vinyle	0,2	0,1

Tableau 5 : Rendements radiochimiques de réticulation et de scission de chaîne

L'évolution générale des caractéristiques mécaniques découle des modifications subies au niveau moléculaire. Elle est schématisée dans le tableau 6.

Caractéristique	Réticulation	Dégradation
Contrainte à la rupture	↑↑	↓
Allongement à la rupture	↓	↓
Module	↔ ou ↑↑	↔ ou ↓
Dureté	↑↑	↓

Tableau 6 : Evolution des caractéristiques mécaniques en fonction des modifications subies au niveau moléculaire (17)

La formation de doubles liaisons constitue également un changement structural important induit par l'irradiation. Ces insaturations sont principalement dues à la perte de substituants de la chaîne et aux dismutations. Une fois formées, les doubles liaisons peuvent participer aux réactions de réticulation via l'addition à un radical (17).

L'évolution correspondant à l'irradiation en l'absence d'oxygène dissous est rencontrée pratiquement dans deux cas : lorsque le polymère est irradié sous azote ou sous vide, ou bien lorsque le matériau se trouve au-delà des conditions critiques d'épaisseur et/ou de débit de dose, telles que l'oxygène dissous dans le matériau est rapidement consommé, et qu'il n'est pas renouvelé par diffusion.

2.2.2. En présence d'oxygène

En atmosphère oxygénée, les radicaux primaires vont très rapidement réagir avec l'oxygène pour former des radicaux peroxydes. Les réactions d'oxydation qui s'ensuivent sont en générale fort complexes, mais d'un point de vue global ne sont pas très différentes de celles qui ont lieu lors d'une oxydation thermique, comme représenté dans le schéma de la figure 3 :

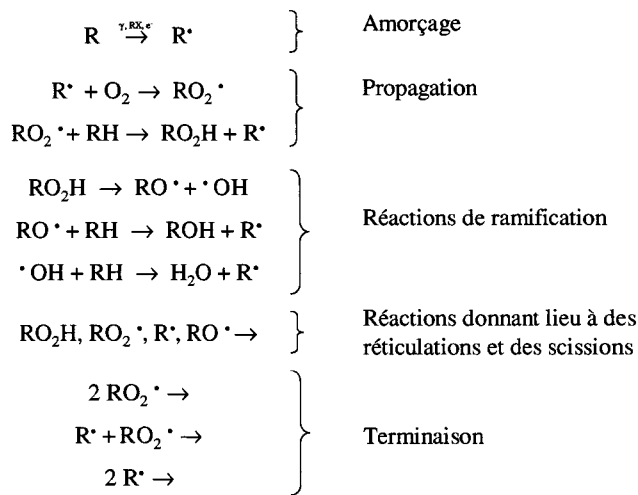
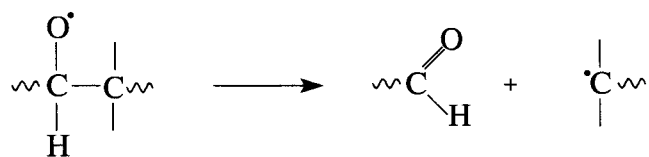


Figure 3 : Schéma général d'oxydation des polymères sous rayonnement ionisant (16)

Il convient de noter que pour de faibles taux d'avancement de l'oxydation, la radiolyse des hydroperoxydes est très peu probable car la probabilité d'interaction entre le rayonnement ionisant et une espèce quelconque est essentiellement régie par la concentration de cette espèce (interaction non sélective). De plus, la dissociation des hydroperoxydes est un processus thermoactivé, les réactions de ramification ne sont donc pas à considérer à des températures modérées.

On s'attend donc à l'accumulation des hydroperoxydes et au fait que les groupements fonctionnels autres que les hydroperoxydes ne résultent que des réactions de terminaison si la température n'est pas trop élevée pendant l'irradiation. De plus, la vitesse d'oxydation dépend de la température puisque les différentes étapes du processus (à part l'amorçage) sont des processus thermoactivés (62).

Certains actes chimiques, en particulier la coupure en β des radicaux alkoxy, conduisent à une rupture de la chaîne (R7).



R 7

D'autre part, en réagissant très rapidement avec les macroradicaux primaires, l'oxygène inhibe la réticulation, au moins dans les polymères saturés.

Donc, en milieu oxygéné, et en règle générale, les coupures de chaînes seront favorisées par rapport aux réticulations.

Afin de stabiliser un polymère contre les rayonnements de haute énergie, il est envisageable d'intervenir à plusieurs stades des réactions de dégradation (18) :

- par le piégeage des ions et électrons par des composés aromatiques,
- par le transfert d'énergie de l'espèce excitée par la recombinaison cation-électron à un additif inactif chimiquement, qui dissipe simplement l'énergie,
- par le piégeage des radicaux dès leur formation afin qu'ils ne déclenchent pas d'autres réactions.



L'espèce A° doit avoir une faible réactivité,

- par la plastification du polymère afin d'augmenter la vitesse de disparition des radicaux formés et ainsi limiter la formation d'hydroperoxydes.

Nous venons de décrire de manière très générale les mécanismes se produisant lors de l'irradiation des polymères mais ces derniers sont en réalité beaucoup plus compliqués et dépendent de nombreux paramètres tels que la nature du polymère, les impuretés, les additifs, le débit de dose ou la géométrie de l'échantillon. Dans le chapitre 3, nous nous attacherons à décrire les phénomènes pouvant se produire lors de l'irradiation de deux types d'élastomères, en prenant en compte notamment les effets très importants de la nature du polymère et du débit de dose.

L'interaction des rayonnements ionisants avec des mélanges de prépolymères peut aussi être utilisée comme amorçage de la polymérisation de matrices organiques, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

3. Polymérisation de matrices organiques par ionisation

3.1. Domaines d'application de la polymérisation réticulante

Les domaines d'application de la polymérisation réticulante sont en pleine expansion et se répartissent en deux grandes catégories :

- *Les applications couches minces* : cette catégorie comprend les revêtements sur métaux, textiles, bois, papiers ou polymères, les stratifiés, les encres, vernis et adhésifs ainsi que le secteur important de l'électronique (29).

- *Les objets massifs et matériaux composites* : Le domaine des matériaux épais polymérisés sous rayonnement à haute tenue mécanique et thermique s'est développé en Europe et en Amérique du Nord depuis une vingtaine d'années. Parallèlement aux travaux menés en France par Aérospatiale (19,20) se sont développées des études de faisabilité de pièces massives par l'Atomic Energy of Canada Limited (AECL) (21,22,23,24).

3.2. Principaux types de chimies de polymérisation sous rayonnement

Il existe quatre principaux types de polymérisations sous rayonnement (25) :

- *Les polyesters insaturés dilués dans styrène* (ou autres monomères insaturés, polymérisation radicalaire) : ce sont les premiers systèmes utilisés pour la polymérisation sous rayonnement. Leurs propriétés sont maintenant inférieures à d'autres systèmes (polymérisation lente, flexibilité limitée, présence de produits volatils tel que le styrène) mais ils gardent l'avantage d'être peu chers. Ils sont principalement utilisés dans l'industrie du bois en tant que vernis.

- *Les acrylates ou méthacrylates* : le durcissement est obtenu par polymérisation radicalaire des fonctions acrylates. Ces systèmes présentent des possibilités de formulation très variées et nécessitent souvent l'ajout de diluants réactifs. Il faut noter que les doubles liaisons méthacrylates sont beaucoup moins réactives que les doubles liaisons

acrylates. En revanche, les produits issus de formulations à base de méthacrylates sont plus stables thermiquement, moins irritants, plus durs mais moins flexibles que ceux issus de formulations à base d'acrylates.

- *Les systèmes thiol-ene* : Ces systèmes conduisent à la copolymérisation d'oléfines et de mercaptans par addition radicalaire du mercaptan sur les polyènes. Ce type de polymérisation se différencie des polyadditions par des réactions de transfert très importantes. Ces formulations présentent deux avantages importants : la polymérisation n'est pas inhibée par l'oxygène de l'air et des films très flexibles peuvent être obtenus à partir de mélanges peu visqueux sans avoir besoin d'incorporer de diluants. Ces systèmes sont assez chers et sont principalement utilisés comme revêtements de fibres optiques (25).

- *Les systèmes cationiques* : la polymérisation cationique des époxydes et des éthers vinyliques peut être amorcée sous rayonnement moyennant l'emploi d'un amorceur approprié. Le durcissement de ces résines n'est pas inhibé par l'oxygène ou l'air et provoque un faible retrait (époxydes). Leur utilisation permet donc une bonne adhésion sur les substrats. Ces systèmes sont encore peu utilisés car ils présentent une sensibilité particulière à la température et à l'humidité. La présence d'eau, d'alcool ou d'amine dans la formulation inhibe ou perturbe le processus de polymérisation (26).

Des développements récents ont entraîné la mise sur le marché de formulations époxydes polymérisables sous faisceau d'électrons et adaptées aux composites hautes performances (27,28).

Notre étude s'intéressant particulièrement aux systèmes acryliques et méthacryliques, nous allons présenter dans les paragraphes suivants les formulations les plus couramment utilisées.

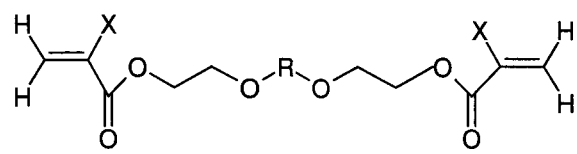
3.3. Les formulations (méth)acryliques

Les nombreuses formulations mises au point pour la polymérisation sous Ultra Violet ont été adaptées aux applications sous rayonnement ionisant (29). Une formulation classique polymérisable sous rayonnement ionisant se compose d'oligomères insaturés (prépolymères),

de diluants réactifs (monomères mono ou multifonctionnels) et d'additifs éventuels non réactifs (pigments, agents matifiants, charges, stabilisants).

3.1.1. Les oligomères

Les oligomères sont les constituants principaux du matériau et amènent la plupart des propriétés finales souhaitées. Leur fonctionnalité, définie comme le nombre de fonctions (méth)acrylates par molécule, varie entre deux et six selon les propriétés recherchées. Les di(méth)acrylates ont la structure suivante :



- avec : X = H pour les esters acryliques.
- X = CH₃ pour les esters méthacryliques.
- R peut-être une chaîne polyester, polyuréthane, polyépoxy, polyéther ou polyacrylique.

Dans le tableau 7, nous avons rassemblé un exemple type de chaque composé ainsi que les caractéristiques et les applications de chaque famille de prépolymères (29).

Famille d'oligomères	Caractéristiques	Utilisations
Polyester (méth)acrylate	Viscosité plutôt faible Bonne durabilité dans le temps	Vernis pour le bois et les circuits imprimés
Polyéther ou ester uréthane (méth)acrylate	Résistant à l'abrasion Bonne flexibilité (pour les polyéthers) Bonne tenue au vieillissement	Revêtements sur métal et bois Encres d'impression et textiles Vernis Adhésifs
Polyéther (méth)acrylate	Faible viscosité Résistants à l'abrasion Dure, flexibles	Revêtements pour substrats flexibles
Epoxy(méth)acrylate	Bonne adhésion Bonne résistance chimique Bonne flexibilité	Revêtements pour papier, bois, métal, encres, vernis Matériaux composites (30,31) Adhésifs (32)

Tableau 7 : Principales familles de prépolymères (méth)acrylate

3.1.2. Les diluants réactifs

Les diluants réactifs sont ajoutés aux prépolymères visqueux pour modifier la viscosité de la formulation ainsi que les propriétés du mélange polymérisé (flexibilité, dureté...). Les diluants réactifs peuvent être classés en deux catégories : les monofonctionnels et les multifonctionnels. Les diluants monofonctionnels réduisent la viscosité des formulations. Le second groupe de diluants, les acrylates multifonctionnels, qui sont très peu volatils, sont utilisés pour réduire la viscosité des formulations et faciliter leur mise en œuvre tout en augmentant la densité de réticulation. Le tableau 8 rassemble les diluants réactifs les plus courants ainsi que leurs caractéristiques.

Fonctionnalité	Diluant réactif	Caractéristiques
Monofonctionnels	Styrène	Peu cher, peu réactif
	N-vinyl-pyrrolidone (NVP)	Bonne réactivité
	Acrylate de n-butyle (ABu)	Très volatil, forte odeur
	Acrylate de 2-éthylhexyle (EHA)	Volatil, bon plastifiant
Difonctionnels	Tripropylène glycol diacrylate (TPGDA)	Bonne réactivité, soluble dans la plupart des oligomères
	1,6 Hexane diacrylate (HDDA)	Viscosité faible, irritant mais peu toxique
	Tétra-éthylène glycol diacrylate (TEGDA)	Bonne adhésion et flexibilité
Trifonctionnels	Triacrylate de pentaérythritol (PETA)	Très irritant
	Triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA)	Moins irritant
Tétra et pentafunctionnels	Tétraacrylate de pentaérythritol (PETTA)	Augmentent fortement la densité de réticulation et donc la transition vitreuse
	Pentaacrylate de dipentaérythritol (PETPA)	

Tableau 8 : Principaux diluants réactifs

L'utilisation des systèmes acryliques est donc très répandue du fait de la diversité offerte pour les formulations.

Pour conclure, cette étude bibliographique très générale permet de dresser le contexte de nos travaux. Nous allons étudier deux familles de produits très différentes au cours de notre étude : les matériaux de types élastomères (réseaux polymères tridimensionnels possédant une température très basse de transition vitreuse) et les formulations constituées de monomères et d'oligomères acryliques.

Les effets induits par le rayonnement ne seront, bien sûr, pas de même nature, il s'agira de compétition entre scissions de chaîne, réticulations et oxydation dans le cas des caoutchoucs alors que l'ionisation des matrices acrylates conduit à la polymérisation des monomères et à la création d'un réseau tridimensionnel très dense.

II. DEMARCHE PROPOSEE ET METHODES EXPERIMENTALES

L'objet de cette étude est d'identifier les risques spécifiques induits par l'ionisation au cours de l'évolution à long terme des matériaux afin de quantifier et de modéliser le vieillissement.

Les matériaux élémentaires retenus pour cette étude (deux élastomères, une résine et deux adhésifs radio-durcissables) ainsi que la liaison élastomère-adhésif ont été traités par irradiation sur deux types d'accélérateurs d'électrons : le générateur Electro Curtain CB 150 (175 keV) à cathode linéaire particulièrement adapté au domaine des couches minces et l'accélérateur à faisceau d'électrons pulsé installé à UNIPOLIS qui permet de traiter de manière uniforme des profondeurs d'environ 20 mm pour les électrons et d'environ 10 cm pour les rayons X.

Nous avons souhaité réunir des informations aussi bien au niveau moléculaire que des propriétés mécaniques afin d'effectuer des corrélations entre les changements structuraux et les propriétés des matériaux suite aux traitements ionisants et au cours du vieillissement.

1 Afin d'obtenir des informations sur les réseaux polymères dans les élastomères vulcanisés et dans les matrices thermodurcissables, nous avons cherché à utiliser une méthode d'extraction et de détermination de taux de gel. La composition des extractibles des matériaux sera analysée par diverses techniques d'analyses chimiques telles que les spectroscopies infrarouge et de RMN et la chromatographie d'exclusion stérique.

La spectroscopie infrarouge est un outil très puissant pour l'analyse structurale des polymères. Dans le cadre de cette étude, trois techniques seront utilisées pour l'obtention de spectres IR, généralement riches en informations d'ordre chimique. L'utilisation de l'infrarouge en transmission nous permettra de suivre la polymérisation réticulante des résines ainsi que les changements structuraux dans les films fins de gommes de base des caoutchoucs et conduit rapidement à des résultats quantitatifs. Les réactions d'hydrolyse dans les adhésifs radio-polymérisables doivent pouvoir être détectées en IR en transmission sous forme de pastilles KBr. Pour les élastomères vulcanisés et chargés, nous avons choisi d'utiliser la réflexion totale atténuée (ATR) pour étudier les conséquences de l'ionisation et les réactions d'oxydation à la surface des caoutchoucs.

1 L'acquisition de données sur l'évolution des propriétés viscoélastiques et mécaniques des matériaux au cours de l'ionisation et du vieillissement a semblé indispensable pour évaluer les conséquences des processus chimiques sur les propriétés des matériaux. Nous avons eu recours à l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) pour étudier la morphologie des réseaux polymères des élastomères, des thermodurcissables mais aussi dans les mélanges monomères acryliques – élastomères que nous avons été amenés à polymériser sous rayonnement ionisant dans le cadre de l'étude particulière des liaisons.

L'influence du traitement ionisant et du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques en traction des élastomères a donc été étudiée par ces méthodes afin d'être corrélé aux changements structuraux.

L'effet du vieillissement sur les liaisons élastomères – adhésif a été appréhendé à l'aide de tests de pelage effectués sur des assemblages simples. L'influence de la diffusion de l'adhésif dans l'élastomère avant la polymérisation sous rayonnement ionisant est un des facteurs que nous avons souhaité examiner pour cette étude préliminaire des liaisons ionisées.

Nous pouvons présenter à ce stade les différents matériaux utilisés au cours de notre étude. Nous ferons la description des accélérateurs d'électrons utilisés ainsi que les conditions d'ionisation des différents matériaux. Enfin, les méthodes d'analyses chimiques, physico-chimiques et mécaniques seront présentées dans une dernière partie.

1. Présentation des différents matériaux

1.1. Elastomères

Comme nous l'avons indiqué dans la partie bibliographique, nous nous sommes intéressés à deux types d'élastomères au cours de cette étude : un caoutchouc nitrile (NBR pour nitrile butadiene rubber) et un terpolymère éthylène/propylène/diène non conjugué (EPDM pour ethylene/propylene/diene monomer). Nous avons, de plus, eu recours à des résines de base, que nous avons utilisées comme modèles, afin de simplifier les études de spectroscopie infrarouge difficiles à mettre en œuvre sur les élastomères chargés.

1.1.1. Elastomères industriels

Il est important de noter que les matériaux que nous avons utilisés pour cette étude nous ont été fournis sous forme de deux lots différents pour l'EPDM et trois lots différents pour le NBR. Nous indiquerons au cours de ce mémoire les lots utilisés pour les différents essais.

1.1.1.1. Elastomère EPDM industriel : EPDM-I

Le caoutchouc EPDM (appelé EPDM-I) est un mélange composé de :

- gomme : terpolymère éthylène-propylène-1,4-hexadiène,
- charges : silice, noir de carbone,
- plastifiant : huile de paraffine,
- agents de vulcanisation : système à base de peroxydes.

L'élastomère est réticulé par voie radicalaire, la réticulation est effectuée en autoclave sous une pression de 20 bars, l'élastomère étant placé dans une vessie sous vide, à 160 °C et pendant 10 minutes. Les échantillons fournis se présentent sous forme de plaques de 2 mm d'épaisseur (lots 1 et 2).

Des analyses complémentaires, notamment par spectroscopie infrarouge et par RMN (du proton et du carbone 13), que nous présentons en annexe, nous ont permis de déterminer les proportions molaires d'éthylène / propylène / 1,4-hexadiène à 56/38/6.

1.1.1.2. Elastomères NBR industriel : NBR-I

Le caoutchouc nitrile (appelé NBR-I) est un mélange ayant la composition pondérale suivante :

- gomme : copolymère butadiène – acrylonitrile (54 %),
- charges : silice, résine phénolique (39 %),
- plastifiant : adipate de polypropylèneglycol modifié (4 %),
- agents de vulcanisation : stéarine, oxyde zinc, soufre, MBTS (3 %)

Parmi le système de vulcanisation, l'oxyde de zinc joue le rôle d'activateur, le disulfure de benzothiazyle (MBTS) celui d'accélérateur et la stéarine est ajoutée pour disperser l'oxyde de zinc dans l'élastomère.

La réticulation est effectuée selon deux modes opératoires. Ces changements sont dus à l'évolution du protocole suivi par le partenaire industriel.

en autoclave : pression de 20 bars sous vide, à 160°C et pendant 10 minutes
(lots 1 et 2)

sous presse : pression de 100 bars sous air, à 160°C et pendant 30 minutes
(lots 3).

Les échantillons fournis se présentent sous forme de plaques de 2 mm d'épaisseur (lots 1, 2) et 4 mm d'épaisseur (lot 3).

Des analyses complémentaires, notamment par spectroscopie infrarouge et RMN, que nous présentons en annexe, nous ont permis d'évaluer à 40 % le pourcentage en masse d'unité acrylonitrile dans le copolymère.

1.1.2. Gommages de base modèles

Il n'a pas été possible d'obtenir les gommages de base des élastomères industriels, nous avons donc eu recours à des élastomères de compositions aussi proches que possible de celles des élastomères :

l'élastomère Vistalon 6505 provenant de la société Exxon est un terpolymère EPDM. Le diène non conjugué est de l'ENB (2-éthylidène-5-norbornène) et les proportions massiques d'éthylène et d'ENB sont respectivement de 57 et 9,2 % selon les données fournies par les société Exxon sur l'élastomère. L'élastomère se présente sous la forme d'une pâte solide blanche très dense, soluble dans le chloroforme.

l'élastomère Krynac 34.80 provenant de la société BAYER AG est un copolymère butadiène-acrylonitrile (NBR) dont la fiche technique indique qu'il contient $33 (\pm 1,5) \%$ en masse d'unité acrylonitrile. Il se présente sous la forme d'une pâte solide brune très dense soluble dans le chloroforme.

Pour les besoins de l'analyse spectroscopique et thermo-mécanique, des films d'environ $20 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur sont fabriqués à partir de la gomme par dissolution dans du chloroforme (solution à 2%), coulée de la solution dans une boîte de Pétri, puis évaporation du solvant (24 h).

1.2. Matrice du composite et adhésifs structuraux

Les trois formulations font partie de la famille des acrylates et se polymérisent par voie radicalaire, mais sont de nature chimique très différentes. Pour des raisons de confidentialité, nous ne présenterons pas les analyses chimiques détaillées des formulations.

1.2.1. Matrice du composite : EpAc

La résine acrylate du composite (appelée EpAc) est à base d'un oligomère de type époxy diacrylate et d'un diluant acrylique multifonctionnel.

1.2.1. Adhésif de type époxyacrylate : AdEpAc

L'adhésif de type époxyacrylate (appelé AdEpAc) est lui aussi constitué d'un oligomère de type époxy diacrylate équivalent à celui de la matrice du composite, d'un élastomère acrylique ($\sim 10\%$) et de silice de synthèse ($\sim 3\%$)

Les élastomères acryliques sont généralement des copolymères acrylate d'alkyle – comonomère fonctionnel (environ 90/10 en proportions massiques) sont obtenus par copolymérisation radicalaire en émulsion d'un acrylate (de butyle, d'éthyle, de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle) et d'un comonomère qui apporte le site réactif pour la vulcanisation et qui est le plus souvent : le chloroacétate de vinyle, l'allylglycidyléther, l'acide acrylique ou même un diène non conjugué (33,34).

Le mélange des constituants est très visqueux (quasiment solide), cet adhésif est donc conditionné sous deux formes : mélange dilué à 50 % en masse dans l'acétone et sous forme de film drapé sur un support plastique.

Dans le cadre de la troisième partie de cette étude, consacrée au vieillissement de liaisons, nous avons utilisée une résine de type époxy diacrylate (que nous appellerons résine EB600) seule afin d'étudier, avec un réactif de composition simple, la migration des différents constituants de l'adhésif dans l'élastomère.

1.2.3. Adhésif de type poly(uréthane)méthacrylate : AdUrMAc

Il s'agit d'un adhésif monocomposant pouvant sécher par un mécanisme anaérobie ou sous rayonnement ionisant (35). L'amorçage est de type redox par contact avec un métal ou remplacé par le bombardement électronique ou les rayons X qui induisent la polymérisation des fonctions méthacrylates par création de radicaux libres.

La formulation est composée de :

résine polyuréthane diméthacrylate : 80 %,

polyéthylène glycol diméthacrylate : 15 %,

hydroxyalkyle méthacrylate : 7 %,

peroxyde organique: 2%,

stabilisants, accélérateurs : 2,5 %.

Le mélange se présente sous forme d'un liquide vert, le colorant sert à contrôler la bonne application de cet adhésif. Les analyses chimiques complémentaires nous ont permis de déterminer la nature chimique du polyuréthane : poly(éther) et MDI.

2. Ionisation des échantillons

Les accélérateurs sont principalement caractérisés par l'énergie cinétique des électrons qui conditionne directement l'épaisseur de matériau qui peut être traitée, et qui détermine par conséquent les utilisations envisageables pour un générateur donné. Nous avons utilisé pour cette étude deux accélérateurs de vocation très différente, que nous allons présenter dans un premier paragraphe. Dans une deuxième partie, nous préciserons l'utilisation de ces accélérateurs dans le cadre de notre étude.

2.1. Présentation des accélérateurs

2.1.1. Générateur Electro Curtain CB 150 (175 keV)

Il s'agit d'un générateur à cathode linéaire (encore appelé accélérateur à rideau d'électrons). Il est particulièrement adapté au domaine des couches minces. Le schéma de la figure 4 montre le principe de fonctionnement de l'accélérateur d'électrons.

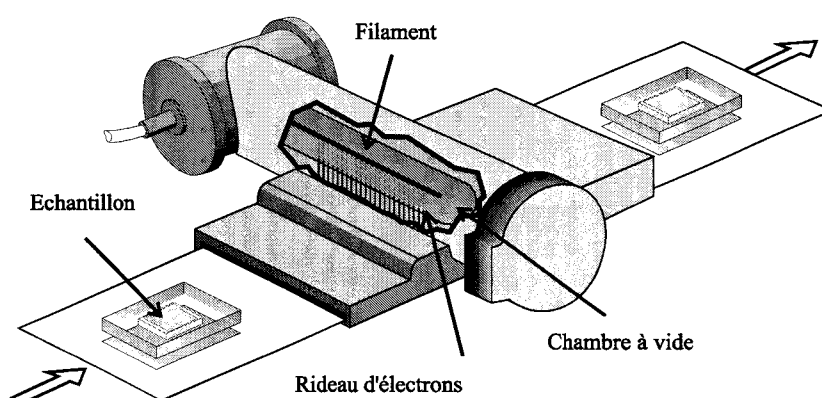


Figure 4 : Schéma de principe de l'accélérateur Electro Curtain CB 150

Le filament est au centre d'un canon cylindrique sous vide. Les électrons émis par la cathode sont accélérés par une tension de 175 kV en une seule étape pour traverser une fenêtre métallique et produire un rideau continu d'électrons. Les échantillons sont transportés sous ce rideau grâce à un convoyeur. La tension accélératrice des électrons conditionne directement la profondeur de pénétration des électrons dans le matériau irradié, nous pouvons au laboratoire traiter de manière uniforme des films de 100 microns d'épaisseur pour une densité proche de l'unité. Nous avons représenté sur la figure 5 le profil de dépôt de l'énergie

dans la matière pour des générateurs à cathode linéaire opérant à des tensions variant de 150 à 300 kV.

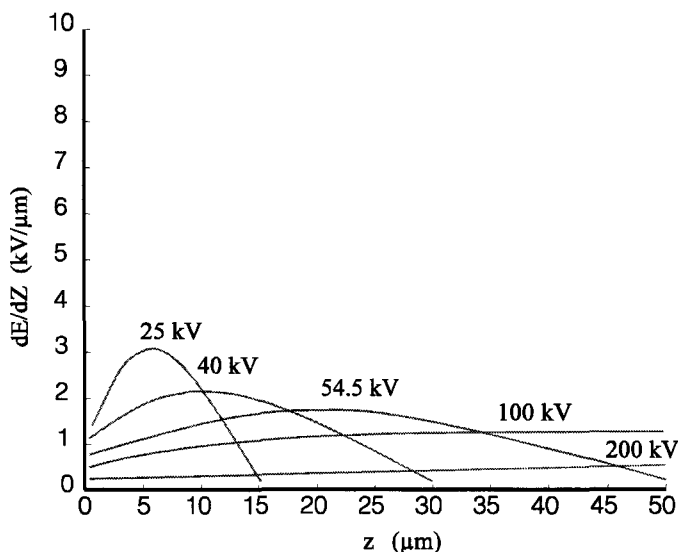


Figure 5 : Energies dissipées dE/dz , pour un matériau de densité 1, en fonction de la profondeur z .

2.1.2. Accélérateur à faisceau d'électrons pulsé : UNIPOLIS

L'accélérateur CIRCE II (10 MeV – 20 kW) installé à UNIPOLIS accélère les électrons extraits de la cathode à l'aide d'un klystron. Le faisceau d'électrons est ensuite guidé de manière pulsée dans la direction du substrat par un champ électromagnétique hyperfréquence. Le faisceau a une intensité de 300 mA. La durée de l'impulsion est de 12,5 μs, la fréquence de répétition est ajustable de 50 à 500 Hz, soit un temps entre deux impulsions de 2 à 20 ms. Le faisceau d'électrons est également balayé au niveau de la fenêtre de sortie sur une largeur comprise entre 30 et 80 cm. Une cible de conversion en tungstène ($e = 1,9$ mm) des électrons accélérés en rayons X peut être placée devant le cornet afin d'obtenir une profondeur de pénétration du rayonnement plus importante. Cet accélérateur permet de traiter de manière uniforme des profondeurs d'environ 20 mm pour les électrons et d'environ 10 cm pour les rayons X. Les profils de dépôt d'énergie lors de l'irradiation par électrons ou des rayons X sont présentés respectivement sur les figures 6 et 7 pour un composite carbone / résine (densité 1,5).

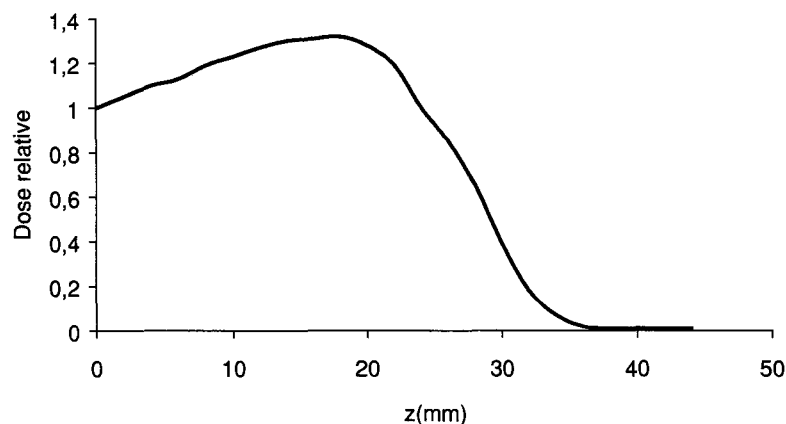


Figure 6 : Tracé de la dose relative absorbée, pour un matériau de densité 1,5 (composite carbone / résine), en fonction de la profondeur z . Irradiation par des électrons, générateur CIRCE II (10 MeV).

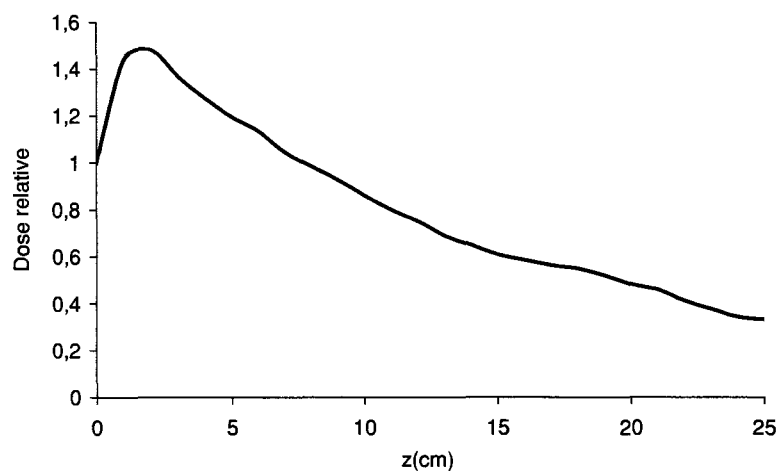


Figure 7 : Tracé de la dose relative absorbée, pour un matériau de densité 1,5 (composite carbone / résine), en fonction de la profondeur z . Irradiation par des RX, générateur CIRCE II (10 MeV).

La pièce à polymériser est déplacée devant le canon afin d'être totalement irradiée. La figure 8 représente la cinématique de déplacement d'une structure type devant le canon à électrons.

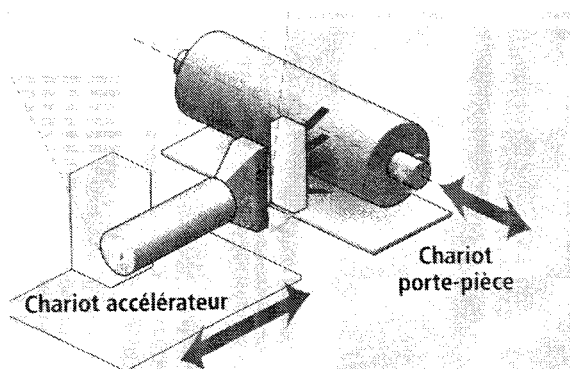


Figure 8 : Cinématique de déplacement des pièces à irradier à UNIPOLIS

Compte tenu du pouvoir de pénétration important des particules accélérées, ce générateur est installé dans une enceinte bétonnée qui protège l’environnement des rayonnements primaires et secondaires qui peuvent être émis, comme le montre la figure 9.

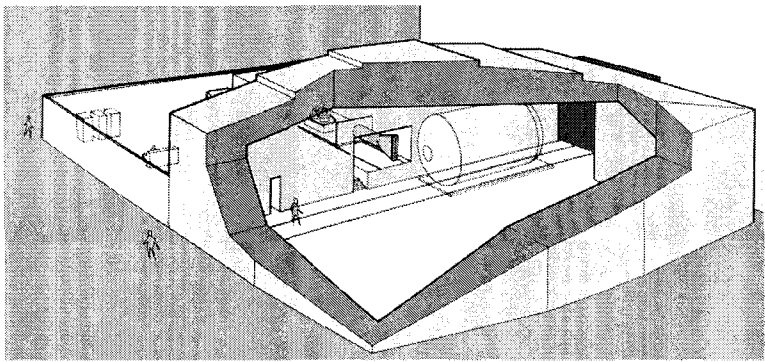


Figure 9 : Enceinte bétonnée d'UNIPOLIS

2.2. Préparation et ionisation des échantillons

Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, un des paramètres important à prendre en compte est la profondeur de pénétration du rayonnement dans la matière. Suivant la géométrie des échantillons et la finalité des essais, nous avons utilisé l’un ou l’autre des moyens d’ionisation. Nous allons présenter dans les paragraphes suivants, la préparation et la géométrie des différents échantillons utilisés lors de l’étude.

2.2.1. Elastomères industriels et gommes modèles

En ce qui concerne les gommes modèle Vistalon et Krynac, des films d’environ 20 µm et 100 µm d’épaisseur sont obtenus par dissolution dans du chloroforme (solution à 2 %), casting dans une boîte de Pétri, puis évaporation du solvant (24 h). Les élastomères industriels vulcanisés sont fournis sous forme de plaques de 2 mm d’épaisseur.

Les conditions d’ionisation sont présentées dans le tableau 9 :

	Générateur CB 150	UNIPOLIS
Gommes Vistalon et Krynac	Films de 20 et 100 µm	
NBR-I et EPDM-I	Plaques de 2 mm	

Tableau 9 : Conditions d’ionisation des élastomères

2.2.2. Résine du composite et adhésifs structuraux

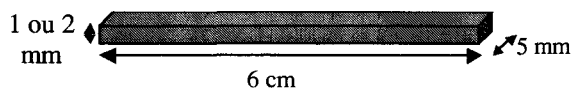
A partir des mélanges de prépolymères et suivant les analyses que nous avons voulu réaliser, diverses géométries d'échantillons ont été obtenues et traitées.

~ La résine est étalée en film mince sur une face NaCl à l'aide d'une réglette à spirale calibrée (bar coater). Les films obtenus ont une épaisseur d'environ 10 μm .

~ La résine est étalée sur des plaques de verre à l'aide d'un filmographe, permettant d'obtenir des films de 100 μm d'épaisseur.

De plus, comme nous l'avons spécifié au paragraphe 1.2.2., l'adhésif AdEpAc est dilué à 50 % dans l'acétone. Nous avons pris soin d'attendre l'évaporation complète de l'acétone avant la polymérisation du film d'adhésif (2 heures pour un film de 100 μm déposé sur une plaque de verre).

~ Dans le cas de l'adhésif AdUrMAc, et pour des raisons que nous expliciterons dans le chapitre IV, nous avons aussi utilisé des plaques de 1 et 2 mm d'épaisseur. Les plaques ont été découpées en bandelette dont la géométrie est représentée ci-dessous :



Les conditions d'ionisation sont rassemblées dans le tableau 10 :

	Générateur CB 150	UNIPOLIS
<i>EpAc, AdEpAc et AdUreMethAc</i>	Films de 10 μm sur faces naCl Films de 100 μm sur plaques de verre	
<i>AdUreMethAc</i>		Plaques de 1 et 2 mm d'épaisseur

Tableau 10 : Conditions d'ionisation des adhésifs et de la résine du composite

2.2.3. Systèmes bimatériaux

Dans le cadre de la troisième partie cette étude, consacrée au vieillissement des liaisons, nous avons utilisé le bombardement électronique sur plusieurs types de systèmes :

~ des films d'élastomère modèle Krynac (épaisseur 100 µm), et des plaques de NBR-I (épaisseur de 2 mm) dans lesquels nous avons réalisé différents essais de diffusion de l'adhésif AdEpAc ainsi que de la résine EB600.

~ des assemblages bimatériaux : NBR-I (4 mm) – Adhésif AdEpAc – NBR-I (4 mm). Ces assemblages sont découpés après irradiation pour obtenir les éprouvettes de pelage. Le protocole expérimental est défini pour représenter au mieux la mise en œuvre industrielle de l'adhésif.

On découpe deux plaques de NBR-I aux dimensions de 20 × 20 × 4 mm.

Une bande de 5 cm de largeur est protégée sur les plaques à l'aide d'un ruban adhésif portant une zone téflonée (partie de l'éprouvette de pelage non collée).

L'adhésif (dilué à 33 % en masse dans l'acétone), est appliqué soit au pinceau soit par diffusion contrôlée sur une des faces de chaque plaque d'élastomère.

L'évaporation de l'acétone est permise pendant un temps minimum de 15 heures.

Les faces encollées des deux plaques de NBR-I sont mises en contact et l'assemblage est placé sous vessie pour permettre le maintien de la liaison sous une pression de 1 bar pendant l'ionisation.

Les conditions d'ionisation des différents systèmes sont rassemblées dans le tableau 11 :

Système étudié	Accélérateur CB 150	UNIPOLIS
<i>Krynac-AdEpAc</i>	Films de 100 µm de Krynac gonflés par l'adhésif	
<i>NBR-I - AdEpAc</i>		Plaques et 2 mm d'épaisseur gonflées par l'adhésif
<i>NBR-I – AdEpAc - NBR-I</i>		Eprouvettes de pelage (ionisation en vessie sous pression de 1 bar)

Tableau 11 : Ionisation des différents systèmes bimatériaux.

3. Méthodes d'analyses

3.1. Méthodes d'analyses chimiques

3.1.1. Extraction par un solvant

3.1.1.1. Mesure du pourcentage de matière extractible dans les élastomères industriels

Les extractions sont effectuées par gonflement d'environ 1 g d'élastomère dans 20 ml de THF à température ambiante. Le pourcentage de matière extractible est donné par la formule suivante :

$$Mat_{ext}(\%) = 100 \times \frac{M_{ini} - M_{ext}}{M_{ini}} \quad \text{Eq. 6}$$

où M_{ini} est la masse initiale du polymère et M_{ext} est la masse de produit sec extrait après évaporation sous vide du solvant.

Pour le NBR-I, un suivi cinétique de la quantité d'extractibles a montré qu'au bout d'une heure, la masse d'extractibles ne varie plus. Pour l'EPDM-I, l'équilibre est atteint au bout de deux heures.

La solution dans le THF est ensuite récupérée et son solvant est évaporé afin d'obtenir la matière extraite sous forme d'un liquide épais (essentiellement les plastifiants). Ces extraits peuvent ensuite être analysés par spectroscopie infrarouge en transmission entre deux faces NaCl, par Résonance Magnétique Nucléaire du proton ou du carbone 13 ainsi que par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

3.1.1.2. Mesure du taux de gel des matrices polymérisées sous rayonnement

L'évaluation de l'avancement de la polymérisation de réseaux tridimensionnels réticulés sous EB peut être réalisée par la mesure de taux de gel (36,37). Nous avons également mené quelques extractions au soxhlet afin de séparer les fractions solubles des adhésifs.

Les films de 100 µm d'épaisseur sont placés dans un extracteur soxhlet avec un bon solvant du monomère. Nous avons choisi d'utiliser la méthyléthylcétone comme solvant (butanone, température d'ébullition de 80 °C sous 1 atm).

La fraction de gel est donnée par la formule suivante :

$$F_{gel}(\%) = 100 \times \frac{M_{ini} - M_{ext}}{M_{ini}} \quad \text{Eq. 7}$$

où M_{ini} est la masse initiale du polymère et M_{ext} est le masse de produit sec extrait après évaporation sous vide du solvant. La durée d'extraction au soxhlet est fixée à 8 heures.

3.1.2. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La chromatographie d'exclusion stérique a été utilisée pour l'étude des élastomères (et notamment les extraits) et des résines modèles.

Les mesures sont réalisées sur un chromatographe Waters. Les colonnes utilisées (HR 3 et HR 5) ont les caractéristiques suivantes : diamètre = 7,8 mm, longueur = 300 mm et le remplissage est constitué de particules de styragel d'un diamètre de 5 µm. Les solutions de polymères sont réalisées dans le tétrahydrofurane à une concentration massique de 0,5 %. Les analyses sont effectuées avec un débit de solvant de 1 ml.min⁻¹ et la détection à l'aide d'un réfractomètre différentiel.

La courbe d'étalonnage ayant été réalisée avec du polystyrène, les valeurs obtenues pour les masses moléculaires sont relatives. Toutefois, elles permettent d'obtenir une valeur approchée de la masse molaire absolue et rendent compte de la polymodalité.

Les graphiques des figures 10 et 11 représentent les chromatogrammes des élastomères industriels non vulcanisés ainsi que ceux de leurs extraits.

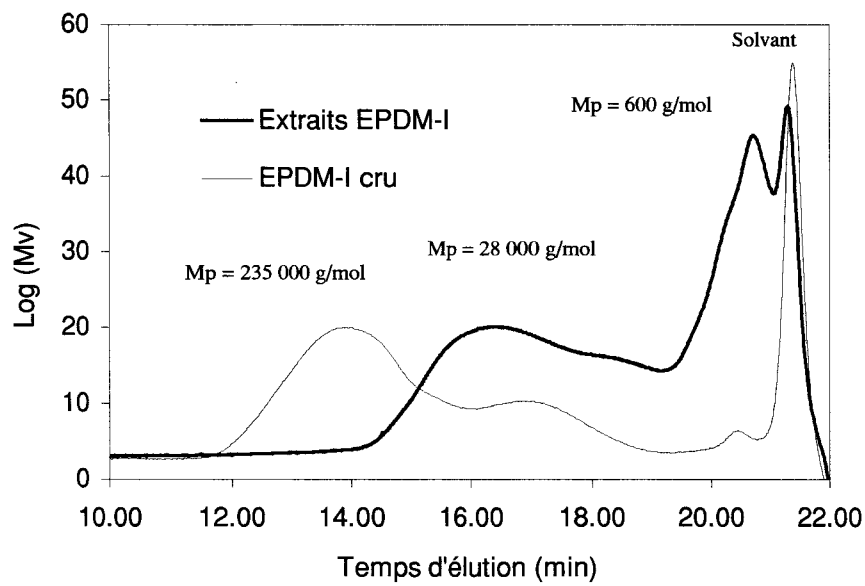


Figure 10 : Chromatogrammes d'exclusion stérique de l'EPDM-I non vulcanisé et des extraits
(M_p : masse au pic en équivalent polystyrène)

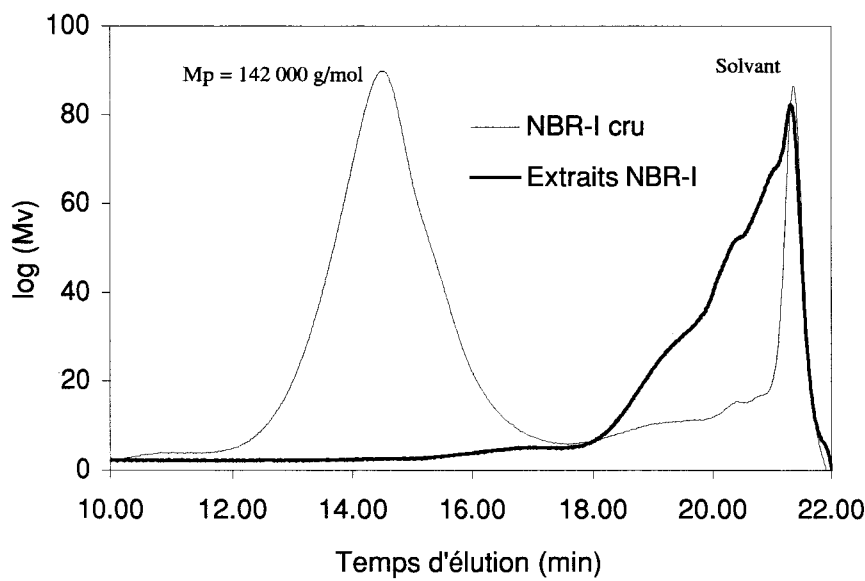


Figure 11 : Chromatogrammes d'exclusion stérique du NBR-I non vulcanisé et des extraits
(M_p : masse au pic en équivalent polystyrène)

3.1.3. Méthodes spectrométriques

3.1.3.1. Résonance Magnétique Nucléaire

Les analyses sont réalisées en RMN du proton et du carbone sur un spectromètre RMN à transformée de Fourier Bruker AC 300. La fréquence de résonance du proton est 300,13 MHz et celle du carbone 75,47 MHz.

Deux solvants ont été utilisés afin de permettre un solubilisation optimale des échantillons (CDCl₃ et DMSO-d₆), comme indiqué dans le tableau 12 :

	Chloroforme deutéré (CDCl ₃)	Diméthylsulfoxyde -d ₆ (DMSO)
NBR-I non vulcanisé Extraits NBR-I Krynac		β
EPDM-I non vulcanisé Extraits EPDM-I Vistalon	β	
Adhésif AdEpAc Adhésif AdUreMethAc Résine EB 600	β	

Tableau 12 : Solvants utilisés pour les analyses RMN

3.1.3.2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un outil très puissant pour l’analyse structurale des polymères. La haute sensibilité des spectromètres à transformée de Fourier a permis de développer de nombreuses techniques d’analyses originales, comme par exemple la réflexion totale atténuée (ATR), la spectroscopie d’absorption/réflexion (RAS), la spectroscopie de réflexion diffuse (DRIFT) ou encore la spectroscopie photo-acoustique (PAS).

Dans le cadre de cette étude, trois techniques ont été utilisées pour l’obtention de spectres IR : lorsque l’échantillon le permet (films minces, liquide, pâte), l’utilisation de l’infrarouge en transmission est relativement aisée et conduit rapidement à des résultats quantitatifs. Les films épais d’adhésifs (100 µm) sont transformés en poudre et analysés en transmission sous forme de pastilles KBr. Pour les élastomères vulcanisés et chargés, nous avons utilisé une méthode de réflexion : la réflexion totale atténuée (ATR). Les mesures sont

effectuées sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Perkin Elmer system 2000. Les mesures sont effectuées entre 600 et 4000 cm^{-1} avec une résolution 4 cm^{-1} .

3.1.3.2.1. Transmission sur film minces

Les analyses en transmission sous forme de films minces ont surtout été utilisées pour :

suivre la polymérisation de la résine du composite et des adhésifs structuraux sur faces NaCl,

étudier les films fins ($\sim 10 \mu\text{m}$) de gommés Krynac et Vistalon.

Les spectres IR des élastomères Krynac et Vistalon sont présentés en annexe 1. Nous avons détaillé ci-dessous les méthodes de calcul retenues pour suivre la polymérisation des résines sous le rayonnement ionisant.

1 Résine EpAc et adhésif AdEpAc :

Les spectres IR en transmission de l'adhésif et de la résine du composite sont représentés sur les figures 12 et 13 :

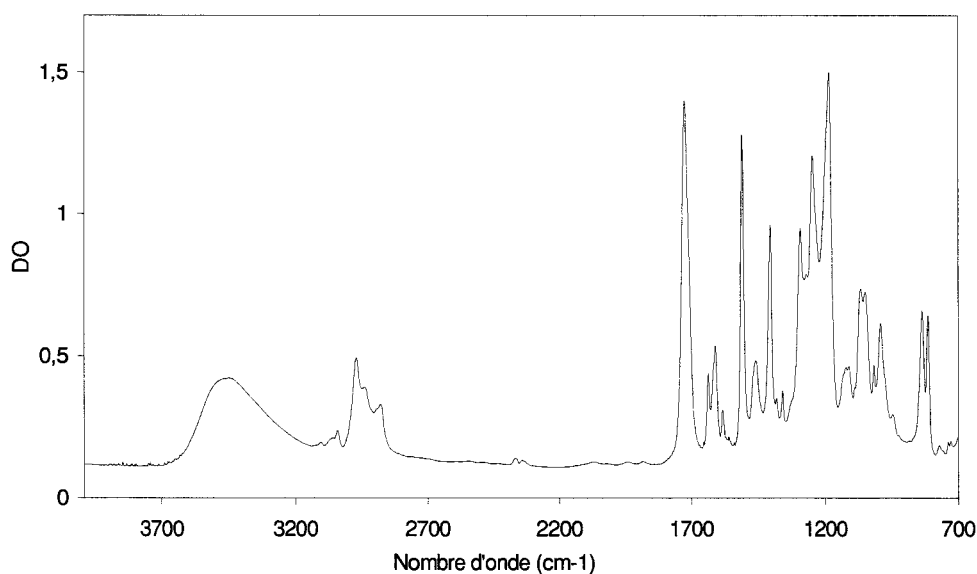


Figure 12 : Spectre IR en transmission sur face NaCl de la résine EpAc

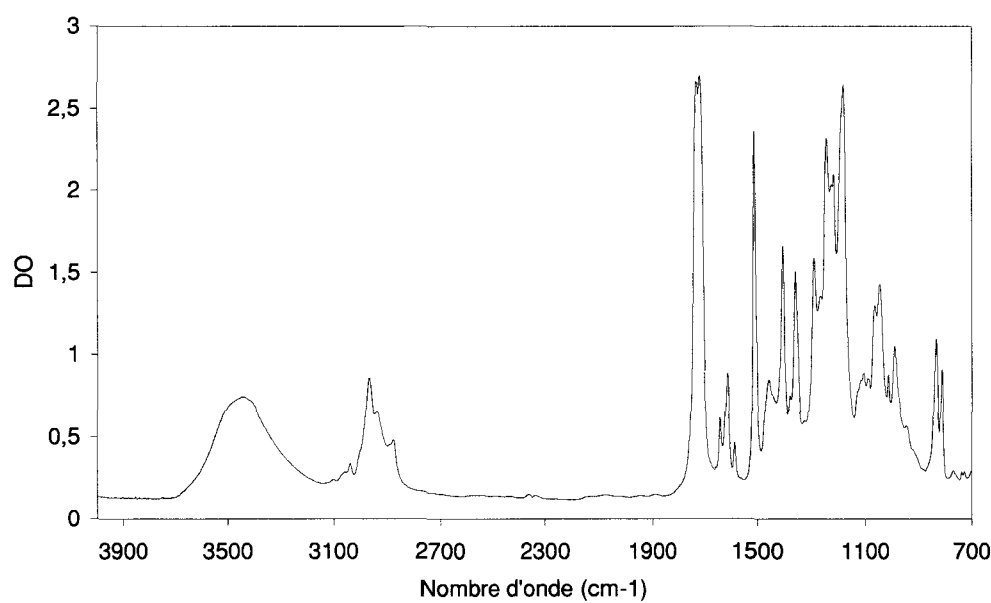


Figure 13 : Spectre IR en transmission sur face NaCl de l’adhésif AdEpAc

Les spectres IR se ressemblent puisque les deux formulations sont constituées du même prépolymère qui représente plus de 90 % en masse dans chacune des deux résines. L’attribution des différentes bandes d’absorption pour l’adhésif AdEpAc est décrite dans le tableau 13.

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Groupement
3452	valence OH lié
3102	valence CH₂=C-H
3057	valence C-H aromatique
3037	valence CH₂=C-H
2965	valence asymétrique -CH ₃
2934	valence asymétrique -O-CH ₂ -
2874	valence symétrique -CH ₃
1727	valence C=O
1636	valence C=C
épaulement 1620	valence C=C
1611	valence C=C aromatique
1583	valence C=C aromatique
1510	valence C=C aromatique
1461	déformation ciseau -O-CH ₂ -
1408	déformation CH₂=

1386	déformation symétrique -CH ₃
1363	déformation -CH ₂ -O-
1296	déformation dans le plan CH₂=CH-
1250	déformation éther d'aryle
1186	déformation dans le plan C-H aromatique
1118	déformation C=C-H aromatique (du coté C(CH ₃) ₂)
1062	déformation rock =CH₂
1045	déformation C=C-H aromatique (du coté éther d'aryle)
1011	déformation C-H aromatique
984	déformation hors du plan CH₂=CH-
831	déformation hors du plan CH aromatique
810	déformation hors du plan CH₂=CH-

Tableau 13 : Attribution des différentes bandes d'absorption IR pour l'adhésif AdEpAc

Les bandes caractéristiques des doubles liaisons acryliques sont situées à 810, 1407 et 1635 cm⁻¹. L'intensité relative de ces bandes peut servir à la détermination du taux de conversion des doubles liaisons au cours de la polymérisation comme le montrent les spectres de la figure 14 (AdEpAc) :

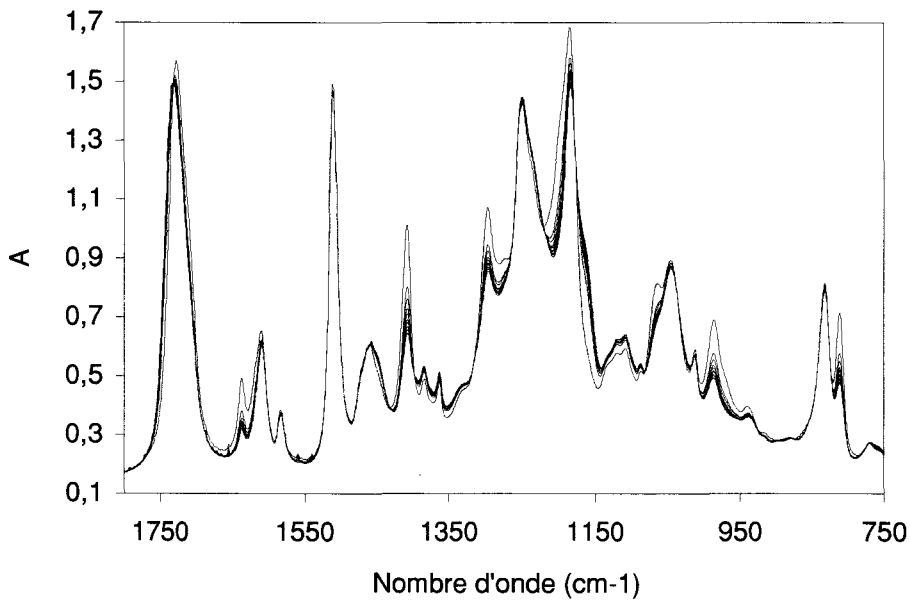


Figure 14 : Modification du spectre IR au cours de la polymérisation sous rayonnement. Adhésif AdEpAc. Générateur CB150. Incréments de doses : 8,5 kGy. Débit de dose : 75 kGy.s⁻¹.

Une étude très détaillée des différentes méthodes d'évaluation de la conversion possible de la résine EpAc (37) a été effectuée dans le cadre d'une thèse au laboratoire. Il a

été montré que la bande à 810 cm^{-1} permet un suivi particulièrement précis de la conversion des fonctions acryliques lors de la polymérisation. Cette bande se trouve dans une zone relativement isolée du spectre et n'est pas perturbée par l'influence de l'eau atmosphérique. On note un seul pic voisin à 830 cm^{-1} , pic pratiquement invariant lors de la polymérisation. De plus, la présence de points isobestiques garantit l'occurrence d'un événement chimique unique. On en observe deux à 780 et 770 cm^{-1} dans les spectres agrandis, comme le montre la figure 15.

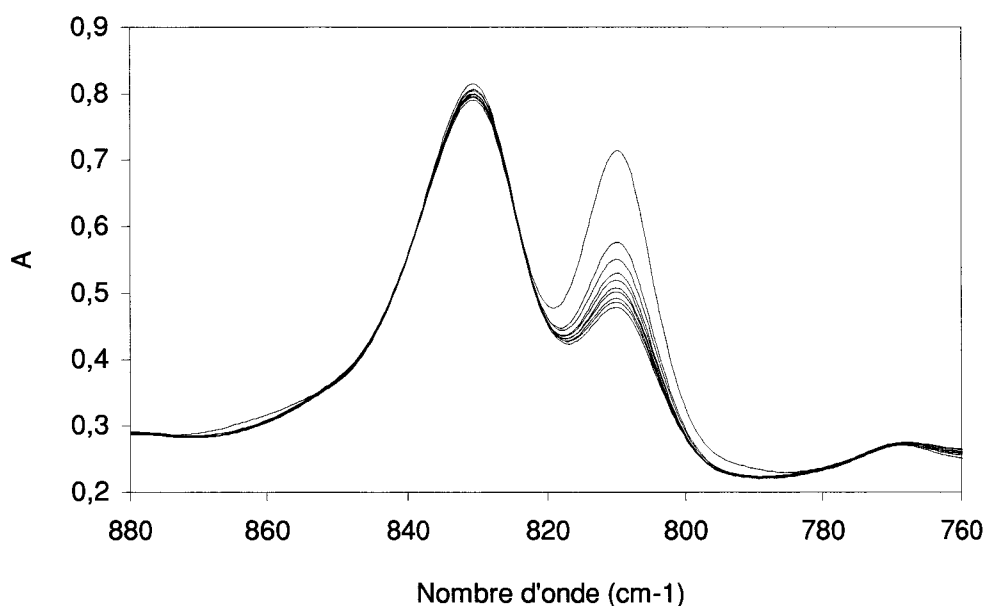


Figure 15 : Diminution de la bande d'absorption à 810 cm^{-1} . Adhésif AdEpAc. Générateur CB150. Incréments de doses : $8,5\text{ kGy}$. Débit de dose : 75 kGy.s^{-1} .

Pour les mesures d'absorbance, la ligne de base est choisie entre les points isobestiques à 780 et 770 cm^{-1} . Nous avons effectué une déconvolution des pics à 810 et 830 cm^{-1} afin de nous affranchir de l'influence du pic constant. La contribution du « résiduel » à 810 cm^{-1} qui n'est pas attribuable aux fonctions acrylates peut en effet être exprimé en fonction de l'absorbance à 830 cm^{-1} . Nous avons évalué cette contribution à 15% de la hauteur du pic à 830 cm^{-1} (même valeur pour les deux formulations). La formule utilisée pour le calcul du taux de conversion des acrylates est la suivante :

$$\pi = 1 - \frac{A_{C=C(t)} / A_{\text{Ref}(t)}}{A_{C=C(t=0)} / A_{\text{Ref}(t=0)}} \quad \text{Eq. 8}$$

où π est le taux de conversion des fonctions acryliques,

$A_{C=C(t)}$ est l'absorbance du pic caractéristique de la liaison C=C au temps t,

$A_{C=C(t=0)}$ est l'absorbance du pic caractéristique de la liaison C=C au temps t=0,

$A_{Ref(t)}$ est l'absorbance d'un pic invariant au temps t,

$A_{Ref(t=0)}$ est l'absorbance de ce même pic invariant au temps t=0,

En considérant les différents éléments suivants :

- pic caractéristique de la liaison C=C pris à 810 cm^{-1} ,
- pic invariant pris à 830 cm^{-1} ,
- pour les résines non polymérisées, $A_{810\text{cm}^{-1}}/A_{830\text{cm}^{-1}} = 1$ pour EpAc et 0,84 pour AdEpAc,
- contribution de 15 % de la hauteur du pic à 830 cm^{-1} sur la hauteur du pic à 810 cm^{-1} ,

nous obtenons les relations simples suivantes :

$$\text{Résine EpAc : } \pi = \frac{1}{(1-0,15)} \times \left(1 - \frac{A_{810}^t}{A_{830}^t}\right) \quad \text{Eq. 9}$$

$$\text{Adhésif AdEpAc : } \pi = 1 - \left(\frac{(A_{810}^t/A_{830}^t) - 0,15}{0,70} \right) \quad \text{Eq. 10}$$

1 Adhésif AdUrMAc :

Le spectre IR en transmission de l'adhésif est représenté sur la figure 16.

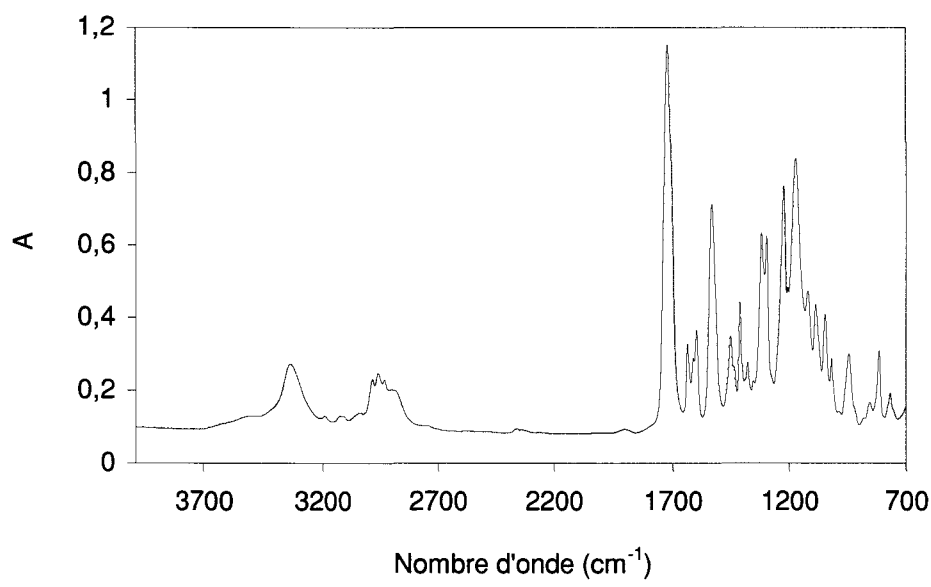


Figure 16 : Spectre IR en transmission sur face NaCl de l'adhésif AdUrMAC

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Groupe
3510	valence NH libre
3347	valence NH lié
3047	valence C-H aromatique
2956	valence asymétrique -O-CH ₂ -
1723	valence C=O
1637	valence C=C
épaulement 1614	valence C=C
1600	valence C=C aromatique
1534	déformation de cisaillement NH + valence CN
1454	déformation de cisaillement CH ₂
1413	valence C=C aromatique
1320	déformation de cisaillement NH + valence CN + déformation dans le plan CH
1297	déformation dans le plan CH ₂ =CH-
1225	Valence -(CO)-O-C + déformation de cisaillement NH + valence CN
1173	déformation méthacrylate
1119	déformation C=C-H aromatique
1085	Valence -(CO)-O-C-
1046	déformation C=C-H aromatique
1018	déformation C-H aromatique
946	déformation hors du plan CH ₂ =C(CH ₃)-
855	déformation hors du plan CH aromatique
817	déformation hors du plan CH ₂ =C(CH ₃)-

Tableau 14 : Attribution des différentes bandes d'absorption IR pour l'adhésif AdUrMAC

Les bandes caractéristiques des doubles liaisons méthacryliques sont situées à 817, 1397 et 1637 cm^{-1} . Nous nous sommes servis de l'intensité relative de ces bandes pour déterminer le taux de conversion des doubles liaisons au cours de la polymérisation comme le montre le spectre de la figure 17 :

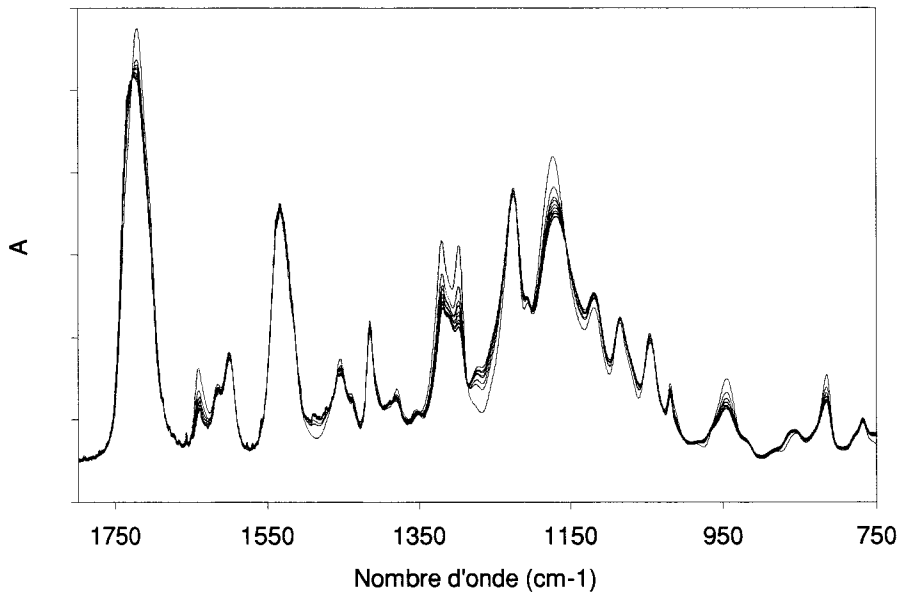


Figure 17 : Modification du spectre IR au cours de la polymérisation sous rayonnement. Adhésif AdUrMAc. Générateur CB150. Incréments de doses : 8,5 kGy. Débit de dose : 75 kGy.s^{-1} .

Nous avons utilisé le pic à 817 cm^{-1} qui permet un suivi particulièrement précis de la conversion des fonctions méthacryliques lors de la polymérisation. Cette bande se trouve dans une zone relativement isolée du spectre et n'est pas perturbée par l'influence de l'eau atmosphérique. Nous avons choisi la bande à 1534 cm^{-1} comme signal de référence, puisque qu'elle reste invariante lors de la polymérisation. En considérant :

- le pic caractéristique de la liaison C=C pris à 817 cm^{-1} ,
- le pic invariant pris à 1534 cm^{-1} ,
- la valeur $A_{810\text{cm}^{-1}}/A_{1534\text{cm}^{-1}} = 1,74$, pour la résine non polymérisée

nous aboutissons à la relation simple suivante :

$$\pi = 1 - 1,74 \times \frac{A_{817}^t}{A_{1534}^t} \quad \text{Eq. 11}$$

3.1.3.2.2. Transmission sur pastille KBr

Cette technique a été mise en œuvre pour suivre le vieillissement hydrolytique des adhésifs. Les échantillons (films de 100 µm ou bandelette de 1 mm d'épaisseur) sont réduits en poudre à l'aide d'un disque abrasif tournant (papier de verre P80). Cette poudre est mélangée à du KBr (1 part en poids pour 99 parts de KBr) puis comprimée pour obtenir une pastille.

3.1.3.2.3. Réflexion Totale Atténuée (ATR)

Cette technique s'est révélée très efficace pour suivre le vieillissement thermo-oxydant des élastomères chargés. Elle ne nécessite pas de préparation d'échantillon, les plaques de caoutchouc sont directement placées de chaque côté du cristal. Le faisceau IR est successivement réfléchi 16 fois par la surface de l'élastomère.

Il s'agit cependant d'une analyse de surface, l'épaisseur analysée dépend des indices de réflexion du cristal et de l'échantillon, de la longueur d'onde et de l'angle du faisceau incident :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 (\sin^2 \theta - n_{12}^2)^{1/2}} \quad \text{Eq. 12}$$

- où : λ est la longueur d'onde,
 n_1 est l'indice de réflexion du cristal,
 θ est l'angle d'incidence du faisceau,
 n_{12} est le rapport des indices de réflexion de l'échantillon et du cristal.

L'angle du faisceau incident peut être réglé de 30 à 60° et nous disposons de deux cristaux : ZnSe ($n = 2,4$) ou Germanium ($n = 4$). L'indice de réflexion des élastomères chargés étant de l'ordre de 1,3, nous pouvons estimer l'épaisseur de l'élastomère que nous allons analyser pour un angle de 45° entre 600 et 4000 cm⁻¹:

Cristal Ge		Cristal ZnSe	
4000 cm ⁻¹ (2,5 µm)	600 cm ⁻¹ (16,7 µm)	4000 cm ⁻¹ (2,5 µm)	600 cm ⁻¹ (16,7 µm)
0,13 µm	0,8 µm	0,25 µm	1,7 µm

Tableau 15 : Profondeur de pénétration du faisceau incident en spectroscopie IRTF-ATR

3.2. Méthodes d’analyses mécaniques et thermomécaniques

3.2.1. Viscoélasticimétrie

Le comportement d’un solide soumis à une contrainte est intermédiaire entre deux situations extrêmes. Les solides « élastiques » donnent une réponse instantanée et totale à la sollicitation. Les solides « visqueux », donnant une réponse retardée, ne restituent pas intégralement l’énergie qui leur a été fournie. Les matériaux polymères sont des solides « viscoélastiques » et ont donc un comportement intermédiaire entre ces deux extrêmes. Pour définir le module d’un polymère, il est par conséquent nécessaire de tenir compte de deux termes : le module de conservation correspond à la partie élastique du polymère, alors que le module de perte correspond à sa partie visqueuse. Ces modules sont les parties réelles et imaginaires du module du polymère ($E^* = E' + iE''$).

3.2.1.1. Mode opératoire

Nous utilisons pour ces essais un appareil de traction (Rheometrics Solid Analyser RSA II) qui nous permet de solliciter les échantillons à fréquence constante tout en faisant varier la température.. Lors d’un essai, la contrainte appliquée au matériau est périodique : on observe la réponse du matériau à une petite déformation oscillante (dont la fréquence a été fixée à 1 Hz). Nous obtenons alors les variations des modules de conservation (E') et de perte (E'') du matériau en fonction de la température. Deux modes de sollicitation ont été utilisés : traction/compression et flexion 3 points encastree (dual cantilever). La géométrie des échantillons ainsi que le mode de sollicitation sont décrits dans le tableau 16 :

	Traction / compression	Flexion 3 points encastree
NBR-I et EPDM-I		Bandelettes de 2 mm d’épaisseur, 5 mm de largeur et 4 cm de longueur.
Krynac	Films de 100 µm d’épaisseur, 5 mm de largeur et 3 cm de longueur.	
Adhésif AdEpAc et AdUreMethAc	Films de 100 µm d’épaisseur, 5 mm de largeur et 3 cm de longueur	
Adhésif AdUreMethAc		Bandelettes de 2 mm d’épaisseur, 5 mm de largeur et 4 cm de longueur.

Tableau 16 : Viscoélasticimétrie réalisée sur les différents systèmes

3.2.1.2. Analyse des résultats

La viscoélasticimétrie est une technique permettant d'observer les phénomènes de relaxation mécanique dans un matériau telle que la transition vitreuse (transition α) ou des relaxations secondaires (transitions β et γ) à plus faible température. Les données acquises peuvent être exploitées en calculant $\tan(\delta) = E''/E'$ (38). Le maximum de la courbe $\tan(\delta)$ en fonction de la température correspond à la température de transition mécanique T_α . Cette température est associée au phénomène de transition vitreuse. En toute rigueur, il faut noter que le terme température de transition vitreuse est plutôt réservé à la transition thermodynamique observée par analyse calorimétrique. Dans la suite de notre document, nous appellerons néanmoins la température de transition observée par analyse thermo-mécanique T_g .

Dans le cas des réseaux tridimensionnels, on peut également déterminer le module de cisaillement au plateau caoutchoutique G'_c , qui selon la théorie de Flory permet d'exprimer la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation M_c suivant l'expression ci-dessous :

$$G'_c = \frac{r_i^2}{r_f^2} \times \frac{\rho RT}{M_c} \times \left(1 - \frac{2M_c}{M_n}\right) \quad \text{Eq. 13}$$

où r_i^2/r_f^2 est le rapport du carré de la distance entre les extrémités de chaîne de polymère dans l'échantillon et dans une chaîne dépliée (39) et M_n est la masse de la chaîne. En général $M_n \gg M_c$, ce qui permet une simplification de la formule. G' peut le plus souvent être estimé par $E'/3$ (40). Ceci nous conduit donc à utiliser la forme simplifiée suivante pour le calcul de la masse entre nœuds de réticulation.

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_c} \quad \text{Eq. 14}$$

3.2.2. Essais mécaniques

3.2.2.1. Dureté

Les essais de dureté sont réalisés sur les élastomères EPDM-I et NBR-I à l'aide d'un duromètre Braive Instruments Shore A (Normes DIN 53505 et ISO R 868).

3.2.2.2. Essais de traction

Les essais de traction uni-axiale sont effectués sur les élastomères chargés NBR-I et EPDM-I découpés en forme d'haltère de type H2 (norme NF T 46-002) par lot de 5 éprouvettes au minimum. La machine de traction Instron 4466 est équipée d'un capteur de force de 10 kN ainsi que d'un extensomètre à couteaux. La vitesse de traction est de 500 mm/min pour la mesure des propriétés à la rupture.

L'allongement à la rupture ε_r est calculé avec la formule :

$$\varepsilon_r = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \text{ en \%} \quad \text{Eq. 15}$$

où L_0 est la longueur utile initiale entre les traits de repère (25 mm pour les éprouvettes de type H2), en millimètres.

L est la longueur entre les traits de repère à la rupture, en millimètres.

La contrainte à la rupture σ_r est calculée avec la formule suivante :

$$\sigma_r = \frac{F}{l \times e} \text{ en MPa} \quad \text{Eq. 16}$$

où F est la force maximale exercée sur l'éprouvette étirée jusqu'à la rupture, en newtons.

l est la largeur de la partie étroite de l'éprouvette, en millimètres.

e est l'épaisseur de la partie étroite de l'éprouvette, en millimètres.

Le module d'élasticité à 100 % d'allongement est calculé suivant la formule suivante :

$$E_{100\%} = \frac{\sigma_{100\%}}{\varepsilon_{100\%}} \text{ en MPa} \quad \text{Eq. 17}$$

où : $\sigma_{x\%}$ est la contrainte à x % en MPa.

$\varepsilon_{x\%}$ est la déformation relative.

3.2.2.3. Essais de pelage

La réalisation des éprouvettes de pelage a été détaillée au paragraphe 2.2.3. Les essais sont réalisés sur une machine de traction Instron 4466 équipée d'un capteur de force de 10 kN. Ces essais consistent à mesurer la force nécessaire pour peler la liaison d'une éprouvette (norme NFT 76112). L'éprouvette, dont chaque languette est fixée dans un mors, est soumise à un effort de traction à 180°. L'essai est mené à vitesse constante de déplacement de la traverse (200 mm/min). La longueur totale de l'éprouvette est de 200 mm, la largeur est de 2,5 mm et la partie de NBR-I non collée est de 50 mm. Une courbe de pelage typique obtenue est représentée sur la figure 18 :

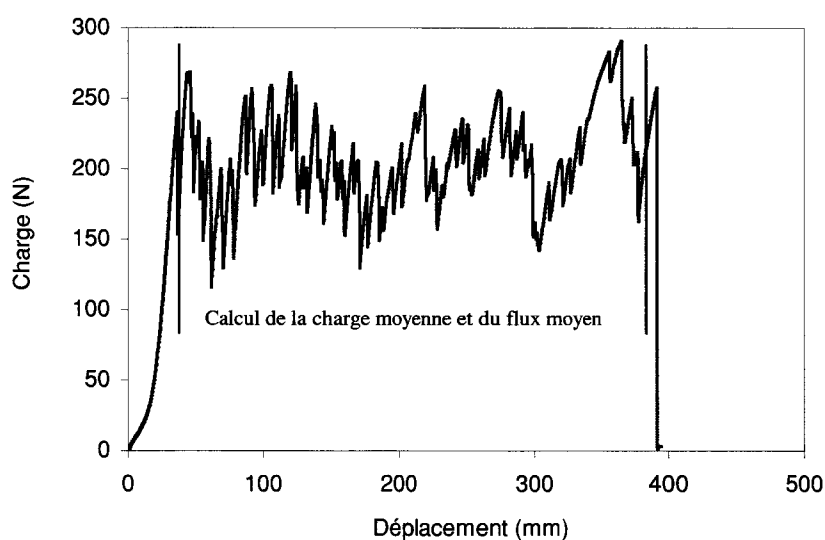


Figure 18 : Courbe de pelage. NBR-I-AdEpAc-NBR-I. Polymérisation à Unipolis, en électrons. Dose : 100 kGy.

Les caractéristiques mécaniques évaluées à partir de cette courbe sont la charge moyenne entre les limites schématisées sur la figure 18, ainsi que le flux moyen :

$$\text{Flux de pelage (N/mm)} = \frac{\text{Force moyenne (N)}}{\text{Largeur de l'éprouvette (mm)}} \quad \text{Eq. 18}$$

4. Vieillissement thermique et humide

4.1. Vieillissement thermique

Les vieillissements sont réalisés dans des étuves à circulation d’air ouverte, et donc en présence d’oxygène. La température est contrôlée à l’aide d’un enregistreur de température en continu pendant toute la durée du vieillissement.

Pour les essais de vieillissement sous vide, l’étuve est directement reliée à une pompe à palette délivrant un vide supérieur à 0,1 MPa dans l’enceinte de l’étuve.

4.2. Vieillissement humide

Afin d’imposer les conditions de vieillissement humide souhaitées, les éprouvettes de résines sont disposées sur des porte-échantillons placés dans des caissons hermétiques. Ces caissons sont disposés à l’intérieur d’étuves à la température du vieillissement. Le taux d’humidité est fixé dans chaque caisson grâce à l’utilisation de solutions sursaturées en sels. Une solution saturée en sel détermine le taux d’humidité de l’atmosphère qui la surplombe, ce taux d’humidité dépendant, entre autre, du sel utilisé, de la température et de la pression.

Nous avons également placé des échantillons en atmosphère humide dans une enceinte climatique qui permet de réguler la température ainsi que le taux d’humidité.

Nous avons retenu trois valeurs de taux d’humidité relative (65, 85 et 100 % HR) ainsi qu’une température (70 °C). Le tableau 17 regroupe les moyens utilisés pour imposer les conditions de vieillissement. Entre parenthèses figure le taux d’humidité mesuré à l’aide d’un thermohygromètre.

70 °C ; 65 % HR	70 °C ; 85 % HR	70 °C ; 100 % HR
Enceinte climatique	Na ₂ SO ₄ (87 % HR)	Eau permutée (100 % HR)

Tableau 17 : Conditions de vieillissement humide des échantillons.

Nous avons décrit dans ce chapitre les différents matériaux choisis pour cette étude, les conditions d’ionisation et de vieillissement ainsi que les moyens expérimentaux que nous allons mettre en œuvre. Les méthodes d’analyses retenues devraient nous permettre d’obtenir des informations de type chimique, physico-chimique et mécanique sur les différents systèmes étudiés comme le montre le tableau 18.

	Informations au niveau moléculaire	Propriétés viscoélastiques	Propriétés mécaniques
<i>Ionisation et vieillissement des élastomères modèles et industriels</i>	Pourcentage de matière extractible	DMTA	Dureté
	IRTF - ATR		Essais de traction
<i>Polymérisation, vieillissement thermique et humide des matrices thermodurcissables</i>	Taux de gel	DMTA	
	IRTF en transmission sur film et pastille		
<i>Etude des liaisons</i>	IRTF en transmission sur film	DMTA	Essais de pelage

Tableau 18 : Différents moyens expérimentaux retenue pour l’étude.

III. INFLUENCE DU TRAITEMENT IONISANT SUR LE VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES ELASTOMERES

La première partie de ce chapitre présente une synthèse bibliographique des différentes études menées sur l'ionisation des élastomères d'une part, et d'autre part le vieillissement thermique des caoutchoucs, chargés ou non. Une attention particulière a été portée sur les deux types d'élastomères choisis pour l'étude, un EPDM et un NBR retenus par le partenaire industriel pour la réalisation de prototypes.

Au cours de l'étude, présentée dans les pages qui suivent, nous avons tenté de répondre à l'objectif fixé : évaluer les conséquences à long terme du traitement ionisant sur les élastomères. Notre démarche n'a donc pas été d'étudier de manière très détaillée les mécanismes d'oxydation dans les polymères choisis mais plutôt de déceler l'existence de processus chimiques supplémentaires, au cours du vieillissement, induits par les espèces créées lors de l'ionisation. Un effort particulier a été réalisé pour relier les mécanismes chimiques induits à la variation des propriétés mécaniques qui constituent les facteurs déterminants pour la conservation des propriétés d'usage. La démarche retenue a été la suivante :

l'étude modèle sur les élastomères non chargés afin de mettre en évidence les modifications chimiques au cours de l'ionisation et vieillissement thermo-oxydant des élastomères ionisés,

l'analyse des mécanismes chimiques se produisant lors de l'ionisation dans les élastomères industriels : influence du type de rayonnement ionisant (bombardement électronique ou rayons X), mise en évidence d'une dégradation hétérogène en profondeur,

l'étude de la thermo-oxydation et du vieillissement thermique des élastomères industriels ionisés : influence de la dose d'ionisation sur les mécanismes chimiques et la variation des propriétés mécaniques, rôle de l'oxygène dans les mécanismes de dégradation,

l'exploitation des données obtenues en vieillissement accéléré afin de prévoir le comportement à long terme des élastomères (recherche de modèles de prévision fiables, prise en compte de la dose initiale dans les modèles et acquisition de données cinétiques, validation des modèles).

1. Analyse bibliographique

1.1. Généralités sur les élastomères

1.1.2. Composition chimique d'un caoutchouc

Pour qu'un matériau soit qualifié de caoutchouc, il doit être souple, hautement déformable et élastique. Pour répondre à ces caractéristiques mécaniques, un élastomère est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes au repos. Pour se déployer avec souplesse sous l'action d'une contrainte mécanique externe, les chaînes possèdent de très nombreuses possibilités conformationnelles dans le domaine des températures d'utilisation, la température de transition vitreuse des élastomères est très inférieure à la température ambiante.

Ces grandes chaînes repliées sur elles-mêmes sont enchevêtrées avec leurs voisines et conduisent ainsi à un matériau présentant des caractéristiques élastiques aux petites déformations. Mais pour les déployer sans les faire glisser les unes par rapport aux autres, il a fallu attendre l'invention du procédé de vulcanisation par le soufre par Goodyear en 1839, qui a permis le développement industriel des premiers élastomères.

Le principe de la vulcanisation repose sur la création d'un nombre limité de liaisons de différentes natures possibles entre les chaînes permettant ainsi d'éviter l'écoulement sans supprimer pour autant la flexibilité des chaînes.

Les élastomères apportent les propriétés de base à un matériau mais ne sont jamais utilisés seuls, il est nécessaire d'utiliser des additifs pour obtenir des propriétés optimales. De façon générale, on peut classer les différents ingrédients d'une formulation en neuf catégories :

- ⇒ l'*élastomère* : c'est l'élément principal, il peut s'agir d'un polymère élastomère seul ou d'un mélange avec d'autres polymères élastomères ou thermoplastiques,
- ⇒ les *agents de vulcanisation* sont des réactifs permettant la réaction de vulcanisation, les plus courants sont le soufre et les peroxydes organiques,
- ⇒ les *accélérateurs de vulcanisation* permettent d'augmenter la vitesse de vulcanisation ; la durée de la réaction étant réduite, les propriétés physiques sont, en général, améliorées,

⇒ les *activateurs de vulcanisation* forment un complexe avec les accélérateurs et favorisent ainsi la réaction,

⇒ les *charges* sont utilisées pour renforcer ou modifier les propriétés physiques, ou encore pour réduire les coûts. Les plus courantes sont le noir de carbone et la silice,

⇒ les *agents de protection* (antioxydants, antiozonants...) limitent le vieillissement des vulcanisats,

⇒ les *agents de mise en œuvre* : comme leur nom l'indique, ils facilitent les différentes étapes de la mise en œuvre (mélangeage, calandrage, moulage),

⇒ les *plastifiants* facilitent le mélangeage et permettent d'ajuster les propriétés des vulcanisats,

⇒ d'autres *ingrédients* peuvent être utiles : retardateurs de vulcanisation, colorants ou pigments, agents ignifugeants, odorants, gonflants (caoutchoucs alvéolaires)...

L'élastomère et les charges représentent couramment 80 à 90 % en masse de la formulation.

Les trois types de vulcanisation pouvant être utilisés pour créer les liaisons covalentes souhaitées entre les chaînes sont le soufre, les peroxydes organiques et les rayonnements ionisants.

La vulcanisation par le soufre, la plus utilisée, s'applique non seulement aux élastomères présentant une insaturation, mais également à certains caoutchoucs très spéciaux comme les polyuréthanes. La réaction de vulcanisation par des systèmes à base de soufre (soufre atomique ou donneur de soufre) conduit à la formation de ponts soufrés (mono, di et polysulfures).

La vulcanisation par les peroxydes est généralement utilisée pour les élastomères « saturés ». Dans ce cas, les peroxydes utilisés se décomposent en provoquant l'apparition de radicaux libres le long de la chaîne macromoléculaire, les macro radicaux peuvent alors se recombinaison. Les ponts formés sont constitués de liaisons carbone-carbone, très stables thermiquement.

Enfin, la vulcanisation par les rayonnements ionisants (généralement le bombardement électronique) est plus rarement utilisée. La dose nécessaire à la vulcanisation d'un caoutchouc varie de 50 à 250 kGy et dépend essentiellement de l'élastomère et des activateurs (41,42). Ces derniers sont généralement des monomères multifonctionnels.

1.1.2. Caoutchouc nitrile et EPDM

1.1.2.1. Caoutchouc nitrile

Le terme général caoutchouc nitrile fait référence aux copolymères d'un nitrile insaturé et d'un diène (43,44). Commercialement, c'est le butadiène et l'acrylonitrile qui forment le couple de monomères le plus fréquemment rencontré. Le copolymère a pour formule :

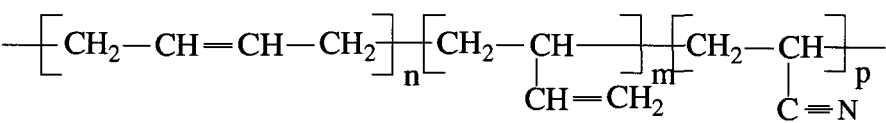


Figure 19 : Copolymère de butadiène et d'acrylonitrile

C'est un copolymère statistique, les unités de 1, 4 – butadiène pouvant être en configuration cis ou trans (Z ou E). Les masses molaires sont fortement polydispersées. La proportion massique en monomère acrylonitrile dans le copolymère peut aller de 15 % à 45 %, selon les grades. Le groupement nitrile confère un caractère polaire aux élastomères et, de ce fait, ils résistent remarquablement aux huiles, solvants et graisses. Les caoutchoucs nitrile sont des élastomères amorphes dont la température de transition vitreuse dépend uniquement de la teneur en nitrile acrylique. Elle varie, par exemple, de – 40 °C pour des caoutchoucs contenant 18 % de nitrile jusqu'à des valeurs qui peuvent être positives pour ceux à très haute teneur en groupement polaire.

L'évolution des principales propriétés liées au grade est présentée dans le tableau 19 :

Propriétés	Evolution en fonction du grade (15 → 50)
Résistance aux huiles	↑↑
Résistance aux hydrocarbures	↑↑
Contrainte en traction	↑↑
Dureté	↑↑
Imperméabilité aux gaz	↑↑
Résistance à la chaleur	↑↑
Flexibilité à basse température	↓↓
Résilience	↓↓

Tableau 19 : Evolution des propriétés des caoutchoucs nitrile en fonction du pourcentage en acrylonitrile

Les vulcanisats NBR présentent une faible déformation rémanente après compression (mais celle-ci dépend du système de vulcanisation et donc de la nature du réseau formé), une bonne résistance à l'abrasion, une résilience assez moyenne (qui diminue assez rapidement lorsque la teneur en acrylonitrile augmente) et enfin une bonne imperméabilité aux gaz pour les grades à haute teneur en nitrile acrylique.

Les caoutchoucs nitrile sont principalement utilisés pour des applications dans l'aéronautique en raison de leur excellente tenue aux huiles. Ils sont assez peu utilisés dans le domaine de l'industrie automobile (30 % seulement).

1.1.2.2. Elastomères EPDM

Les élastomères EPDM sont des terpolymères éthylène – propylène – diène monomère. Les blocs constitutifs de base sont l'éthylène et le propylène qui sont combinés avec un troisième monomère procurant un site oléfinique sur la chaîne hydrocarbonée. Ce monomère doit être un diène non conjugué et son pourcentage varie de 3 à 10 %. Le squelette hydrocarboné a donc pour formule :

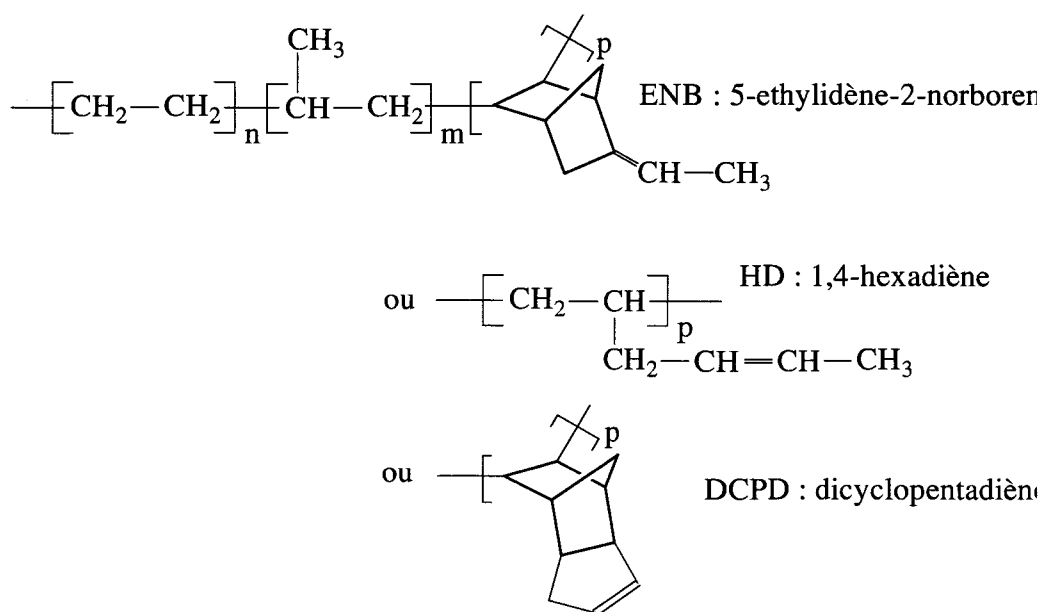


Figure 20 : Exemples de structures pour des terpolymère EPDM

Le rapport molaire éthylène / propylène est très important puisque la température de transition vitreuse, le degré de cristallinité et la stabilité oxydative augmente quand la proportion d'éthylène augmente. La température de transition vitreuse dépend essentiellement

de la teneur en propylène, pour des teneurs en propylène comprises entre 20 et 60 % ; elle est située entre – 50 et – 60 °C. Il faut que la fraction molaire en éthylène excède 50 % pour voir l'apparition d'une phase cristalline.

En ce qui concerne les propriétés des vulcanisats d'EPDM, elles découlent avant tout de la saturation totale de la chaîne principale (les doubles liaisons sont en position latérale). Cette saturation leur confère une excellente résistance au vieillissement sous toutes ses formes (chaleur, oxygène, ozone, intempéries ...). Par contre, ils sont relativement sensibles à la lumière, et aux UV en particulier. Sur le plan des propriétés mécaniques, étant donné qu'ils peuvent non seulement absorber de grandes quantités de charges et de plastifiants, mais également n'importe quel type de charge, on peut aussi bien obtenir des mélanges de faible dureté que des mélanges présentant un niveau élevé de propriétés mécaniques.

Les élastomères EPDM sont aussi des caoutchoucs de spécialité, ils ne représentent que 1 à 2 % de la production mondiale d'élastomères. Les principaux domaines d'application des EPDM sont l'automobile et les toitures en raison de leurs bonnes résistances au vieillissement. Ils sont aussi utilisés dans le domaine de l'isolation électrique en raison de leurs bonnes propriétés diélectriques.

1.2. Ionisation des élastomères EPDM et NBR

Nous avons déjà présenté de manière très générale dans le premier chapitre, les réactions induites par le rayonnement dans les polymères. Dans cette partie, nous allons présenter de manière plus spécifique l'influence des rayonnements ionisants sur les élastomères EPDM et NBR du point de vue des mécanismes chimiques induits, de la variation des propriétés mécaniques. Nous présenterons aussi les résultats concernant les vulcanisats et l'influence du débit de dose afin de positionner notre étude par rapport aux acquis de la littérature.

1.2.1. Elastomère EPDM

L'équipe de Carlsson a étudié par des méthodes spectroscopiques (RPE et IRTF) la structure des premiers radicaux peroxydes formés lors la radiolyse du polyéthylène et du polypropylène sous air par réaction des radicaux piégés à basse température (-60 °C) avec NO₂ (45). Ces radicaux peroxyde, qui peuvent être piégés à basse température (-60°C) par du

dioxyde d'azote, sont à l'origine de l'oxydation en chaîne dans ces polymères. Ils ont montré que pour le polyéthylène, l'espèce dominante est le radical $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}_2^\bullet)\text{-CH}_2\sim$ et que pour le polypropylène le radical peroxyde secondaire est majoritaire par rapport au tertiaire (rapports respectifs de 1/4/2 pour les radicaux primaires, secondaires et tertiaires). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Partridge qui ont montré un taux très élevé d'hydropéroxydes secondaires par rapport aux tertiaires dans le propylène oxydé sous rayonnement γ et contenant une très grande proportion de stabilisants de manière à supprimer la propagation des radicaux peroxydes initiaux (46).

Les résines de base des EPR (pour *ethylene propylene rubber*) ont fait l'objet de nombreuses études sur l'oxydation radio chimique sous rayonnement γ , c'est-à-dire à débit de dose assez faible (47,48,49,50). En effet, les EPDM, couramment utilisés comme isolants de câble, font partie des matériaux utilisables en ambiance nucléaire jusqu'à des doses de 1 MGy.

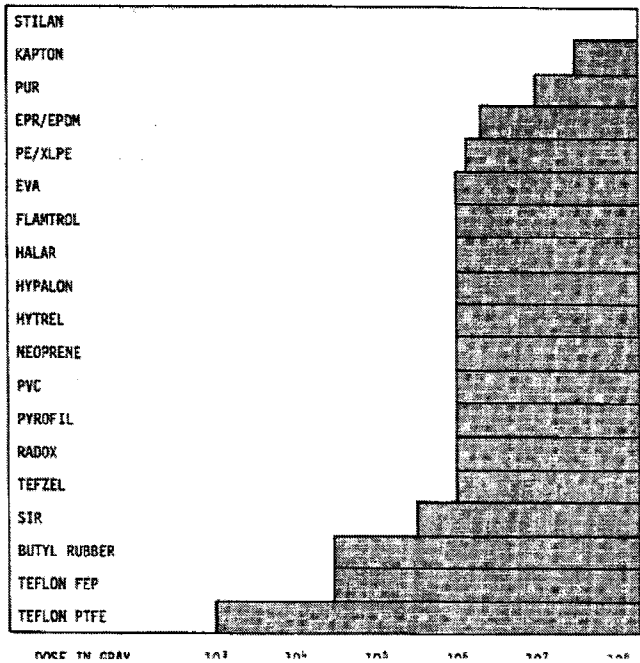


Figure 21 : Essais de radiorésistance sur différents élastomères (résultats CERN (51))

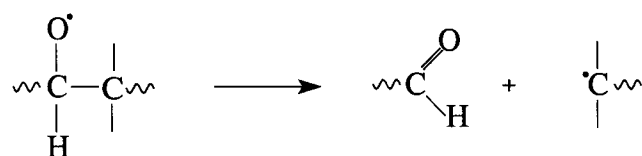
De manière générale, les conséquences de l'ionisation des copolymères éthylène-propylène résultent d'une compétition entre les réactions de pontage majoritaire dans la radiolyse du polymère en l'absence d'oxygène et les réactions de scission de chaîne majoritaire dans le cas de l'oxydation radiochimique (52). L'équipe de Budrugaec a ainsi montré que dans le copolymère ionisé sous rayonnement γ à faible débit de dose, les réactions

de dégradation oxydante étaient majoritaires alors que le bombardement électronique provoque principalement des réactions de réticulation (53).

Les travaux de Decker et Mayo (54) sur l'oxydation radiochimique des EPR ont montré que les principaux produits d'oxydation sont les hydroperoxydes, les dialkylpéroxydes et les produits carbonylés. Ces produits représentent environ 90% de l'oxygène consommé, les 10% restant étant sous forme d'alcools ou de produits volatils.

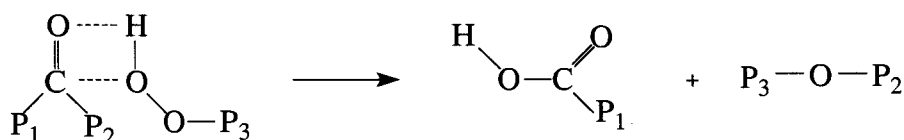
Kabamba a mis en évidence les mécanismes prédominants responsables des coupures de chaînes au sein du matériau lors de leur oxydation radiochimique (55) :

Scission en β des radicaux alkoxy :



R 9

Réaction des cétones avec les hydroperoxydes :



R 10

Cette dernière réaction devient de plus en plus importante au cours de l'irradiation de l'EPR et permet d'expliquer l'augmentation de la concentration en fonction carboxylique et l'importante décomposition des hydroperoxydes.

Les terpolymères EPDM sont facilement dégradés que les EPR à cause de la présence de doubles liaisons facilement clivables par les rayonnements ionisants (56).

L'influence du débit de dose sur les propriétés mécaniques a fait l'objet de plusieurs études. La figure ci-dessous présente l'évolution de l'allongement à la rupture d'un EPR soumis à une irradiation à différents débits de dose (57).

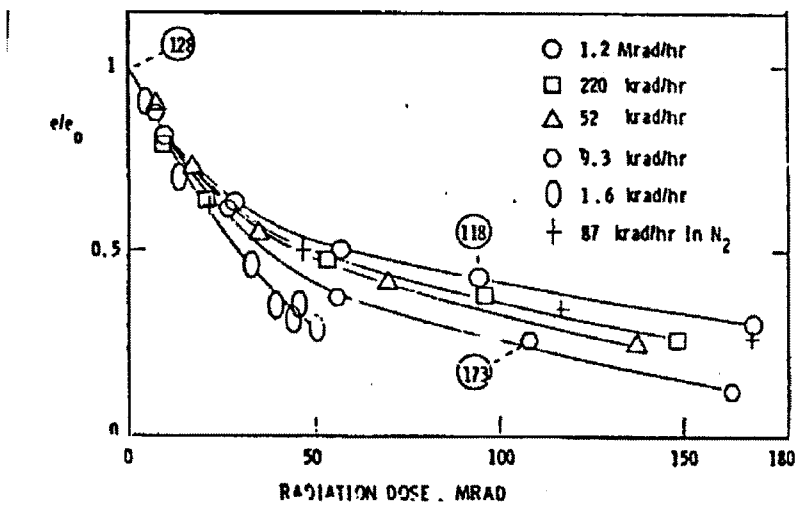


Figure 22 : Evolution de l'allongement à la rupture pour un EPDM en fonction de la dose pour différents débits de dose.

Il apparaît que plus le débit de dose est faible, plus l'allongement à la rupture diminue rapidement. Cette influence du débit de dose sur les propriétés globales du matériau est due pour une grande part, au contrôle des réactions d'oxydation par la diffusion de l'oxygène. Plusieurs chercheurs l'ont mis en évidence (58,59). Gillen et Clough ont étudié les profils d'oxydation liés au contrôle par la diffusion de l'oxygène dans les vulcanisats (60,61). La dose pour laquelle la totalité de l'oxygène dissous est consommé peut être évaluée par l'équation suivante (60) :

$$D = \frac{S \times P}{(1,03 \times 10^{-12}) \times G(-O_2)} \quad \text{Eq. 19}$$

où S est le coefficient de solubilité de l'oxygène (mol/g.atm), P est la pression de l'oxygène (atm) et $G(-O_2)$ est le rendement radiochimique de consommation de l'oxygène.

Dans le cas d'un EPR dans l'air ($P(O_2) = 0,2$ atm), pour des valeurs de S et de $G(-O_2)$ respectivement de $5,4 \times 10^{-6}$ et 20, la dose nécessaire à la consommation de tout l'oxygène dissous est de seulement 0,05 Mrad (0,5 kGy).

Dans le cas d'un vulcanisat EPDM et pour des échantillons de 2 mm d'épaisseur, Gueguen et al. (62) ont pu montrer que le débit de dose critique délimitant les oxydations hétérogènes et homogènes était situé entre 100 et 500 Gy.h⁻¹.

D'autre part, la sensibilité d'un polymère au rayonnement va être affectée par sa formulation, notamment le système de vulcanisation et son système antioxydant et

antiradation (63,64). Kuriyama et al. (65) ont montré que la présence de soufre dans le système de vulcanisation avait un effet stabilisant contre les rayonnements ionisants.

1.2.2. Ionisation des élastomères NBR

La radiolyse des copolymères acrylonitrile-butadiène a fait l'objet de quelques études. L'équipe de Pommery a étudié les changements structuraux induits par les rayonnements ionisants de type γ (^{60}Co ; 3 kGy/h) sur du caoutchouc nitrile (66). Par spectroscopie RPE, il a été montré que lors de l'irradiation, les radicaux sont d'abord formés sur les unités acrylonitrile. Trois types de radicaux sont observés :

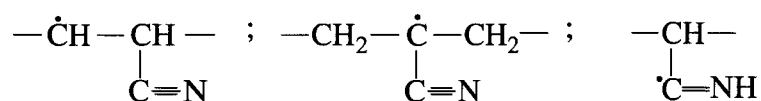


Figure 23 : Principaux radicaux formés lors de l'irradiation γ d'un NBR.

Ces radicaux se réarrangent ensuite en arrachant un hydrogène sur une unité butadiène voisine pour former des radicaux allyle. Ceux-ci peuvent soit engendrer des réactions de cyclisation intramoléculaire ou réagir avec une double liaison d'une autre chaîne macromoléculaire pour former un pontage.

En ce qui concerne la réaction de cyclisation, la structure majoritairement obtenue a pu être établie à partir des données de RMN du ^{13}C , sur échantillon solide à 80 °C :

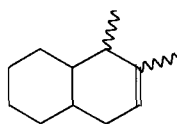


Figure 24 : Structure cyclique obtenue lors de l'irradiation γ d'un NBR.

La cyclisation nécessite deux unités butadiène adjacentes. La présence d'unités acrylonitrile favorise donc le processus de réticulation par rapport à la cyclisation. Il a pu être aussi montré que l'irradiation du caoutchouc conduit à l'isomérisation des unités de butadiène cis en isomères trans. Aucune réaction de coupure de chaîne n'a pu être détectée pendant l'ionisation.

La radiolyse des élastomères de type NBR se traduit donc par la consommation des doubles liaisons, des réticulations et cyclisations avec la formation de doubles liaisons conjuguées (67,68).

Gillen et Glough ont aussi mis en évidence une dégradation hétérogène en profondeur lors de l'irradiation sous air par les rayonnements γ . De plus, ils ont montré que l'ozone créé à proximité de la surface du caoutchouc pendant l'ionisation joue un rôle important dans la dégradation superficielle en réagissant en priorité avec les doubles liaisons produisant la formation d'ozonides. Les groupements ozonide évoluent ensuite en divers produits oxygénés induisant dans certains cas des scissions de chaînes (69). Mais l'oxydation due à l'ozone produit durant l'irradiation est dans la majorité des cas une oxydation superficielle (quelques nanomètres). L'ozone se trouve en effet dans l'atmosphère gazeuse environnant l'échantillon irradié.

Nous avons volontairement détaillé les mécanismes de radiolyse des élastomères dans ce paragraphe puisque dans le contexte de notre étude, les débits de dose étant relativement élevés (bombardement électronique et rayons X), l'ionisation résultera en la formation d'une couche superficielle oxydée et des réactions anaérobies au cœur du matériau, une fois l'oxygène dissous consommé. L'objectif de nos travaux étant d'étudier le vieillissement des élastomères après ionisation, nous allons présenter, dans le paragraphe suivant, les mécanismes généraux de dégradation des élastomères en thermo-oxydation.

1.3. Vieillissement thermique des élastomères

1.3.1. Généralités

On appelle vieillissement thermochimique tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend principalement d'un seul paramètre externe, la température. Nous distinguerons là aussi les mécanismes du vieillissement thermique en l'absence d'oxygène de la thermo-oxydation.

1.3.1.1. Vieillissement anaérobie (70):

Trois facteurs contrôlent la stabilité intrinsèque des polymères :

- l'énergie de dissociation des liaisons,
- l'aptitude à participer ou non à un processus en chaîne,
- les irrégularités structurales.

Le classement des stabilités thermiques des polymères (établi par exemple sur la base d'analyses thermogravimétriques) coïncide à peu près avec le classement des énergies de dissociation, par exemple, par ordre de stabilité décroissante :

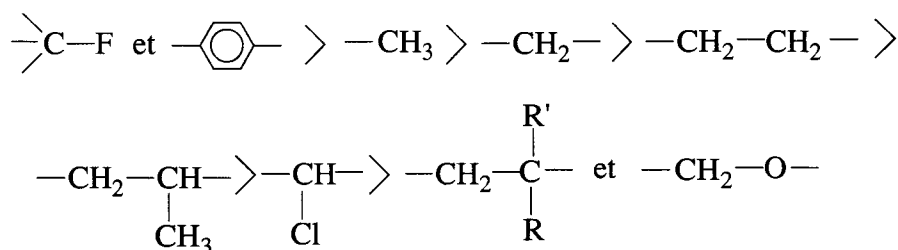


Figure 25 : Stabilité thermique de différentes liaisons présentes dans les polymères organiques

La gamme des énergies de dissociation des liaisons les plus courantes s'étend entre environ 250 et 500 kJ.mol⁻¹ (70).

L'aptitude à participer ou non à un processus de dégradation en chaîne, dépend essentiellement de la nature des premiers radicaux formés par thermolyse primaire qui peuvent se désactiver immédiatement (par exemple par dismutation) ou amorcer une réaction en chaîne (par exemple dépolymérisation) ou élimination séquentielle.

Tous les polymères industriels comportent des irrégularités structurales, ne serait-ce que les extrémités de chaînes. Ces irrégularités sont souvent des «points faibles», particulièrement thermolabiles, donc sensibles à une élévation de température, en particulier :

- les peroxydes internes (71),
- les enchaînements tête-à-tête,
- les doubles liaisons internes.

L'élévation de température peut se traduire pour certains polymères par des réactions d'élimination sans rupture de chaîne (cas du PVC, du PVOAc) ou des réactions de dépolymérisation (cas du PMMA).

1.3.1.2. Thermo-oxydation

En présence d'oxygène, le comportement à long terme du polymère est essentiellement gouverné par les réactions d'oxydation. Ces réactions suivent en général le schéma d'oxydation standard. Il faut noter que contrairement au cas de l'oxydation radiochimique, les processus de ramification et de transfert de chaîne, liés à la thermolyse des hydroperoxydes, vont jouer un rôle important dans la chaîne cinétique (72).

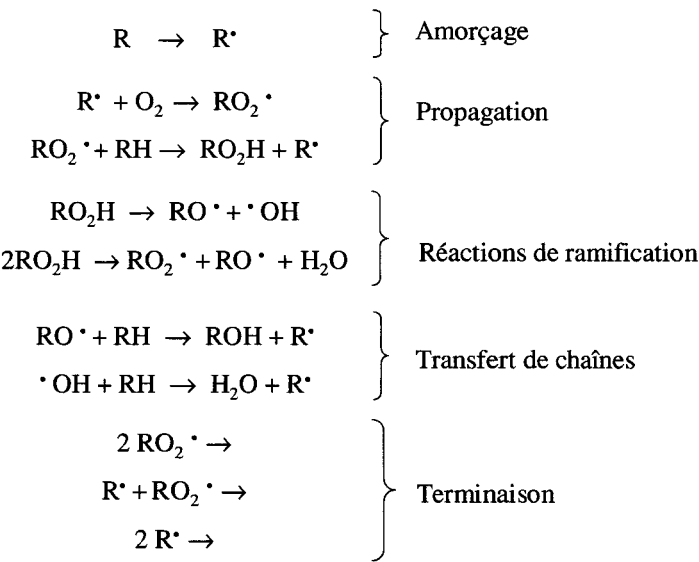
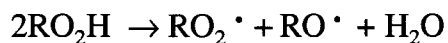


Figure 26 : Schéma de thermo-oxydation classique des polymères (73)

La plupart des radicaux responsables de l'oxydation sont générés par l'homolyse des hydroperoxydes présents dans le matériau. Les hydroperoxydes formés peuvent se décomposer par un mécanisme unimoléculaire, à température élevée (>100 °C). L'énergie de dissociation de la liaison O-O des peroxydes d'alkyle est de l'ordre de 175 kcal.mol⁻¹, et l'énergie d'activation de la décomposition est d'environ 125 kcal.mol⁻¹. Par cette réaction unimoléculaire, deux radicaux sont formés, un radical PO[•] et un hydroxyle OH[•]. Une partie d'entre eux réagit dans la « cage » pour former une cétone, mais il est vraisemblable, en raison de la grande mobilité du radical hydroxyle, qu'une autre partie diffuse hors de la cage pour donner lieu à des transferts de chaîne.

Lorsque la concentration en hydroperoxydes est élevée (>1,9 mol.⁻¹) (73), la probabilité pour que deux POOH soient voisins est plus grande, et ils vont pouvoir réagir deux à deux selon le schéma :



Eq. 20

Les radicaux alkoxy $\text{PO}^\bullet$ et peroxy $\text{POO}^\bullet$ générés par cette décomposition sont très réactifs et vont régulièrement amorcer de nouvelles chaînes en particulier par arrachement d'hydrogène. On observera alors une forte augmentation de la vitesse d'oxydation traduite par une élévation de la consommation en oxygène.

Toutes ces réactions d'oxydation vont avoir des conséquences importantes sur les propriétés mécaniques (74). Dans la plupart des cas, l'oxydation entraîne des coupures de chaînes, et le rendement de ce processus peut être important. Divers mécanismes de coupure de chaîne ont été décrits, mais il semble que le plus général soit le réarrangement des radicaux alkoyle par coupure en position β (précédemment décrit au § 1.2.1.).

Nous avons successivement décrit dans ce chapitre les mécanismes d'oxydation radiolytique et thermique. Nous allons voir dans le paragraphe suivant les différences fondamentales et les similitudes entre les deux types de processus.

1.3.1.3. Similitudes et différences entre radio- et thermo-oxydation

Les différences fondamentales se trouvent au niveau de non-sélectivité des réactions radiochimiques, que l'on peut opposer à la sélectivité liée à l'énergie de liaison dans le cas du vieillissement thermique.

Il en résulte notamment que les effets du vieillissement radiochimique dépendront peu de l'énergie de liaison, de la présence d'impuretés ou d'irrégularités structurales. D'autre part, les hydroperoxydes peuvent s'accumuler jusqu'à des concentrations importantes, ce qui n'est pas le cas lors de la thermo-oxydation, la liaison O-O étant particulièrement instable thermiquement.

Les similitudes se trouvent au niveau des processus secondaires. Les deux types d'oxydation se traduisent par des coupures de chaînes primaires, qui entraînent la formation de paires de radicaux libres.

Dans le contexte de notre étude, il est fort probable que la thermo-oxydation qui va suivre l'ionisation des élastomères va se traduire dans un premier temps par une décomposition rapide des hydroperoxydes formés pendant l'irradiation. De plus, la température atteinte par les élastomères pendant l'ionisation va gouverner de manière importante l'accumulation des hydroperoxydes dans les échantillons.

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter les résultats concernant les mécanismes d'oxydation thermique dans les élastomères EPDM et NBR.

1.3.2. Vieillissement thermique des élastomères NBR et EPDM

1.3.2.1. Résines de base : EPDM et NBR

La thermo-oxydation des EPDM a fait l'objet de nombreuses études et notamment sur la résine de base des élastomères. L'équipe de Lacoste a étudié de manière détaillée la formation des hydroperoxydes dans le terpolymère et leur rôle dans la thermo oxydation (75,76). Les hydroperoxydes se forment sur les doubles liaisons résiduelles du monomère diénique et évoluent en majorité en alcools (60%) et en groupes carbonylés (10%), les 30 % restant évoluant probablement en produits volatils. De plus, ils ont montré que les doubles liaisons résiduelles dans le terpolymère augmentaient de manière importante les réactions de réticulation par rapport aux scissions de chaînes (77,78).

Les caoutchoucs nitrile montrent généralement une faible résistance face à la thermo-oxydation. Ce comportement est dû à la présence d'un grand nombre de doubles liaisons sur les unités butadiène. Des équipes ont pu montrer que ces unités forment le point faible du copolymère face à l'oxydation thermique (79). Plus la proportion d'unités butadiène augmente, plus les réactions d'oxydation augmentent. De plus, les unités acrylonitrile sont peu touchées par les réactions d'oxydation. Les principaux produits formés lors de la thermo-oxydation des NBR sont des fonctions carbonyles insaturées et acides carboxyliques ainsi que des fonctions hydroxyles (alcools et hydroperoxydes). De plus, une diminution en IR des bandes caractéristiques des doubles liaisons des unités butadiène 1,4 et 1,2 (970 et 920 cm^{-1}) est observée alors que la bande caractéristique de la fonction nitrile (2230 cm^{-1}) est peu

modifiée (80). De plus, la thermo-oxydation des copolymères acrylonitrile-butadiène conduit de manière générale à des réactions de réticulation majoritaires.

1.3.2.2. Elastomères chargés

L'étude de la thermo-oxydation des élastomères chargés est compliquée par une formulation complexe des caoutchoucs et notamment par la présence d'antioxydants (81,82). De plus, la présence de charge (silice et noir de carbone) rend les analyses chimiques assez difficiles à mettre en oeuvre. Nous avons rassemblé dans le tableau 19, les principales techniques d'analyse utilisées pour étudier la thermo-oxydation des vulcanisats EPDM et NBR.

Techniques d'analyses	Informations apportées	Références	
		NBR	EPDM
Suivi gravimétrique	Incorporation d'oxygène		83
	Perte de produits volatils		
Chimiluminescence		84	94
Densité de réticulation (déterminée par gonflement)	Réticulations, scissions de chaînes dans le réseau	85	83
Pourcentage de matière extractible	Dégradation du réseau au cours du vieillissement		83
Propriétés mécaniques (ϵ_r , σ_r , module)	Propriétés mécaniques du matériau	86,87,88	83, 89, 91
Spectroscopie ATR-IRTF	Modification chimique en surface d'un échantillon	85	90,91,93
Spectroscopie IRTF d'émission	Modification chimique en surface d'un échantillon	92	
Analyse Calorimétrique Différentielle	Modification du réseau polymère au cours du vieillissement	86	91
Dureté	Propriétés mécaniques du matériau		91
Analyse Thermomécanique Dynamique (DMTA)	Modification du réseau polymère au cours du vieillissement		93
Spectroscopie diélectrique	Modification du réseau polymère au cours du vieillissement		93
Profil de densité Profil de module	Profil d'oxydation à l'intérieur d'un échantillon		94, 95,96

Tableau 20 : Techniques d'analyses utilisées pour étudier le vieillissement des élastomères chargés

Un large panel d'analyses est utilisable pour étudier la thermo-oxydation des élastomères chargés. Les différentes propriétés étudiées sont complémentaires et permettent de décrire d'une manière globale le comportement des caoutchoucs en situation de vieillissement thermo-oxydant.

1.3.3. Démarche générale de prédiction et d'extrapolation du comportement mécanique à long terme des élastomères

A partir des essais accélérés et de la connaissance des mécanismes en jeu dans les processus d'endommagement, l'extrapolation du comportement à long terme a fait l'objet de nombreux travaux. Diverses approches ont été utilisées pour prédire le comportement à long terme des polymères (97).

La méthode d'extrapolation la plus largement utilisée est basée sur la loi d'Arrhénius (97). La démarche est la suivante :

choix d'une méthode de caractérisation du vieillissement.

choix d'un critère de fin de vie.

détermination de la durée de vie du matériau en vieillissement accéléré isotherme à différentes températures.

Si le critère choisi suit la loi d'Arrhénius, le tracé de $\ln(t)$ en fonction de $\frac{1}{T}$, donne une droite. La démarche consiste ensuite à extrapoler le modèle de comportement en terme de durée de vie vers les basses températures. Ce modèle Arrhénien, qui exprime la vitesse d'un processus physique ou chimique élémentaire en fonction de la température, transpose le processus élémentaire à un processus complexe global et la constante de vitesse à une durée de vie. Une telle extrapolation par la courbe $(\ln(t), T)$ n'est valable que dans le cas où une constance des mécanismes d'endommagement est garantie, d'une part sur l'intervalle de température des essais accélérés, et d'autre part sur l'intervalle de temps extrapolé. Pour cela, il faut à la fois s'assurer de l'absence de transitions (transition vitreuse, fusion) dans l'intervalle de température, et de réduire autant que possible l'écart entre la température des essais accélérés et celle de l'utilisation.

Cette approche a été utilisée par de nombreux auteurs notamment dans le cas des élastomères tels que les NBR hydrogénés (HNBR), NBR et EPDM (98).

Le modèle d'Arrhenius s'applique bien lorsque le vieillissement est gouverné par des processus physico-chimiques. La deuxième approche, qui utilise le principe de superposition temps-température, s'applique plus dans le cas où le vieillissement serait gouverné par des processus viscoélastiques.

Le principe d'équivalence temps-température repose sur le fait qu'une élévation de température accélère la réponse viscoélastique du matériau, des essais à court terme à des températures élevées peuvent être utilisés pour prédire le comportement à long terme à basse température. On considère ainsi que l'effet d'une augmentation de température est équivalent à l'application d'un facteur multiplicatif à l'échelle de temps.

L'idée générale consiste donc dans un premier temps à effectuer des essais à des températures élevées puis d'effectuer une translation des différentes courbes isothermes pour obtenir une courbe maîtresse à la température de référence T . Lors de la translation des données isothermes, le déplacement horizontal permet donc de compenser le changement d'échelle de temps par un changement de température. Le tracé des facteurs de déplacement horizontaux a_T des isothermes en fonction de la température peut permettre par la suite l'ajustement d'un modèle choisi en fonction des mécanismes dominants en jeu. Ainsi le modèle de Williams, Landel et Ferry (WLF) se référant à l'évolution physique du matériau peut être utilisé lorsque des processus purement viscoélastiques prédominent, tandis que le modèle d'Arrhenius traduisant plutôt une évolution physico-chimique permet d'associer des phénomènes liés à la viscoélasticité et au vieillissement thermique par exemple.

$$\text{WLF :} \quad \ln(a_T) = \frac{C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \quad \text{Eq. 21}$$

$$\text{Arrhenius :} \quad a_T = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad \text{Eq. 22}$$

L'application dans le cas de la thermo-oxydation s'avère délicate au regard du fait que l'utilisation du principe de superposition temps-température :

a été établie dans le domaine des faibles déformations, rendant la transposition au domaine des déformations de rupture discutable.

est fondée sur une technique subjective purement graphique, susceptible d'être à l'origine de nombreuses incertitudes.

implique une constance des mécanismes de rupture sur toute l'échelle de température et de contrainte appliquée.

Néanmoins, cette approche a été développée dans le domaine du vieillissement des élastomères en utilisant par exemple les courbes expérimentales suivantes :

courbes de compression pour un élastomère NBR/NR (98).

courbes d'élongation à la rupture pour un NBR (99).

Une troisième approche de prédiction du comportement à long terme des polymères a été utilisée par Dakin en 1948 (100). Cette approche s'appuie sur l'hypothèse qu'un ensemble de réactions est responsable de la dégradation thermique dans la gamme de températures utilisées et que la propriété étudiée est directement reliée à l'avancement de ces réactions. L'équation suivante peut alors être proposée pour décrire l'évolution de la propriété (101) :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = kf(\varepsilon) \quad \text{Eq. 23}$$

où ε est la propriété mécanique étudiée, t le temps, k est la constante de vitesse de la dégradation et $f(\varepsilon)$ est fonction du degré de dégradation.

Pour la majorité des matériaux polymères, la relation entre la constante de vitesse k et la température est de type arrhénien (102). Pour que les deux équations s'appliquent en vue d'une prédiction des durées de vie, il faut que :

le mécanisme de dégradation soit identique dans les conditions de vieillissement accéléré et les conditions d'usage,

l'énergie d'activation soit constante sur toute la gamme de température.

Ce modèle a déjà été utilisé pour le vieillissement thermo-oxydant de caoutchoucs nitrile (103,104) et d'élastomères EPDM (105,106).

L'étude bibliographique réalisée a permis de mettre en évidence les principales réactions chimiques susceptibles de se produire lors de l'ionisation et du vieillissement thermo-oxydant des élastomères du type EPDM et NBR:

L'ionisation se traduit par la formation de radicaux qui provoqueront des réactions de réticulation et de scission de chaîne ou la création de défauts structuraux dans la chaîne du polymère (cas des cycles pour le NBR et doubles liaisons pour l'EPDM). Les

radicaux formés peuvent aussi évoluer, par réaction avec l'oxygène, en radicaux peroxyde puis en hydroperoxydes. La décomposition de ces derniers est très lente à température ambiante.

le vieillissement thermo-oxydant des élastomères EPDM et NBR va aussi se traduire par la formation d'hydroperoxydes mais ces derniers vont se décomposer à température élevée et induisent des processus en chaînes. La formation des produits d'oxydation (majoritairement alcools et carbonyles) va provoquer des réticulations et des scissions de chaîne dans le matériau.

2. Etude de l'ionisation et de la thermo-oxydation sur les élastomères modèles

Cette première partie de notre étude concerne les élastomères purs Krynac et Vistalon déposés sous forme de films fins de 10 μm sur des faces NaCl afin de permettre les analyses par spectroscopie infrarouge. Pour chacun des élastomères, nous avons, dans un premier temps, étudié les modifications chimiques induites par le bombardement électronique (en atmosphère inerte et sous air) dans les élastomères. L'influence du traitement ionisant sur la thermo-oxydation des films a ensuite été appréhendée.

2.1. Etude d'un caoutchouc nitrile modèle : Le Krynac

2.1.1. Etude du comportement du caoutchouc nitrile sous faisceau d'électrons

Les effets du bombardement électronique, seul ou couplé avec la présence d'oxygène, ont été étudiés séparément puisque dans le cas de caoutchoucs plus épais (diffusion de l'oxygène trop lente), les deux processus peuvent se produire.

2.1.1.1. Ionisation sous courant d'azote

Lors des irradiations, l'échantillon est d'abord placé dans un sas où circule un courant d'azote, puis passe sur commande sous le faisceau d'électrons. Le temps d'attente dans le sas est fixé à une minute. Afin de reconstituer les effets de l'ionisation pour des doses croissantes sur un même film, nous avons procédé par incrémentation de faibles doses ; un spectre IR étant enregistré entre chaque passage sous le faisceau d'électrons.

Le graphique de la figure 27 représente les modifications du spectre IR du film de Krynac pour des doses croissantes :

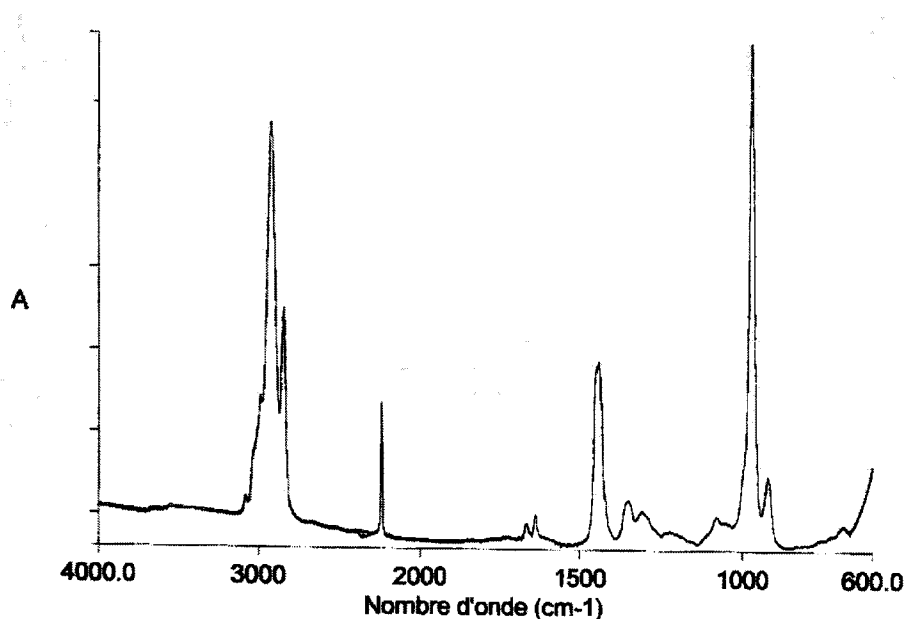


Figure 27 : Spectres IR du Krynac. Générateur CB150. Incréments de dose variables. Dose maximum cumulée : 320 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s.

Le spectre IR du Krynac varie peu au cours de l'ionisation, toutefois les bandes caractéristiques des doubles liaisons des unités butadiène (1,4 à 970 cm^{-1} et 1,2 à 920 cm^{-1}) ainsi que celle de la fonction nitrile (2238 cm^{-1}) sont touchées par les rayonnements ionisants comme le montrent les agrandissements des figures 28 et 29 :

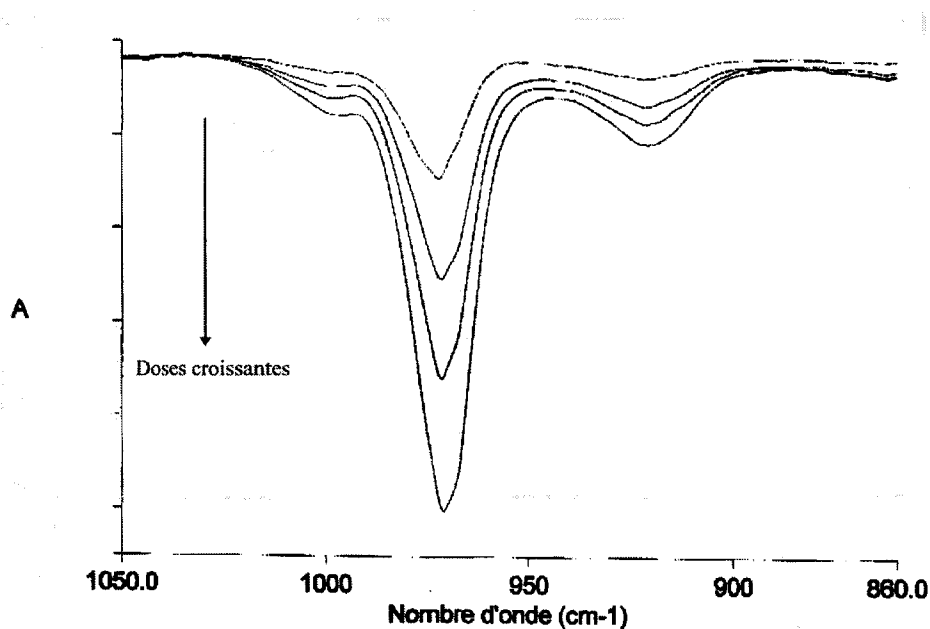


Figure 28 : Spectres de différence du Krynac. Générateur CB150. Incréments de dose variables. Dose maximum cumulée : 320 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s.

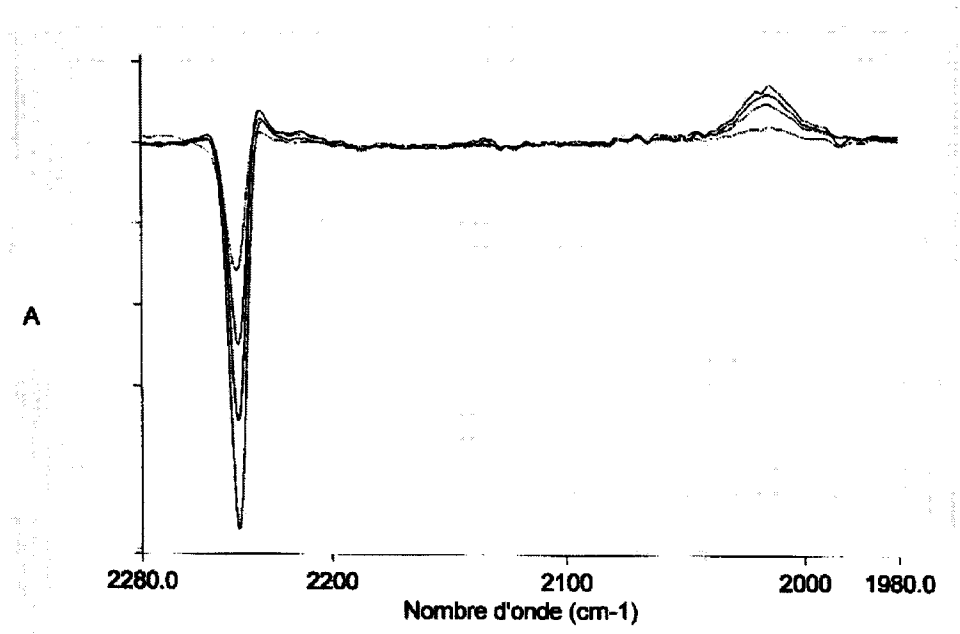


Figure 29 : Spectres de différence du Krynac. Générateur CB150. Incréments de dose variables. Dose maximum cumulée : 320 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s.

Une nouvelle bande située à 2016 cm^{-1} fait son apparition au cours de l'ionisation, elle pourrait être attribuée à la formation d'une fonction cétenimine ($\text{C}=\text{C}=\text{N}-$). De plus, on note aussi l'apparition de deux bandes situées à $1630\text{-}1680$ et 1375 cm^{-1} , la première est caractéristique des groupements $-\text{C}=\text{N}-\text{H}$, $-\text{C}=\text{N}-$ et $-\text{C}=\text{C}-$ conjugués et $-\text{C}=\text{C}-$ cyclique alors que la seconde correspond à l'apparition de groupements méthyles. Ces deux dernières bandes ont déjà été observées lors de l'irradiation γ de caoutchouc nitrile (66,67).

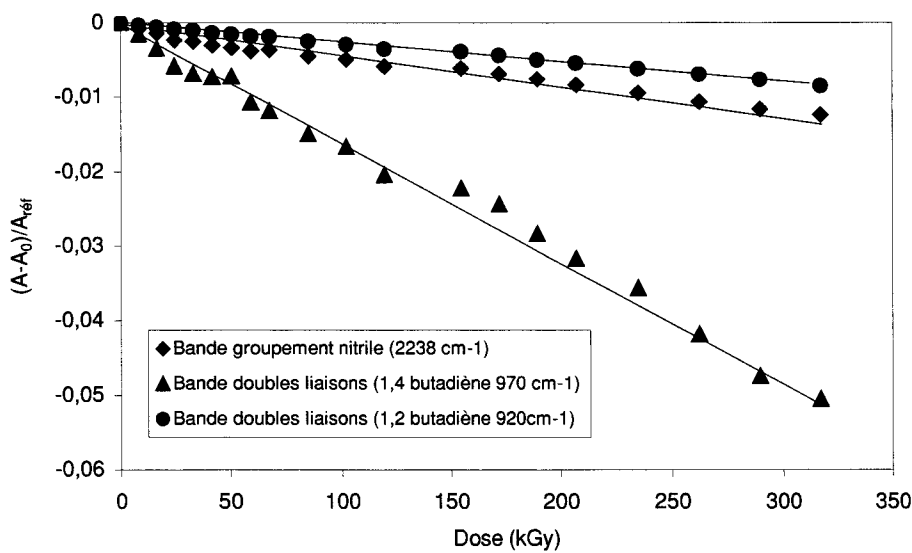


Figure 30 : Diminution de l'absorption relative des bandes caractéristiques des unités de répétition du Krynac. Générateur CB150. Dose maximum cumulée : 320 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s. A_{ref} : 1420 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$).

Les unités 1,4 butadiène sont les plus touchées lors de l'ionisation, ce qui confirme la faiblesse des liaisons C-H en α des doubles liaisons face au rayonnement ionisant. De plus, les rayonnements ionisants étant non sélectifs, ils affectent majoritairement les unités 1,4-butadiène puisqu'elles sont en plus grand nombre par rapport aux unités 1,2.

Des essais du même type ont été réalisés en présence d'oxygène.

2.1.1.2. Ionisation sous air

Les modifications du spectre IR du Krynac au cours de l'ionisation sous air sont plus importantes comme le montre le spectre de la figure 31 :

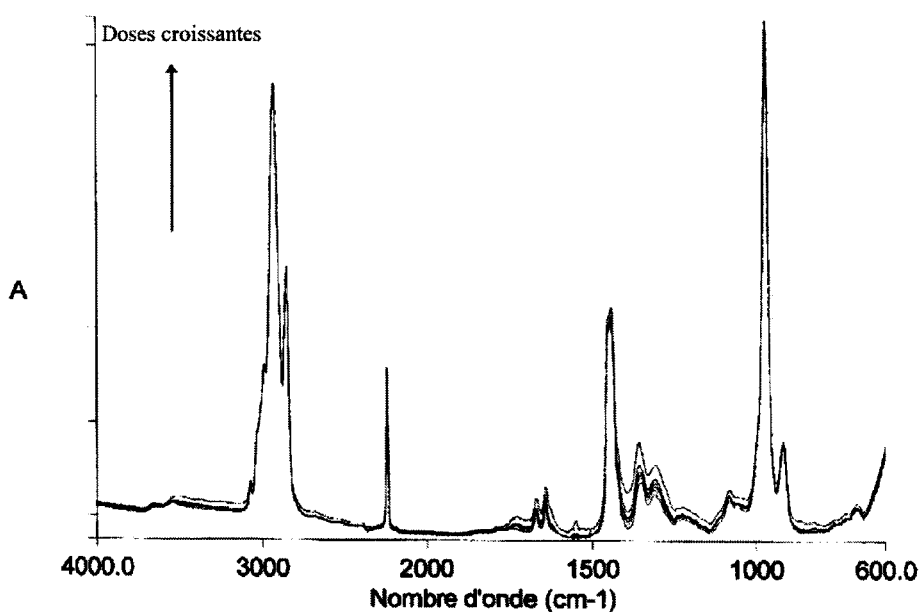


Figure 31 : Spectres IR du Krynac. Générateur CB150. Incréments de dose variables. Dose maximum cumulée : 320 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s.

Les processus chimiques sont beaucoup plus complexes et de nombreuses bandes d'absorption apparaissent dans la zone $1900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ comme le montre le graphique de la figure 32.

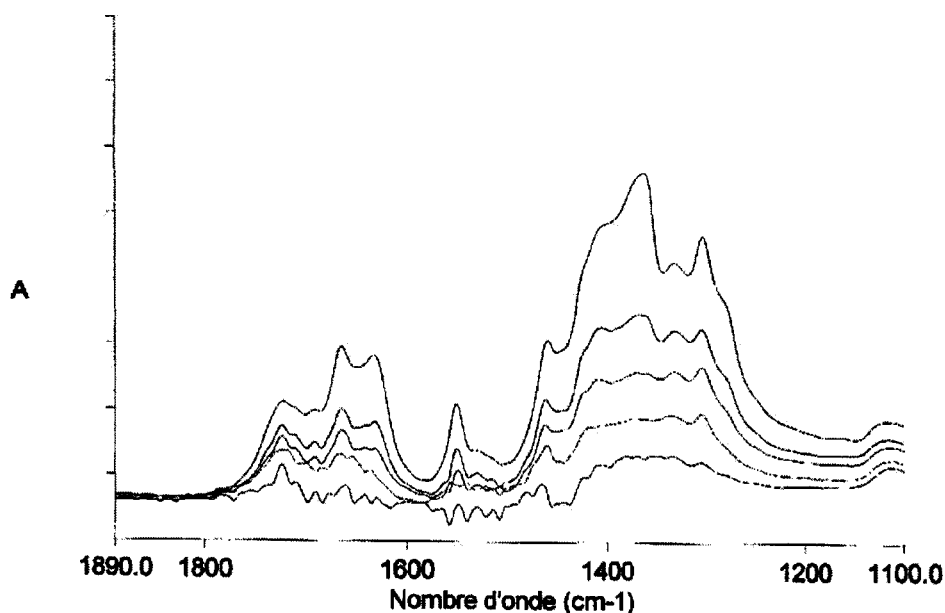


Figure 32 : Spectres de différence du Krynac. Générateur CB150. Incréments de dose variables. Dose maximum cumulée : 320 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s.

Les bandes observées lors de l'irradiation sous azote sont présentes, auxquelles viennent s'ajouter de nouvelles bandes qui sont dues à la présence d'oxygène. Dans le tableau 20, nous avons rassemblé les différentes bandes déterminées mises en évidence au moyen de spectres de différences dans la zone 2100 – 1200 cm^{-1} .

Zone spectrale	Irradiation sous courant d'azote	Irradiation sous air
2018 cm^{-1}	C=C=N-	Absente
1700 – 1750 cm^{-1}	Absente	Groupelements carbonylés
1630-1680 cm^{-1}	Groupelements –C=N-H, -C=N- et –C=C- conjugués et –C=C- cyclique	Idem + Groupelements carbonyle insaturés
1550 cm^{-1}	Absente	Groupelement NH (amide), -NO ₂ ou CNO.
1340 – 1400 cm^{-1}	Groupelements méthyle	
1200 – 1330 cm^{-1}	Absente	Liaisons C-O

Tableau 21 : Modifications spectrales lors de l'ionisation de l'élastomère Krynac

Une bande large apparaît aussi dans la zone de vibration d'élongation de la liaison O-H, qui peut correspondre à la formation d'alcools et d'hydroperoxydes. L'augmentation des carbonyles et des hydroxyles est représentée sur le graphique de la figure 33.

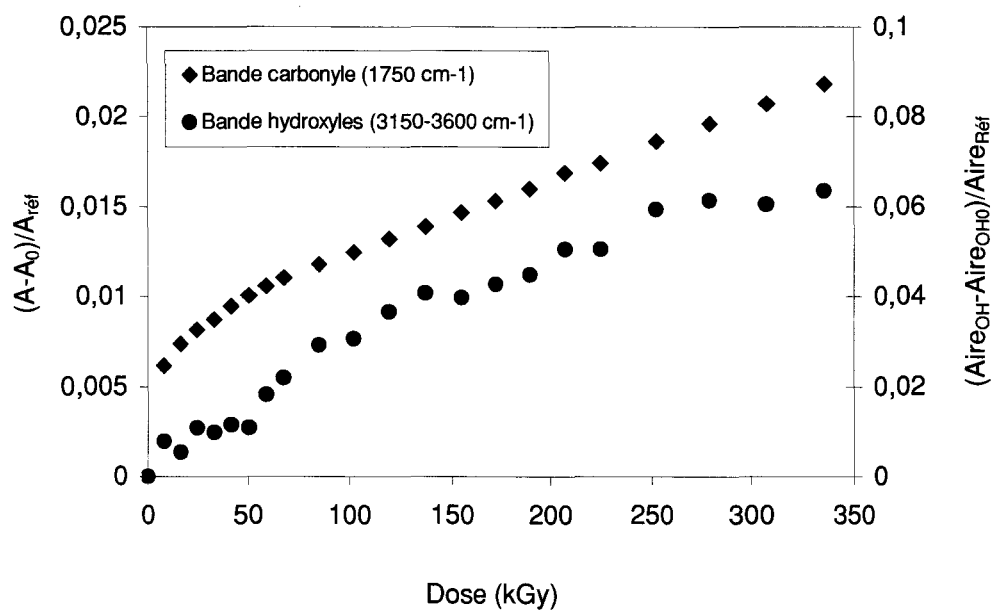


Figure 33 : Apparition des bandes IR dues à l'oxydation radiochimique du Krynac. Générateur CB150. Dose maximum cumulée : 320 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s. A_{ref} : 1420 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$). $Aire_{ref}$: $2800-3150\text{ cm}^{-1}$ (CH)

La cinétique d'apparition des produits d'oxydation radiochimique se ralentit aux alentours de 60 kGy. D'un autre coté, la disparition des doubles liaisons des unités butadiène semble présenter une période d'induction jusqu'à 60 kGy.

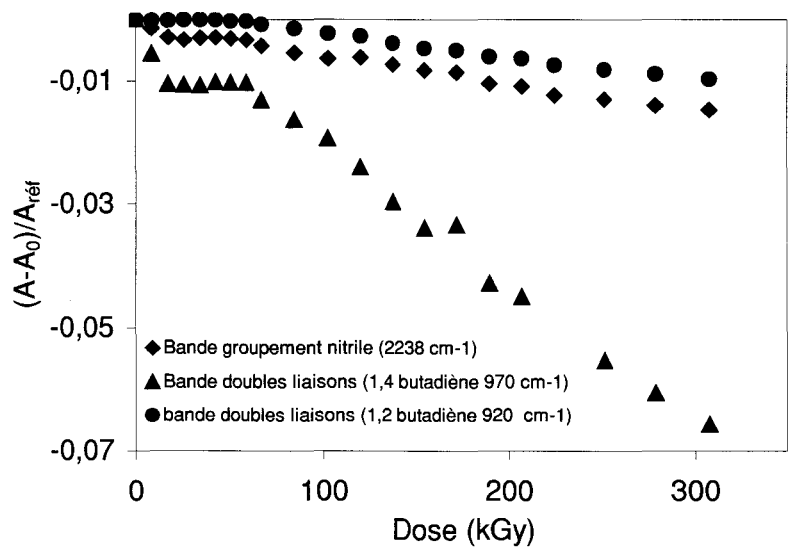


Figure 34 : Diminution de l'absorption relative des bandes caractéristiques des unités de répétition du Krynac. Générateur CB150. Dose maximum cumulée : 320 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s. A_{ref} : 1420 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$).

Les doubles liaisons des unités 1,4 butadiène sont encore les plus touchées lors de l'ionisation sous air. Une diminution rapide pour les faibles doses, puis une période d'induction jusqu'à 60 kGy est observée. Les mécanismes mis en jeu lors de l'ionisation sous air du caoutchouc nitrile sont complexes et de nombreux produits (d'oxydation ou de radiolyse) apparaissent. Les différents processus entrent en compétition, expliquant ainsi l'allure non linéaire de la disparition des doubles liaisons des unités butadiène.

L'ionisation sous air et sous courant d'azote provoque des changements structuraux importants dans l'élastomère. Les principales modifications observées sont :

- la diminution des bandes d'absorption caractéristiques des doubles liaisons butadiène ainsi que de la fonction nitrile des unités acrylonitrile, observée lors de l'ionisation sous air et sous azote.

- la formation d'irrégularités structurales de type $-C=N-H$, $-C=N-$ et $-C=C-$ conjugués ou cyclique lors de l'ionisation sous azote.

- la formation de produits d'oxydation (hydroxyles, carbonyles) lors de l'ionisation sous air indiquant qu'une partie des hydroperoxydes formés se décompose même à basse température.

Il nous faut maintenant étudier dans quelle mesure ces modifications chimiques vont avoir une influence sur la thermo-oxydation des films de Krynac.

2.1.2. Vieillissement thermo-oxydant du caoutchouc nitrile irradié

Afin d'étudier l'influence de l'ionisation sur le vieillissement thermo-oxydant, nous avons placé les films ionisés de Krynac dans une enceinte thermique à 100 °C. Les conditions d'ionisation des films sont les suivantes :

- témoin, pas de traitement ionisant,

- ionisation sous courant d'azote, doses de 100 et 200 kGy avec un débit de dose de 75 kGy/s,

- ionisation sous air, doses de 50, 100 et 200 kGy avec un débit de dose de 75 kGy/s,

Les modifications chimiques observées au cours du vieillissement thermique sont importantes comme le montre la figure 35 :

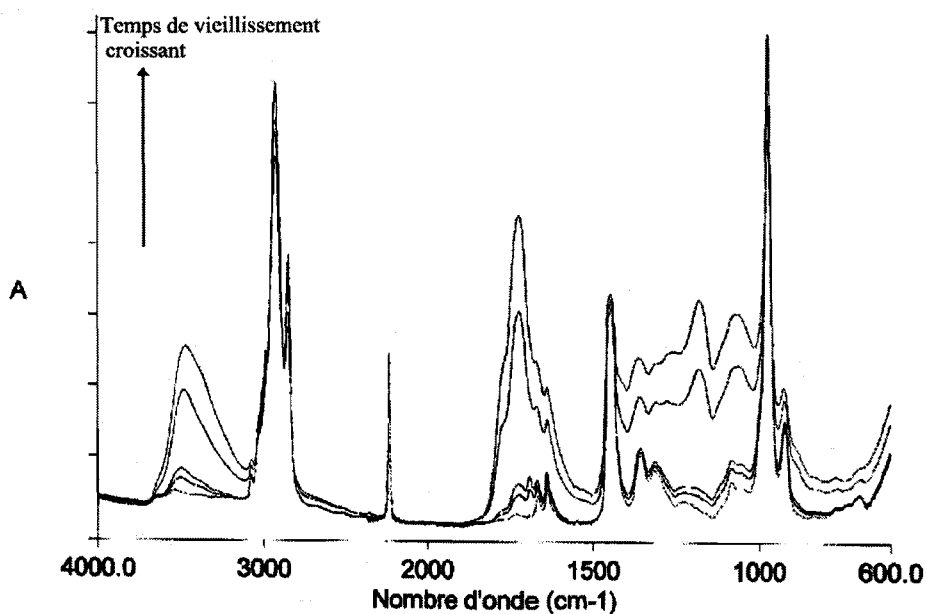


Figure 35 : Evolution du spectre infrarouge du Krynac (200 kGy sous air) au cours du vieillissement thermo-oxydant à 100 °C.

Le traitement préalable des films par ionisation ne provoque pas l'apparition de nouvelles bandes d'absorption infrarouge au cours du vieillissement thermique. Les mêmes évolutions des spectres sont obtenues quelle que soient la dose et l'atmosphère d'irradiation des échantillons. Les bandes d'absorption créées au cours de la thermo-oxydation sont visualisées sur les spectres de différence de la figure 36.

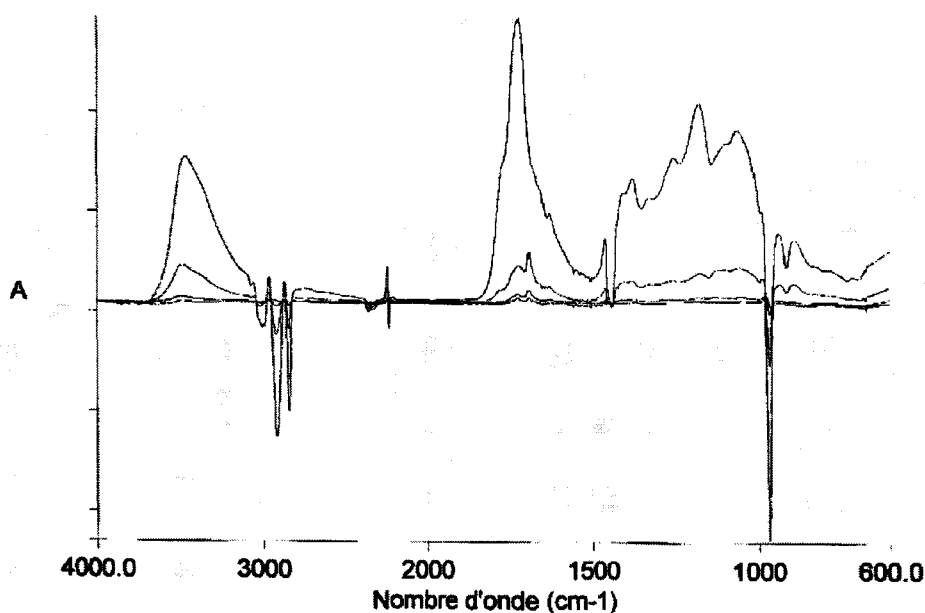


Figure 36 : Spectre de différence du Krynac (témoin) au cours du vieillissement thermo-oxydant à 100 °C.

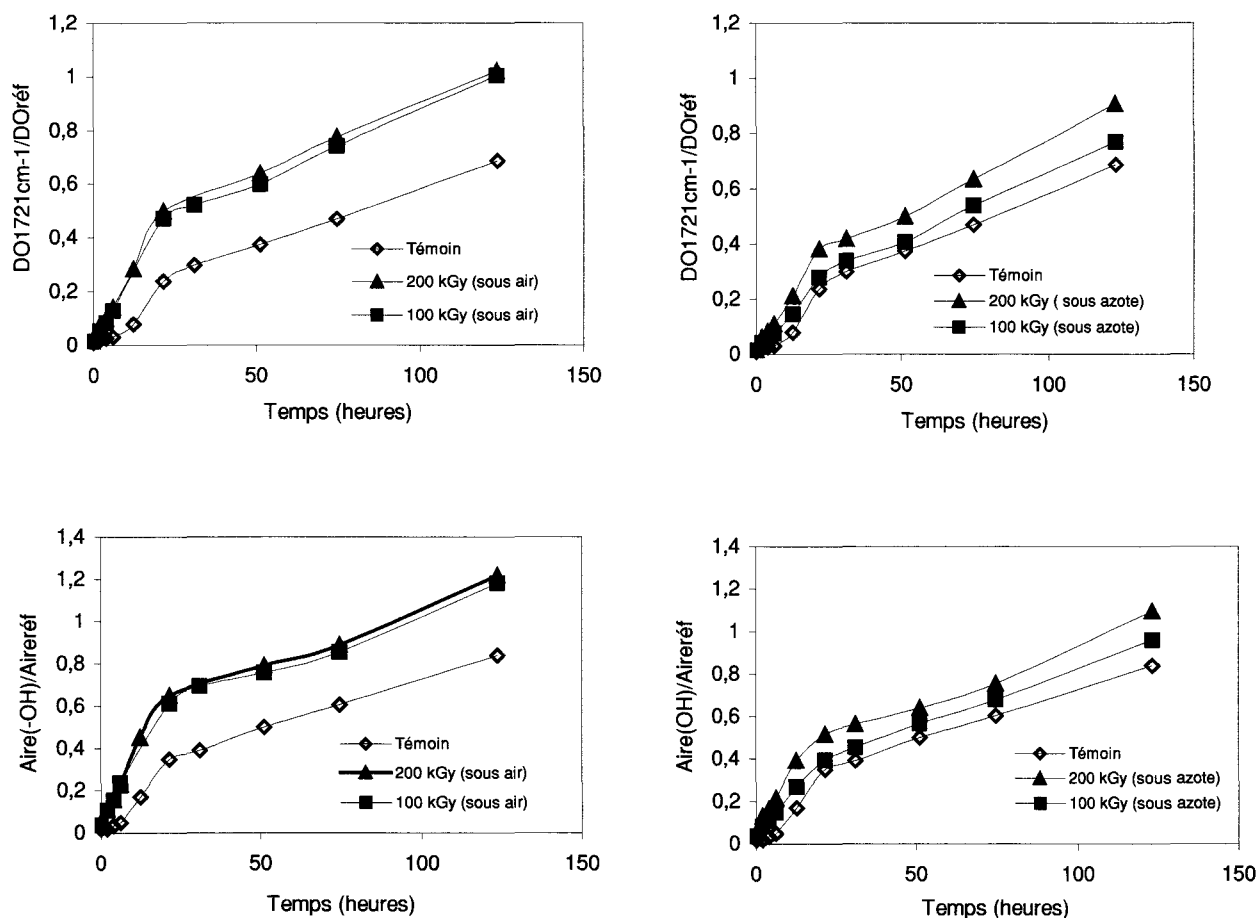
Les principales modifications ont lieu dans trois zones spectrales :

3150 – 3650 cm^{-1} : vibration de déformation des hydroxyles traduisant la formation de fonctions hydroperoxyde et d'alcools,

1600 – 1800 cm^{-1} : formation de groupements carbonyles, la bande la plus intense étant située à 1721 cm^{-1} . Il faut noter que les bandes d'absorption intenses observées vers 1650 cm^{-1} lors de l'irradiation, traduisant la formation de groupements $-\text{C}=\text{N}-\text{H}$, ne sont pas (ou peu) observées lors de la thermo-oxydation. Les principaux produits formés sont ceux dérivant de l'oxydation des unités butadiène du copolymère (79).

1050 – 1300 cm^{-1} : une bande intense est observée à 1175 cm^{-1} . Cette région spectrale correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-O. Cette bande est difficilement attribuable sans analyse complémentaire et peut résulter par exemple de la formation d'alcools, d'ester, d'acide carboxylique ou encore de fonctions éther.

Bien que l'ionisation n'induisse pas de mécanisme d'oxydation spécifique, les cinétiques d'apparition des différents produits d'oxydation sont modifiées.



Figures 37, 38, 39, 40 : Formation de produits d'oxydation dans le Krynac ionisé (100 °C). $DO_{réf} : 1420 \text{ cm}^{-1}$ ($-CH_2-$). $Aire_{réf} : 2800-3150 \text{ cm}^{-1}$ (CH)

Une période d'induction de l'ordre de 6 heures est observée pour le Krynac non irradié. L'ionisation a pour effet de supprimer cette période d'induction et les concentrations en produits d'oxydation sont d'autant plus élevées que l'élastomère a reçu une dose de rayonnement importante. Cet effet est moins important pour les élastomères ionisés sous azote. Lors de l'ionisation des élastomères en présence d'oxygène, des hydroperoxydes sont stockés et des espèces instables sont créées (cycles, doubles liaisons conjuguées, groupements $-C=N-H$) qui s'oxydent dès le début du vieillissement thermo-oxydant et amorcent des processus en chaînes supplémentaires.

Cette étude menée sur le premier caoutchouc « modèle », a permis de montrer que les conséquences de l'ionisation sur le vieillissement thermique sont mesurables. L'ionisation qui a été étudiée sous air et sous azote provoque la formation d'irrégularités structurales (cycles, doubles liaisons conjuguées, groupements $-C=N-H$) d'une part et la formation de produits

d'oxydation (ionisation sous air) d'autre part. Lorsque les films irradiés sont placés dans des conditions de vieillissement thermo-oxydant, les réactions d'oxydation ont lieu dès le début de l'exposition. La période d'induction observée pour le caoutchouc nitrile est supprimée.

La même étude a été réalisée sur le deuxième élastomère.

2.2. Etude d'un terpolymère éthylène-propylène-diène modèle : Le Vistalon

2.2.1. Etude du comportement de l'EPDM sous faisceau d'électrons

Les effets de l'ionisation réalisée sous air et sous azote ont été étudiés de manière comparative.

2.2.1.1. Ionisation sous courant d'azote

Des films de Vistalon sont traités de manière répétée avec des doses d'irradiation sous azote après un temps d'inertage d'une minute. Comme dans le cas du Krynac, les effets des rayonnements ionisants ne modifient pas de manière importante l'évolution générale des spectres infrarouge de l'élastomère.

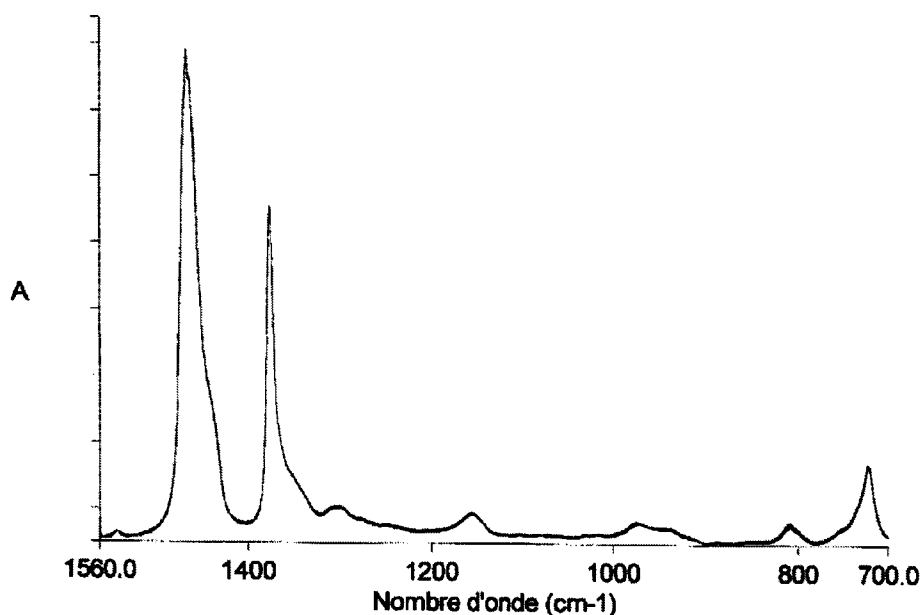


Figure 41 : Spectres IR du Vistalon. Générateur CB150. Incréments de dose variables. Dose maximum cumulée : 340 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s.

Bien que peu importantes, les principales modifications chimiques ont lieu sur les unités ethylidène-2-norbornène (termonomère diénique). Dans ce type de structure, les liaisons allyliques du cycle en α de la double liaison sont très labiles. La figure ci-dessous permet de montrer la diminution des doubles liaisons du termonomère ainsi que la formation d'autres produits.

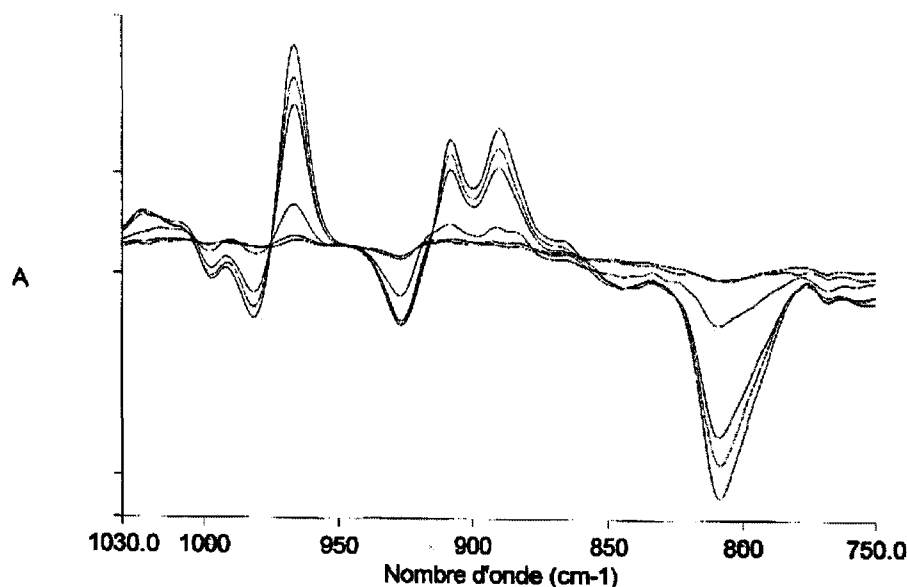


Figure 42 : Spectres de différence du Vistalon. Générateur CB150. Incréments de dose variables. Dose maximum cumulée : 340 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s.

La bande d'absorption située à 808 cm^{-1} qui disparaît sous irradiation est caractéristique des doubles liaisons du termonomère tandis que les trois bandes qui augmentent sont caractéristiques d'autres doubles liaisons générées à partir du squelette poly(éthylène-co-propylène).

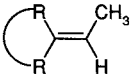
Bande d'absorption IR	Groupe	Structure
808 cm ⁻¹	doubles liaisons éthylidène- 2-norbornène	
890 cm ⁻¹	doubles liaisons vinylidène	
909 cm ⁻¹	doubles liaisons vinyloxy	
967 cm ⁻¹	doubles liaisons trans-vinylène	

Figure 43 : Groupements entrant en jeu lors de l'ionisation du Vistalon

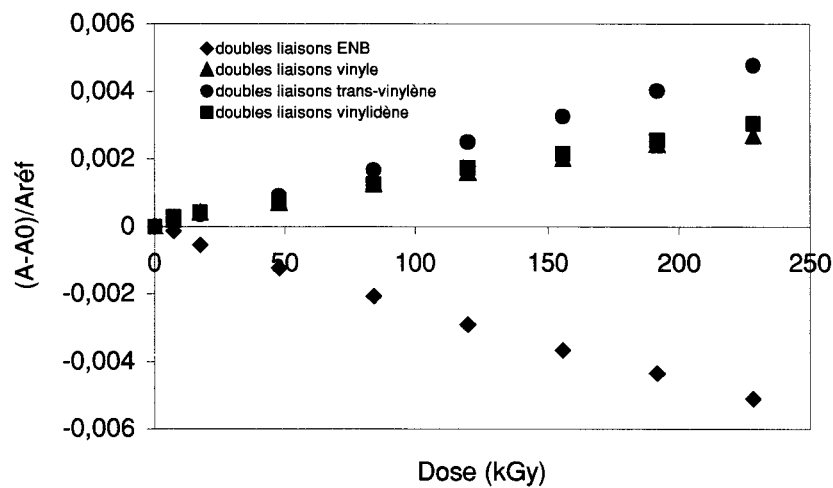


Figure 44 : Evolution des bandes caractéristiques des doubles liaisons dans le Vistalon Générateur CB150. Dose maximum cumulée : 240 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s. Aref : 1420 cm⁻¹ (-CH₂-)

D'autres études menées sur l'irradiation γ sous argon de terpolymères EPDM, ont montré aussi que les principales espèces touchées pendant l'ionisation sont celles citées ci-dessus. Le traitement ionisant par les rayonnements γ provoque les mêmes évolutions que celles observées ci-dessus (107). L'évolution de ces insaturations est manifestement complexe. Il faut toutefois noter que le débit de dose est beaucoup plus important dans le cas du bombardement électronique que pour l'irradiation γ .

Les mêmes essais ont été réalisés en présence d'oxygène.

2.2.1.2. Ionisation sous air

Le spectre IR du Vistalon évolue de manière plus prononcée lors de l'irradiation sous air. Les principaux changements se situent dans la zone des hydroxyles ($3150-3600\text{ cm}^{-1}$) et vers 1370 cm^{-1} (Fig. 45).

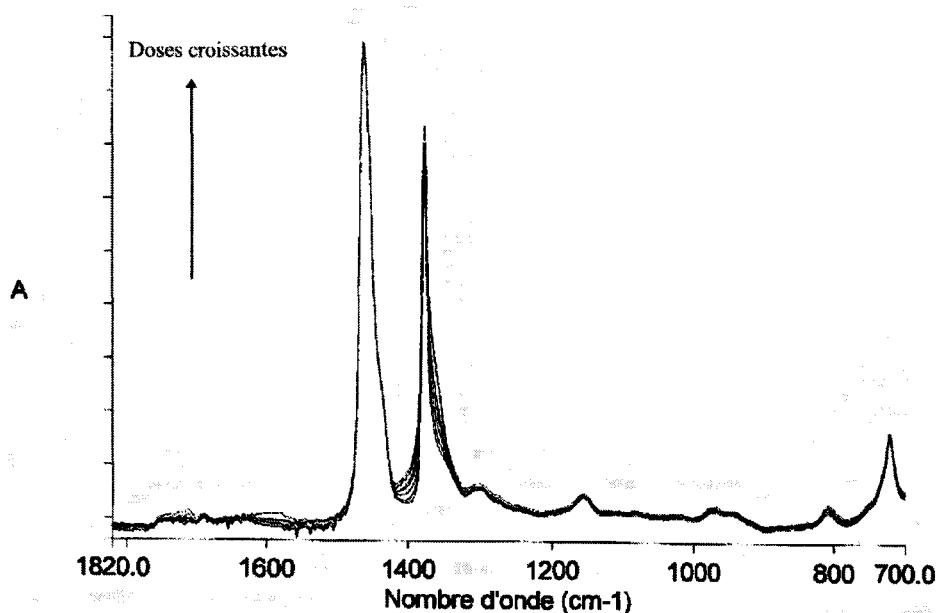


Figure 45 : Spectres IR du Vistalon. Générateur CB150. Incréments de dose variables. Dose maximum cumulée : 320 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s.

Contrairement aux résultats présentés dans la littérature pour l'irradiation d'EPDM par les rayons γ sous air, peu de changements sont observés dans la zone de vibration des carbonyles ($47,52,55,107$). L'ionisation de l'élastomère par le bombardement électronique sous air se traduit par la formation d'une bande intense à 1367 cm^{-1} , comme le montre la figure 46.

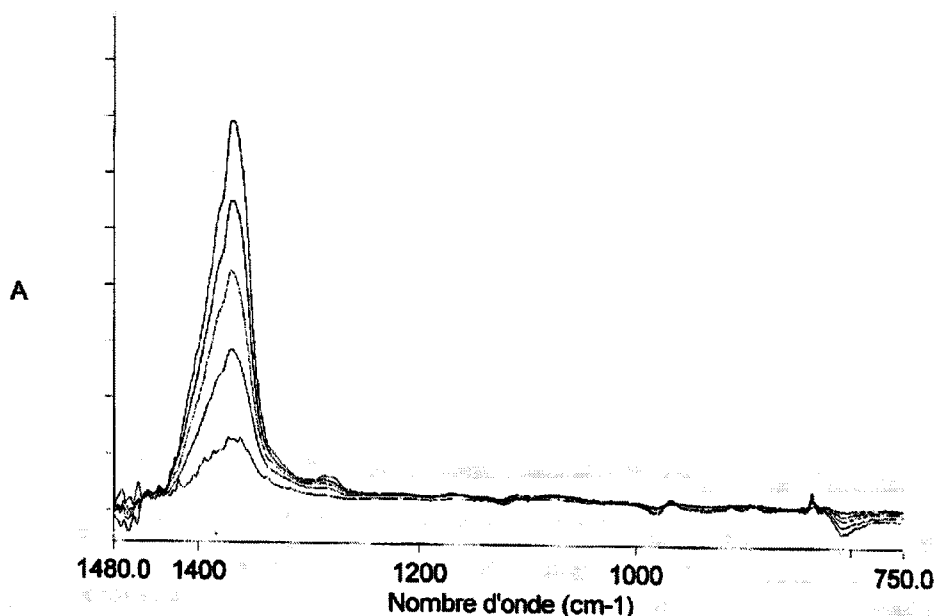


Figure 46 : Spectres de différence du Vistalon. Générateur CB150. Incréments de dose variables. Dose maximum cumulée : 340 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s.

Cette bande d'absorption qui provoque un élargissement de celle des groupements CH_3 des unités propylènes pourrait correspondre à la vibration de la liaison C-O des hydroperoxydes formés pendant l'ionisation sous air. Or cette bande ne disparaît pas lors du vieillissement thermique, cette hypothèse ne semble donc pas être la bonne. Cette bande correspond plutôt vraisemblablement à la formation de groupements méthyle avec un environnement chimique différent (gem-diméthyl par exemple) de celui des méthyles des unités propylène. L'assignation de cette bande semble difficile sans analyse chimique complémentaire.

Néanmoins, l'absence de signaux infrarouge dans le zone allant de $1600 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ et l'augmentation de l'absorption de la zone des hydroxydes montrent que les hydroperoxydes créés s'accumulent dans l'élastomère et ne mènent pas à la formation de produits ultime d'oxydation.

2.1.2. Vieillissement thermo-oxydant du terpolymère EPDM irradié

Afin d'étudier l'influence de l'ionisation sur le vieillissement thermo-oxydant, nous avons placé les films ionisés de Vistalon dans une enceinte thermique à 100°C . Les conditions d'ionisation des films sont les suivantes :

témoin, pas de traitement ionisant,

ionisation sous courant d'azote, doses de 100 et 200 kGy avec un débit de dose de 75 kGy/s,

ionisation sous air, doses de 50,100 et 200 kGy avec un débit de dose de 75 kGy/s,

Les modifications chimiques observées au cours du vieillissement thermique sont importantes comme le montre l'évolution du spectre infrarouge (figure 47) :

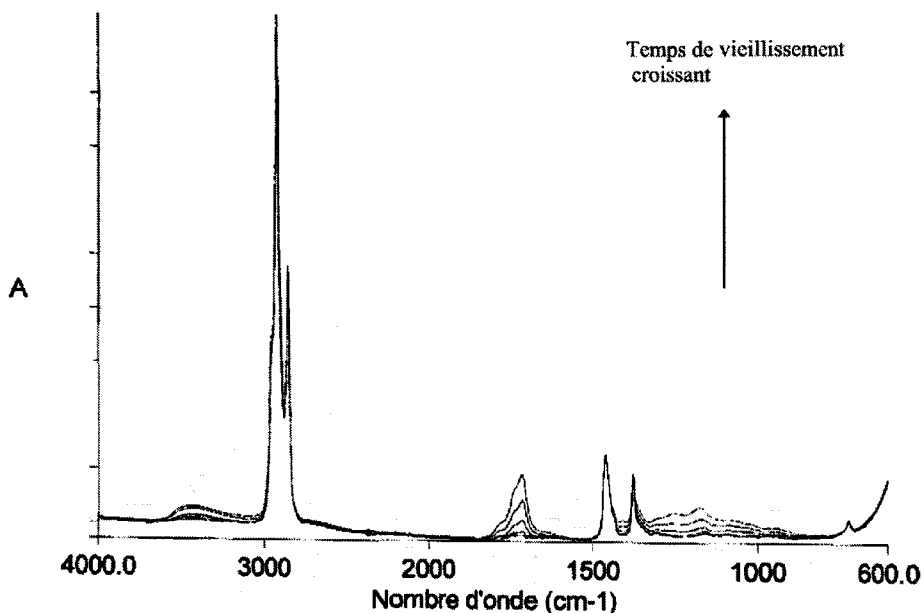


Figure 47 : Evolution du spectre IR du Vistalon (200 kGy sous air) au cours du vieillissement thermo-oxydant à 100 °C.

Comme dans le cas du caoutchouc nitrile, l'ionisation préalable des films ne conduit pas à l'apparition de nouvelles bandes d'absorption infrarouge au cours du vieillissement thermique. Les mêmes évolutions des spectres sont obtenues quelles que soient la dose et l'atmosphère d'irradiation des échantillons. Les bandes d'absorptions créées au cours de la thermo-oxydation sont visualisées sur les spectres de différences de la figure 48.

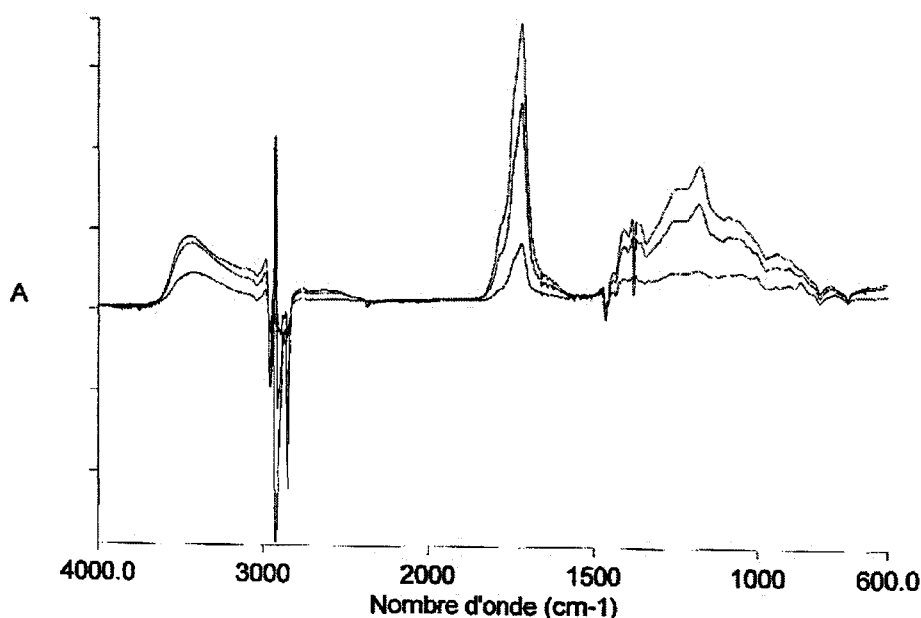


Figure 48 : Spectres de différence du Vistalon (témoin) au cours du vieillissement thermo-oxydant à 100 °C.

Les principales modifications ont lieu dans trois zones spectrales :

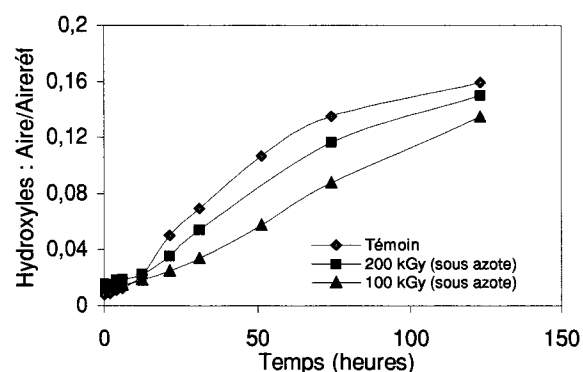
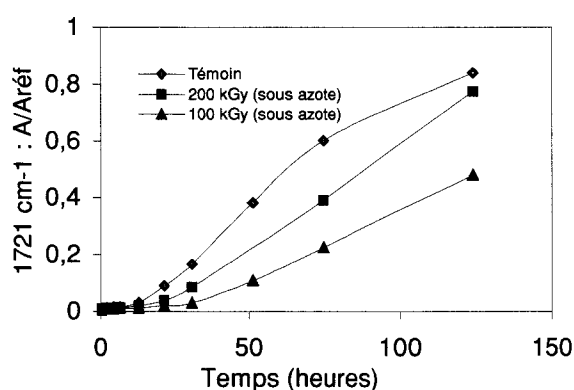
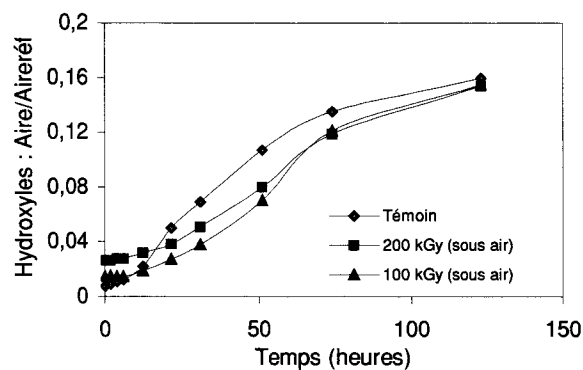
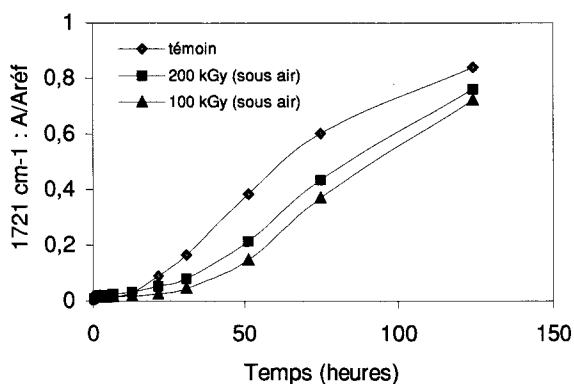
3150 – 3650 cm^{-1} : vibration de déformation des hydroxyles traduisant la formation de fonctions hydroperoxyde et d'alcools,

1600 – 1800 cm^{-1} : formation de groupements carbonyle, la bande la plus intense étant située à 1711 cm^{-1} .

1050 – 1300 cm^{-1} : une bande intense est observée à 1175 cm^{-1} . Cette région spectrale correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-O. Cette bande est difficilement attribuable sans analyse complémentaire et peut résulter par exemple de la formation d'alcools, d'ester, d'acide carboxylique ou encore de fonctions éther.

De plus, l'élargissement de la bande à 1370 cm^{-1} observé lors de l'oxydation radiolytique, n'a pas lieu au cours de la thermo-oxydation.

Bien que l'ionisation n'induisse pas de mécanisme d'oxydation spécifique, les cinétiques d'apparition des différents produits d'oxydation sont modifiées.



Figures 49, 50, 51, 52 : Formation de produits d'oxydation dans le Vistalon ionisé (100 °C) $A_{ref} : 1420 \text{ cm}^{-1}$ ($-CH_2-$). $Aire_{ref} : 2800-3150 \text{ cm}^{-1}$ (CH)

Les cinétiques d'apparition des produits d'oxydation sont moins rapides pour les élastomères ionisés, les vitesses suivent l'ordre croissant :

$$V_{\text{non ionisé}} > V_{200 \text{ kGy}} > V_{100 \text{ kGy}}$$

Nous avons montré que l'ionisation se traduit principalement par la consommation de la double liaison du diène, la création de doubles liaisons le long de la chaîne hydrocarbonée et l'accumulation d'hydroperoxydes lors de l'ionisation sous air.

Le diène non conjugué est le site le plus sensible lors de la thermo-oxydation. La concentration plus faible de ce dernier pour les élastomères ionisés explique l'évolution moins rapide des films irradié au cours du vieillissement thermique sous air.

L'augmentation de la vitesse d'oxydation à partir d'une certaine dose n'est certainement pas due à l'accumulation des hydroperoxydes pendant l'ionisation sous air puisque le phénomène est aussi observé pour les films ionisés sous azote.

L'évolution observée de la vitesse d'oxydation en fonction de la dose pourrait être due à l'accumulation de doubles liaisons (vinyle, trans-vinylène et vinylidène) pendant l'ionisation. Les hydrogènes en position allylique générés pendant l'ionisation représentent des sites potentiels d'oxydation. La vitesse globale d'oxydation observée dépend donc, en outre, de la concentration en termonomère résiduel (qui diminue avec les doses croissantes d'ionisation) et la concentration des autres doubles liaisons créées pendant l'ionisation. L'addition des deux processus pourrait expliquer la diminution puis la ré-augmentation de la vitesse globale d'oxydation.



Cette étude nous a permis d'observer les principaux changements structuraux qui se produisent lors de l'ionisation des élastomères modèles sous air et sous azote ainsi que lors du vieillissement thermo-oxydant des films irradiés. La nature chimique du polymère est importante, puisque le traitement ionisant n'induit pas les mêmes processus chimiques dans les deux élastomères étudiés.

Le caoutchouc nitrile subit des réactions d'oxydation par décomposition des hydroperoxydes créés même lors de l'ionisation à température ambiante, la formation de fonctions carbonyle a, en effet, pu être mise en évidence lors de l'irradiation sous air. L'ionisation provoque aussi la création d'instabilités structurelles, la formation de cycles et de fonctions chimiques du type doubles liaisons conjuguées et groupements $-C=N-H$ a pu être observée. En ce qui concerne le vieillissement thermo-oxydant, plus la dose d'ionisation augmente, plus la quantité de produit d'oxydation formé augmente rapidement.

L'ionisation de l'élastomère de type EPDM se traduit par la consommation des doubles liaisons du termonomère et l'accumulation d'hydropéroxydes. Les deux processus n'ont pas la même influence sur l'évolution du caoutchouc au cours du vieillissement thermique. La consommation des doubles liaisons du diène par les rayonnements ionisants stabilise l'élastomère vis à vis de la thermo-oxydation alors qu'au contraire l'accumulation d'autres types de doubles liaisons augmente le nombre de site d'amorçage potentiel de l'oxydation.

Nous allons étudier, dans la suite de l'étude, dans quelle mesure ces conclusions s'appliquent sur les élastomères industriels chargés et quelles sont les conséquences sur les propriétés mécaniques. Nous avons commencé par examiner les conséquences du traitement ionisant sur les élastomères industriels.

3. Ionisation des élastomères industriels

Les élastomères industriels NBR-I (caoutchouc nitrile) et EPDM-I (terpolymère EPDM) sont formulés, chargés et vulcanisés avant de recevoir différentes doses de rayonnement ionisant. Notre premier objectif a été de mettre en évidence le caractère hétérogène des conséquences de l'ionisation. Dans un deuxième temps, l'irradiation a été évaluée d'un point de vue des caractéristiques viscoélastiques et mécaniques des caoutchoucs.

3.1. Analyses chimiques des élastomères ionisés

Afin de mettre en évidence le caractère hétérogène de l'oxydation radiochimique en profondeur, nous avons effectué une étude par spectroscopie infrarouge en ATR à la surface des caoutchoucs et après avoir enlevé (par abrasion) une épaisseur de 100 μm .

1 Caoutchouc nitrile industriel : NBR-I

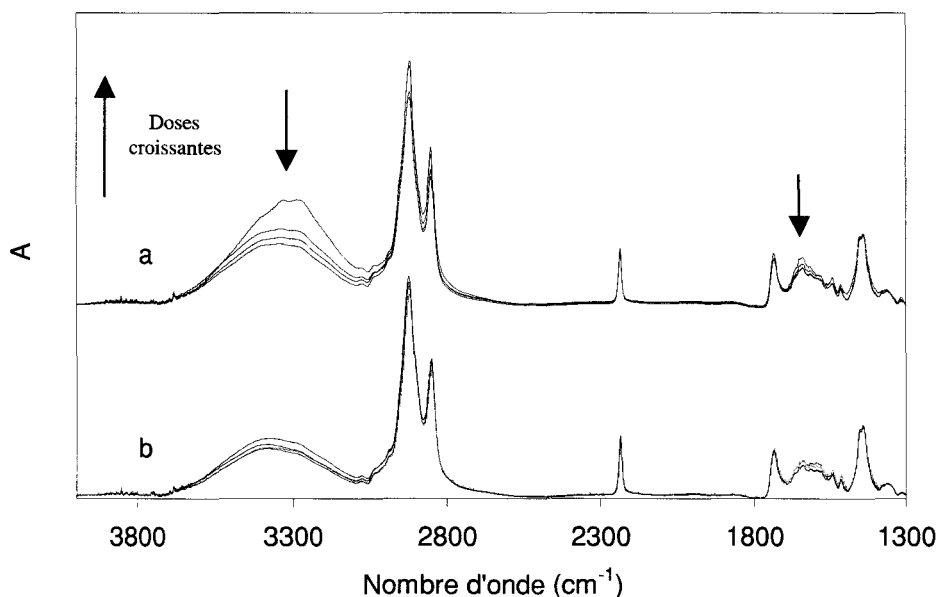


Figure 53 : Spectres IRTF-ATR du NBR-I, irradié en électrons avec des doses de 0, 100, 200 et 300 kGy, en surface (a) et 100 μm de profondeur (b). Unipolis. Lot 2.

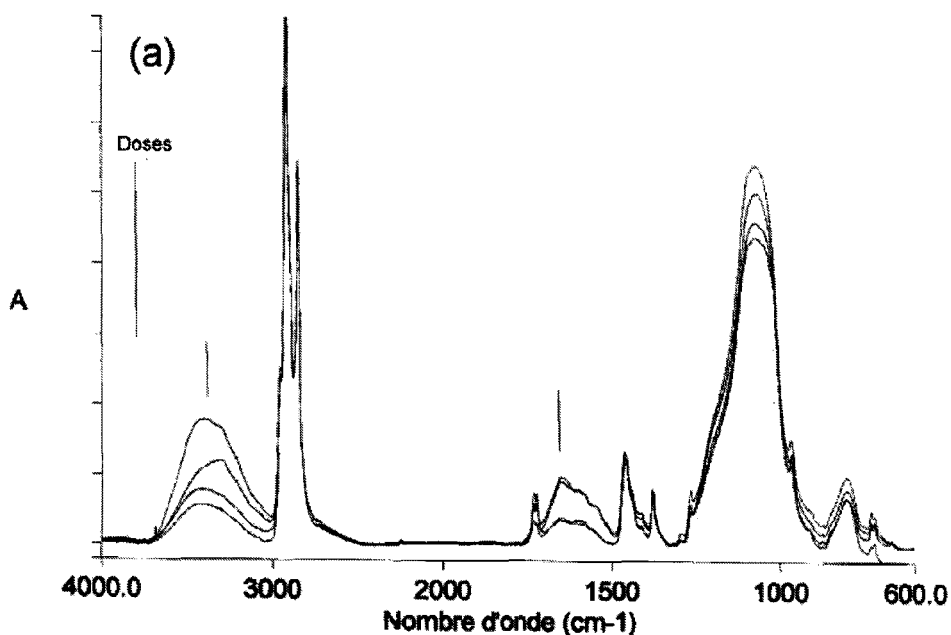
Les modifications chimiques sont plus importantes en surface, on remarque dans le spectre IR de la figure 53, une augmentation du pic des hydroxyles qui peut être due aux

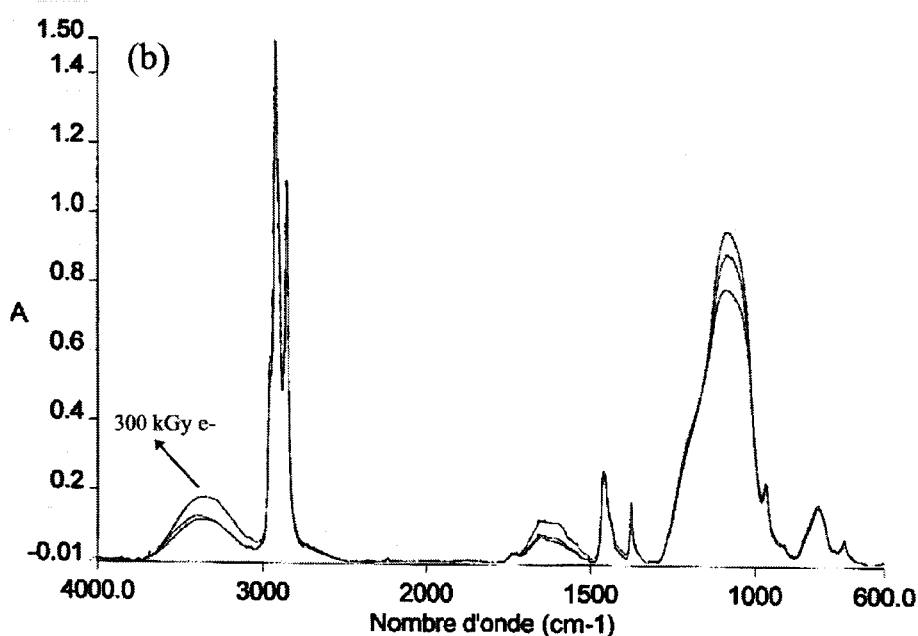
hydroperoxydes formés lors de l'ionisation mais aussi à des produits d'oxydation (alcools, acides ..). Ce massif est peu perturbé sur les spectres obtenus à une profondeur de 100 μm . L'absorbance dans la zone spectrale entre 1450 et 1700 cm^{-1} augmente aussi lors de l'ionisation, plusieurs groupements peuvent absorber dans cette zone :

doubles liaisons conjuguées, carbonyles insaturés, groupements $-\text{C}=\text{N}-\text{H}$, doubles liaisons cycliques. Ces produits peuvent se former lors de la radiolyse (sans oxygène) de l'élastomère comme nous l'avons mis en évidence dans le cas du caoutchouc nitrile modèle.

dans le cas de formulations contenant de l'oxyde de zinc (accélérateur de vulcanisation), les acides formés se transforment en carboxylates de zinc qui absorbent vers 1650 cm^{-1} . Ce phénomène est d'autant plus important dans notre cas que l'oxyde de zinc a tendance à migrer à la surface de l'élastomère (90,80).

1 Terpolymère EPDM industriel : EPDM-I





Figures 54 : Spectres IRTF-ATR de l'EPDM-I, irradié en électrons avec des doses de 0, 100, 200 et 300 kGy, en surface (a) et 100 μm de profondeur (b). Unipolis. Lot 2.

Comme pour le NBR-I, les modifications chimiques sont plus importantes en surface. Plusieurs informations peuvent être déduites de ces spectres infrarouge :

augmentation des bandes attribuées aux hydroxyles (hydroperoxydes ou alcools) pour les spectres IR obtenus en surface mais aussi pour l'EPDM-I ionisé avec une dose de 300 kGy à 100 μm de profondeur. L'oxydation est donc essentiellement localisée en surface et l'épaisseur de la couche oxydée peut atteindre 100 μm pour des doses supérieures à 300 kGy.

le double pic observé à 1710-1720 cm^{-1} est probablement dû à une impureté résiduelle (démoulant appliqué sur l'intérieur de la presse), ces signaux n'apparaissent d'ailleurs plus en profondeur.

l'augmentation du massif entre 1500 et 1700 cm^{-1} peut être due à la formation de cétones insaturées, de doubles liaisons conjuguées et autres intermédiaires mal définis. Bien qu'aucune modification de cette zone spectrale n'a pu être mise en évidence lors de l'étude de la radiolyse de l'EPDM modèle, la présence de charges et autres additifs peut modifier les mécanismes sous rayonnement.

l'épaule située à 967 cm^{-1} est caractéristique de la vibration des doubles liaisons du termonomère (1,4-hexadiène). Cette bande d'absorption diminue avec des doses croissantes de manière plus importante à la surface de

l'élastomère, ce qui signifie que l'oxydation radiolytique touche plus ces doubles liaisons que la radiolyse anaérobie au cœur de l'élastomère.

L'oxydation produite par le rayonnement ionisant se produit seulement sur une couche superficielle de l'élastomère. Le débit de dose étant très élevé (~3kGy/s), l'oxygène n'a pas le temps de diffuser à l'intérieur de l'élastomère. Une fois l'oxygène dissous consommé, les processus intervenant au cœur de l'élastomère sont des réactions de radiolyse anaérobie.

Afin de compléter les analyses et d'étudier les processus d'un point de vue chimique, nous avons effectué des essais d'extraction sur les caoutchoucs ionisés

% de matière extractible	Non ionisé	200 kGy e ⁻	300 kGy RX
NBR-I	8,1	5,7	6,6
EPDM-I	4,3	4,1	4,2

Tableau 22 : % de matière extractible pour le NBR-I et l'EPDM-I. Unipolis. Lot 1.

Le pourcentage de matière extractible diminue avec la dose de rayonnement ionisant pour le NBR-I. Cette diminution peut résulter d'un greffage d'une partie des plastifiants sur l'élastomère. On ne peut toutefois écarter le fait que les réticulations produites par l'ionisation augmentent la densité du réseau polymère. Les plastifiants de plus haut poids moléculaire seraient retenus à l'intérieur du réseau lors de l'extraction. Les analyses en chromatographie d'exclusion stérique des extraits permettent de penser que la deuxième hypothèse serait la bonne.

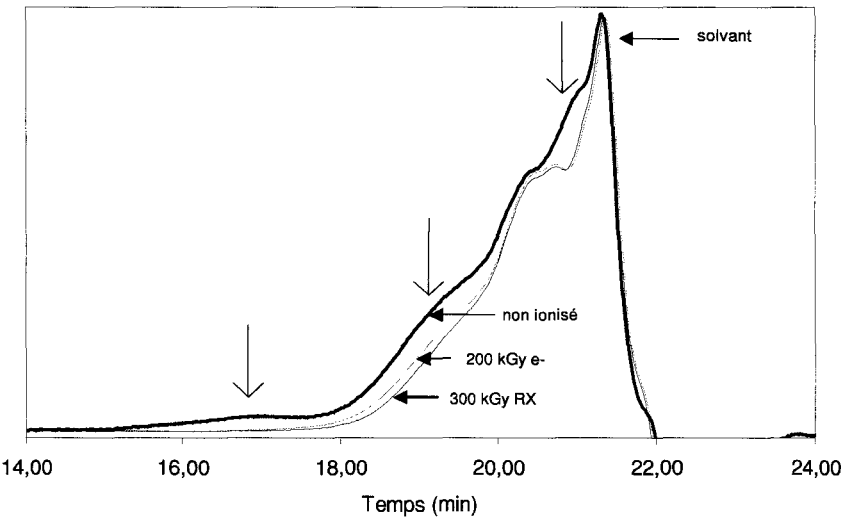


Figure 55 : Chromatogramme d'exclusion stérique des extraits du NBR-I. Lot 1.

Les extraits du NBR-I ionisé montrent une distribution moléculaire plus étroite, ce qui favorise l’hypothèse d’une densification du réseau lors du traitement ionisant.

Pour l’EPDM-I, le pourcentage de matière extractible ne varie pas et le chromatogramme d’exclusion stérique des extraits n’évolue pas avec la dose de rayonnement.

Pour les deux élastomères, les autres analyses réalisées sur les extraits par infrarouge ou par RMN, ne permettent pas de déceler d’éventuelles modifications de la composition de ceux-ci avec la dose d’ionisation.

Nous avons ensuite étudié les conséquences de l’ionisation des élastomères d’un point de vue des propriétés viscoélastiques et mécaniques.

3.2. Caractérisations viscoélastique et mécanique des élastomères ionisés

3.2.1. Propriétés viscoélastiques :

Les analyses thermomécaniques dynamiques sont effectuées sur les caoutchoucs en flexion 3 points encastree. Les résultats de ces mesures sont présentés sous forme de graphe montrant l’évolution du pic de $\tan \delta$ pour la relaxation principale (Fig. 56,58) et l’évolution du module de conservation E' (Fig. 57 et 59).

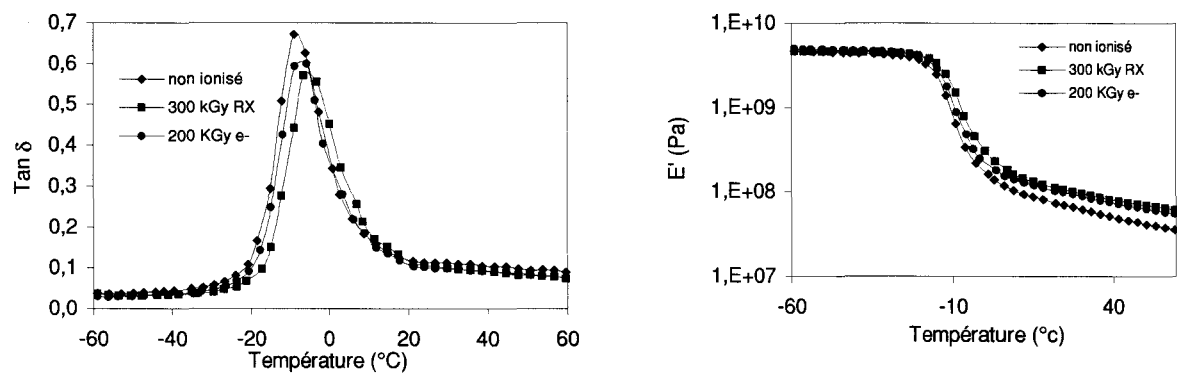


Figure 56, 57 : $\tan \delta$ et E' pour le NBR-I non ionisé, 200 kGy en électrons et 300 kGy en rayons X. Lot 1.

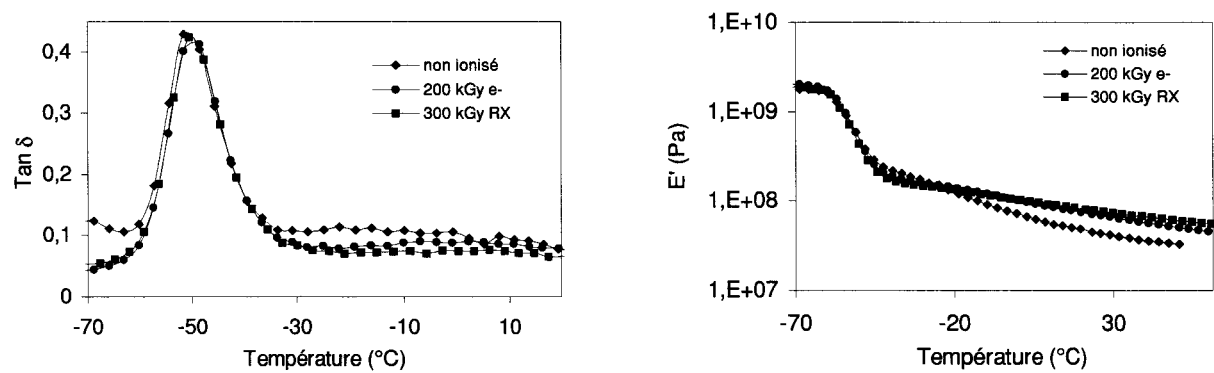


Figure 58, 59 : Tan δ et E' pour l'EPDM-I non ionisé, 200 kGy en électrons et 300 kGy en rayons X. Lot 1.

	Non ionisé	200 kGy en électrons	300 kGy en Rayons X
NBR-I, Tg (°C)	-8	-6	-4
NBR-I, Module E'_c (Tg + 50 °C) (MPa)	48	69	73
EPDM-I, Tg (°C)	-50	-49	-49
EPDM-I, Module E'_c (Tg + 50 °C) (MPa)	72	102	102

Tableau 23 : Récapitulatif des températures de transition vitreuse (Tg) et modules au plateau caoutchoutique pour le NBR-I et l'EPDM-I

Les enveloppes de tan δ sont peu touchées par l'ionisation des caoutchoucs, par contre le module au plateau caoutchoutique augmente de manière importante avec le traitement ionisant. Comme nous l'avons vu au Chapitre II,3.2.1., la théorie de l'élasticité de Flory permet de relier la valeur de E' à la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation M_c suivant l'expression simplifiée ci-dessous :

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_c}$$

Eq. 14

Nous nous contenterons ici d'une interprétation qualitative de cette rigidification des élastomères qui sont formulés et qui contiennent des charges. Les rayonnements ionisants induisent des réactions de réticulation majoritaire dans les deux élastomères.

Les analyses viscoélastiques réalisées traduisent l'état du matériau dans son ensemble. L'épaisseur de la couche oxydée étant assez faible par rapport à l'épaisseur de l'éprouvette, les analyses sont sans doute plus représentatives des réactions au cœur de l'échantillon (sans oxygène). Les élastomères de type NBR et EPDM font partie des polymères pour lesquels le rendement radiochimique de réticulation est supérieur à celui de scission de chaîne en

l'absence d'oxygène. Les résultats obtenus sont donc en accord avec la littérature, de plus la présence de charges et d'un réseau vulcanisé ne perturbent pas de manière importante le comportement des élastomères sous les rayonnements ionisants.

Le dernier paragraphe de cette partie concerne l'étude des propriétés mécaniques des élastomères irradiés.

3.2.2. Propriétés mécaniques

Les rayonnements ionisants provoquent un durcissement des élastomères comme le montre le tableau 60 :

Dureté Shore A	Non ionisé	200 kGy e ⁻	300 kGy RX
NBR-I	74,8	81,3	84,5
EPDM-I	80,7	85,8	89,4

Figure 60 : Influence de l'ionisation sur la dureté des élastomères. Lot 1

Parallèlement à la dureté des caoutchoucs, les propriétés en traction sont fortement modifiées par l'ionisation. Le raidissement peut atteindre une diminution de 50 % de l'allongement à la rupture pour le NBR-I irradié avec une dose de 200 kGy en électrons.

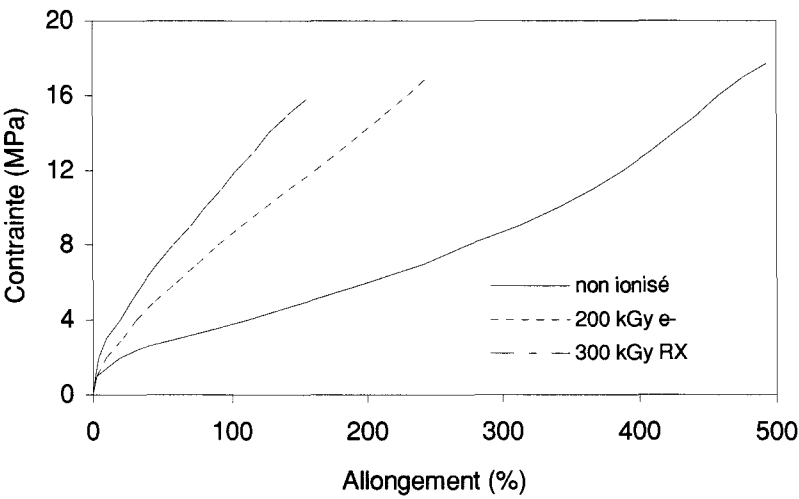


Figure 61 : Courbes d'élongation à la rupture pour le NBR-I. Lot 1

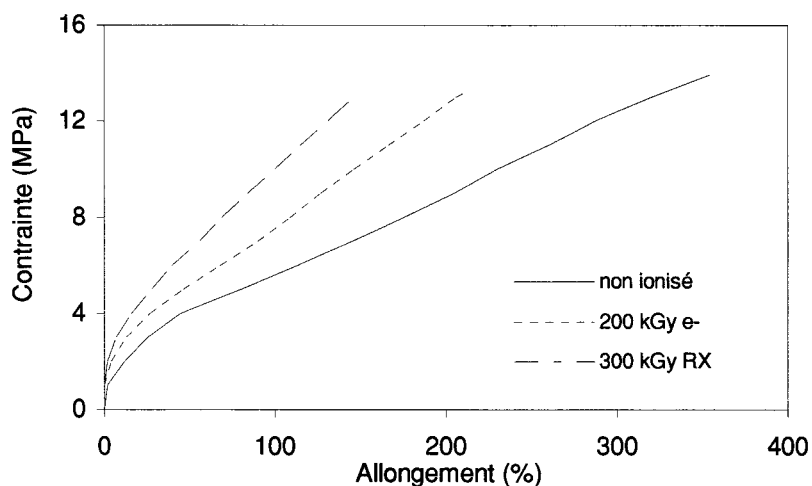


Figure 62 : Courbes d'élongation à la rupture pour l'EPDM-I. Lot 1

L'allongement à la rupture est la propriété mécanique la plus touchée alors que la contrainte à la rupture diminue légèrement. Afin de mieux évaluer l'influence de la dose de rayonnement sur les propriétés mécaniques, nous avons effectué les essais sur une série de caoutchoucs avec des doses croissantes d'ionisation.

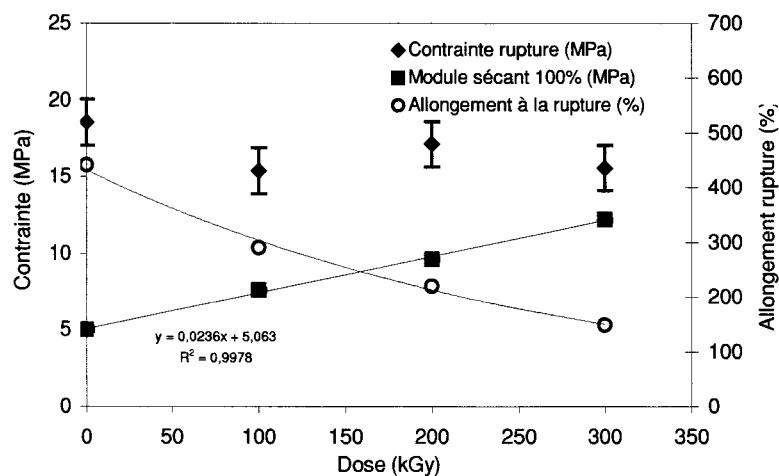


Figure 63 : Evolution des propriétés mécaniques en traction du NBR-I en fonction de la dose d'ionisation. Unipolis. Lot 2

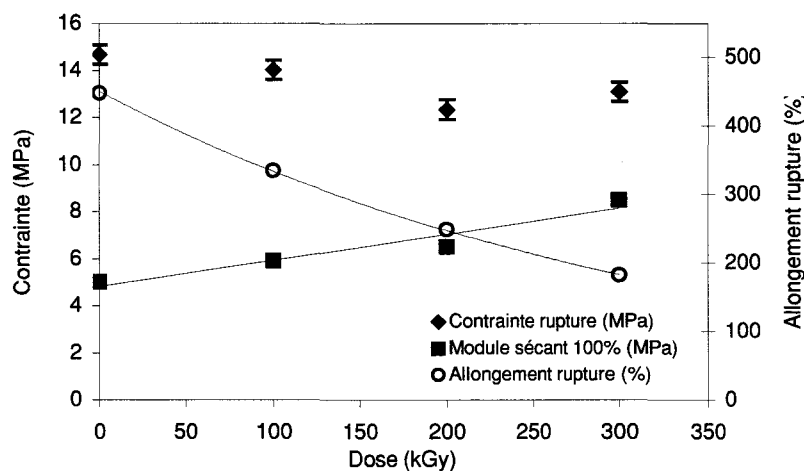


Figure 64 : Evolution des propriétés mécaniques en traction de l'EPDM-I en fonction de la dose d'ionisation. Unipolis. Lot 2

L'allongement à la rupture semble diminuer de façon exponentielle avec la dose d'ionisation tandis que le module à 100 % augmenterait plutôt de manière linéaire. Les résultats confirment les essais de viscoélasticité. Comme on pouvait s'y attendre, les caoutchoucs subissent des réticulations majoritaires au cours de l'ionisation (augmentation importante du module) bien que la légère diminution de la contrainte à la rupture indique que des réactions de coupures de chaînes minoritaires ont également lieu à l'intérieur du caoutchouc. Le module augmente d'ailleurs plus rapidement pour le NBR-I que pour l'EPDM-I, ce qui signifie que la densification du réseau semble plus importante pour le caoutchouc nitrile.

3.3. Conclusions

Les différentes analyses réalisées sur les élastomères industriels irradiés ont permis de montrer que l'ionisation a pour conséquences :

- la formation d'une couche oxydée en surface des caoutchoucs ne dépassant pas 100 μm d'épaisseur pour des doses inférieures à 300 kGy. Le cœur de l'échantillon subit après consommation de l'oxygène dissous, des réactions de radiolyse anaérobie.

- des réactions de réticulations majoritaires au sein de l'élastomère (diminution du % pourcentage de matière extractible, augmentation du module au plateau caoutchoutique et du module à 100 % d'allongement en traction).

Ce phénomène semble d'ailleurs plus marqué pour le NBR-I, pour lequel une diminution de la masse molaire des extraits a pu être mise en évidence. Toutefois, la diminution de la contrainte à la rupture indique que des réactions de rupture de chaînes ont quand même lieu.

Les conséquences de l'ionisation sur les élastomères sont importantes et nous allons maintenant évaluer dans quelle mesure elles vont influencer le vieillissement thermique des caoutchoucs.

4. Vieillissement thermique des élastomères ionisés

Nous avons dans un premier temps évalué dans quelle mesure les espèces créées lors de l'ionisation ou la densification du réseau influencent l'évolution des élastomères industriels lors du vieillissement thermique. Il nous a semblé ensuite intéressant d'essayer de modéliser le comportement à long terme des élastomères d'un point de vue des propriétés mécaniques en tenant compte de la dose d'ionisation initiale des échantillons.

4.1. *Suivi du vieillissement thermique des élastomères*

A partir des conclusions tirées de l'étude de l'ionisation des élastomères nous avons adopté deux approches pour suivre d'une part l'évolution des espèces formées pendant l'irradiation et d'autre part l'évolution du réseau tridimensionnel formé par la vulcanisation et densifié par les rayonnement ionisants.

Après quelques essais préliminaires, la spectroscopie infrarouge ATR nous a paru assez sensible pour suivre l'évolution des espèces formées pendant l'ionisation et de celles créées lors de la thermo-oxydation. Plusieurs raisons nous ont poussés à réaliser ces essais en surface des caoutchoucs :

la quantité de produit d'oxydation est importante et permet un suivi plus précis des cinétiques d'oxydation.

bien que les réactions à l'intérieur du caoutchouc lors de l'ionisation aient lieu principalement en l'absence d'oxygène, la consommation de l'oxygène dissous provoque la formation de produits d'oxydation qui vont évoluer lors du vieillissement thermique. Les processus chimiques que nous allons analyser en surface vont donc avoir lieu à l'intérieur de l'échantillon mais avec des concentrations initiales en produits d'oxydation plus faibles.

Le suivi des propriétés mécaniques au cours du vieillissement nous a permis de suivre l'évolution du réseau caoutchoutique et d'effectuer d'éventuelles corrélations avec les observations chimiques.

Afin de mieux cerner l'évolution des caoutchoucs ionisés, deux atmosphères de vieillissement ont été étudiées : sous air et sous vide. Les suivis effectués sur les deux élastomères industriels ont été traités séparément afin de faciliter la lisibilité de cette partie.

4.1.1. Caoutchouc nitrile industriel : NBR-I

Nous présenterons tout d’abord les résultats concernant le vieillissement thermo-oxydant puis dans une deuxième partie l’étude du vieillissement thermique sous vide. Après avoir présenté tous les résultats, nous interpréterons de manière plus approfondie le comportement du NBR-I dans une dernière partie.

4.1.1.1. Vieillissement thermo-oxydant

Suivis gravimétriques :

Les suivis gravimétriques du NBR-I au cours du vieillissement thermo-oxydant sont présentés dans les figures 65 et 66 :

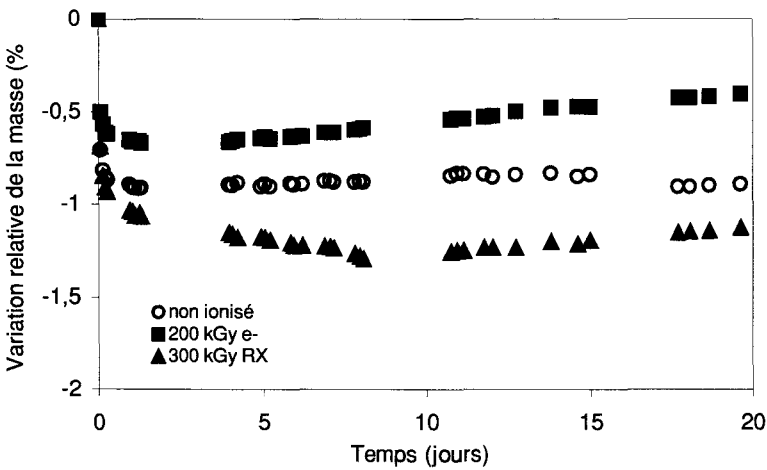


Figure 65 : Variation de la masse du NBR-I au cours du vieillissement thermo-oxydant à 130 °C. Lot 1

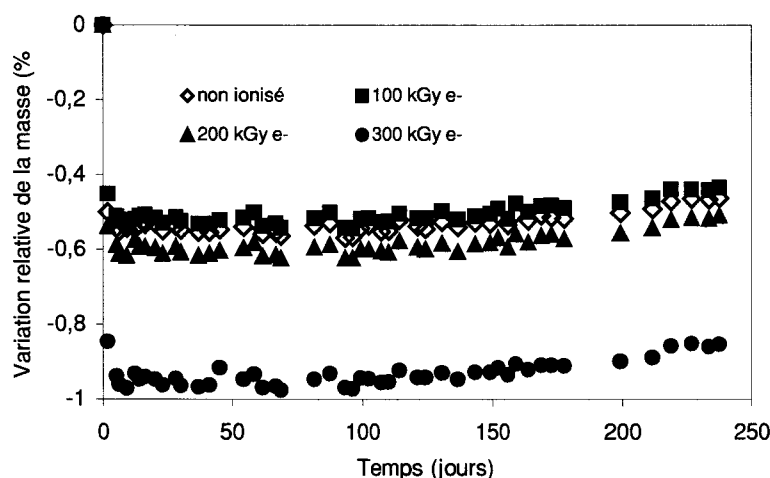


Figure 66 : Variation de la masse du NBR-I au cours du vieillissement thermo-oxydant à 70 °C. Lot 2

La masse de l'élastomère chute initialement, ce qui correspond à l'évaporation de la partie volatile des plastifiants. Le pourcentage de matière volatile augmente pour les doses de 300 kGy en électrons ou rayons X, une partie des plastifiants est probablement dégradée pour des doses supérieures à 300 kGy. La masse des élastomères augmente ensuite légèrement au cours du vieillissement traduisant l'incorporation d'oxygène par les réactions d'oxydation.

Ces courbes gravimétriques montrent une oxydation très lente au cours du vieillissement. Les ordres de grandeurs des vitesses de prise de masse relative sont de 15×10^{-3} et $0,3 \times 10^{-3} \text{ jours}^{-1}$ pour les températures de vieillissement de 130 et de 70°C respectivement.

Extraction par un solvant :

Le graphique de la figure 67 montre l'évolution du pourcentage de matière extractible au cours du vieillissement thermo-oxydant.

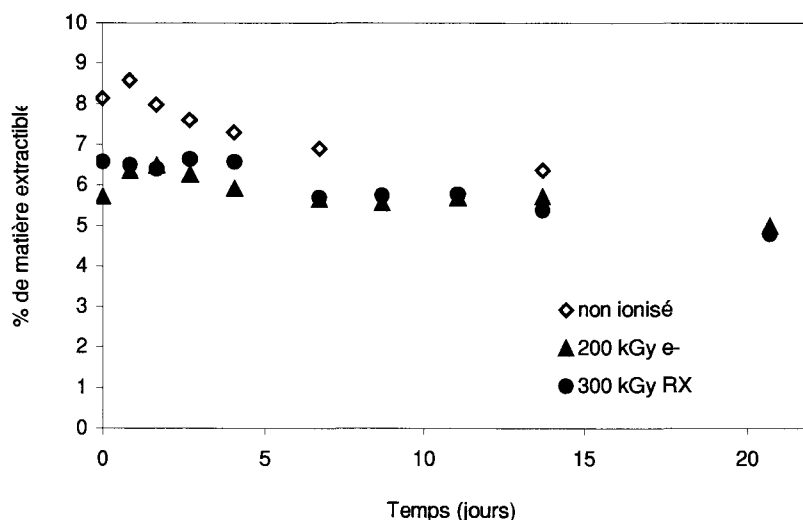


Figure 67 : Evolution du pourcentage de matière extractible du NBR-I au cours du vieillissement thermo-oxydant à 130 °C. Lot 1

Le pourcentage de matière extractible diminue de manière plus importante pour l'élastomère non ionisé. Le vieillissement semble donc induire des processus de réticulation majoritaire au sein du caoutchouc. Le réseau étant déjà fortement densifié pour le NBR-I ionisé, les changements observés au cours du vieillissement sont moins importants.

Les analyses par spectroscopie IRTF et RMN réalisées sur les extraits ne permettent pas de déceler la présence de nouveaux produits qui résulteraient notamment d'une oxydation.

Spectroscopie IRTF-ATR :

Le graphique de la figure 68 montre l'évolution du spectre du NBR-I non ionisé en thermo-oxydation à 130 °C.

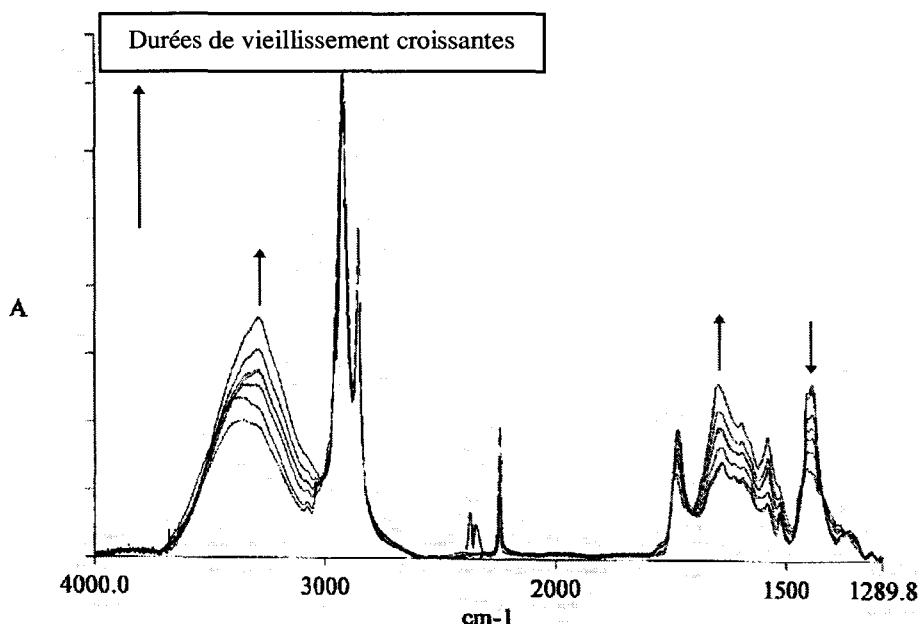


Figure 68 : Evolution du spectre IRTF-ATR pour le NBR-I non ionisé à 130 °C, pour des durées de vieillissement croissantes. Lot 2

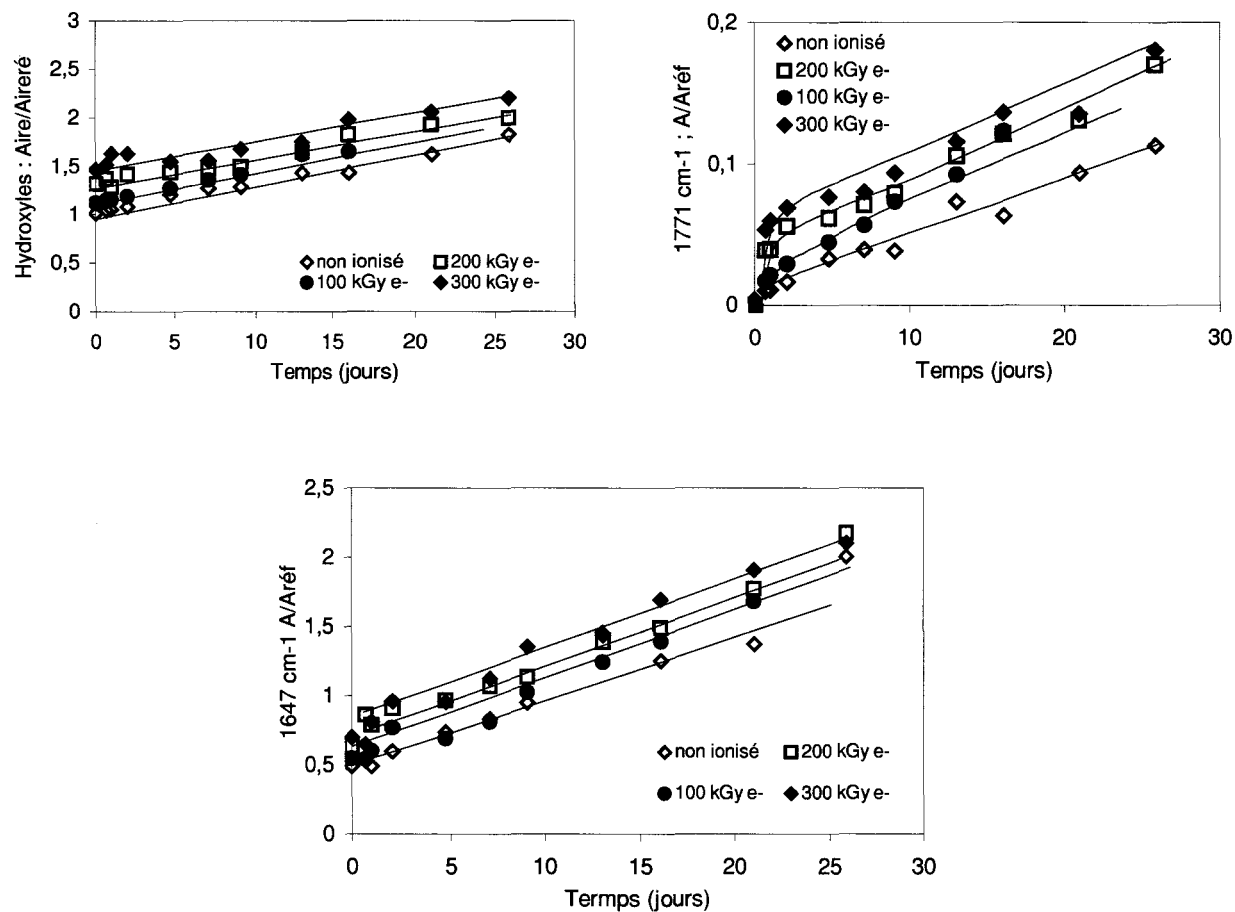
Les principales modifications sont observées dans les zones spectrales suivantes (Fig. 68) :

3100 – 3600 cm^{-1} : augmentation du massif des hydroxyles qui peut être due aux hydroperoxydes formés lors de la thermo-oxydation mais aussi à des produits d'oxydation (alcools, acides ..).

épaulement à 1770 cm^{-1} : cet épaulement correspond à la formation de carbonyles.

1450 – 1700 cm^{-1} : augmentation de tout le massif (doubles liaisons conjuguées, groupements $-\text{C}=\text{N}-\text{H}$, doubles liaisons cycliques) avec deux bandes plus importantes, à 1630 cm^{-1} et 1550 cm^{-1} . La première est probablement due à la formation de carboxylates de zinc et de carbonyles insaturés, alors que la bande à 1550 cm^{-1} a déjà été observée lors de l'irradiation sous air du caoutchouc nitrile modèle. Cette dernière peut être attribuée aux groupements NH (amide), $-\text{NO}_2$ ou $-\text{C}-\text{N}=\text{O}$.

Les mêmes modifications spectrales sont observées lors du vieillissement des élastomères ionisés. Nous avons tracé les cinétiques d'évolution de ces produits sur les graphiques des figures 69 à 71.



Figures 69, 70, 71 : Evolution des produits d'oxydation dans le NBR-I à 130 °C. Lot 2. $DO_{réf} : 1420\text{ cm}^{-1}$ ($-CH_2-$). $Aire_{réf} : 2800-3150\text{ cm}^{-1}$ (CH)

Les graphiques présentés ci-dessus nous permettent de distinguer deux évolutions :

le massif des hydroxyles et la bande située à 1647 cm^{-1} : l'évolution de ces bandes est la même quelle soit la dose d'ionisation. Le décalage observé vers le haut pour les doses croissantes est dû à une hauteur initiale différente.

la bande située à 1771 cm^{-1} qui apparaît au cours du vieillissement. Une première période d'augmentation rapide est obtenue pour les élastomères ionisés, l'amplitude de cette augmentation étant d'autant plus élevée que la dose initiale est forte. L'évolution devient ensuite identique pour tous les doses. L'augmentation initiale de cette bande semble donc être une conséquence de l'ionisation du NBR-I.

Il faut tout de même noter que le niveau d'oxydation est assez faible et que les différences obtenues entre les élastomères ayant reçu différentes doses d'ionisation ne sont pas très importantes.

Nous avons ensuite étudié les élastomères d'un point de vue mécanique. Comme nous l'avons vu, les effets de l'ionisation sur les propriétés mécaniques sont importantes, les propriétés initiales sont donc très différentes face au vieillissement thermo-oxydant.

Propriétés mécaniques :

L'évolution de la dureté de l'élastomère à 130 °C est représentée sur la figure 72.

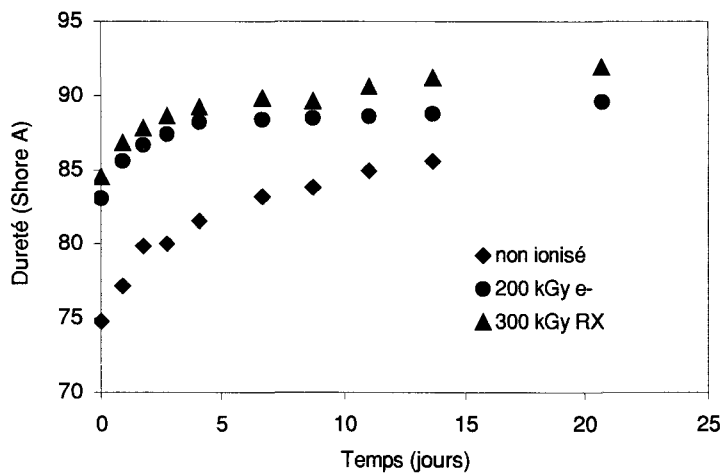
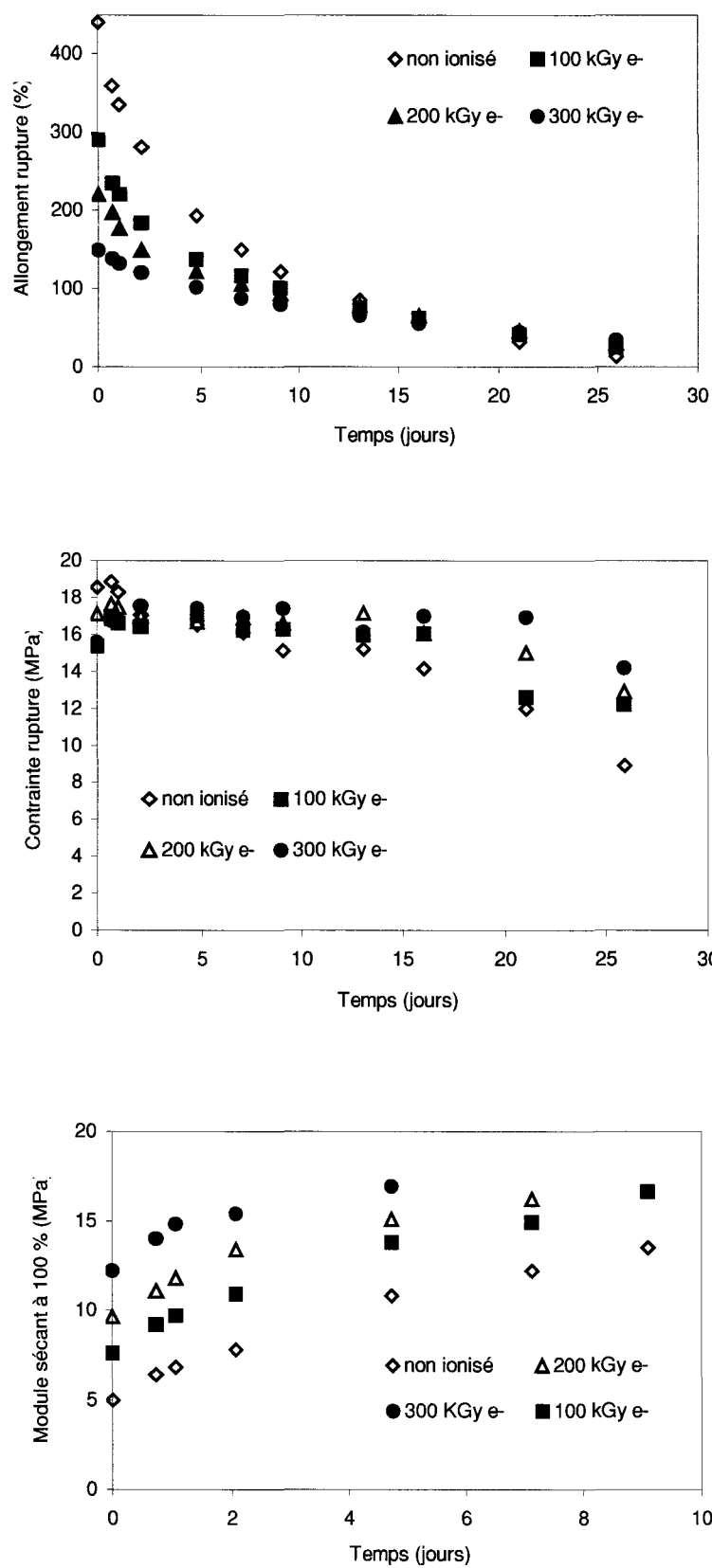


Figure 72 : Evolution de la dureté du NBR-I à 130 °C. Lot 1

L'amplitude des variations est d'autant plus élevée que le niveau initial de dureté est faible. Les modifications induites dans le réseau par le vieillissement thermique sont plus visibles dans le NBR-I non ionisé.

L'évolution des propriétés en traction pour des doses croissantes d'ionisation du NBR-I est représentée sur les graphiques des figures 73 à 75.



Figures 73, 74, 75 : Evolution des propriétés mécaniques en traction du NBR-I à 130 °C. Lot 2

L'évolution des propriétés mécaniques est importante puisque l'allongement à la rupture est inférieur à 100 %, quelle que soit la dose d'irradiation, après 25 jours à 130 °C. Ces analyses mécaniques apportent plusieurs informations :

bien que beaucoup plus faible au départ pour des doses croissantes d'ionisation, l'allongement à la rupture évolue moins vite pour le NBR-I irradié. Les courbes se rejoignent finalement pour 25 jours de vieillissement à 130 °C.

le module à 100 % de l'élastomère augmente au cours du vieillissement, ce qui traduit des réactions de réticulation majoritaires.

la contrainte à la rupture diminue plus pour l'élastomère non ionisé, les ruptures de chaînes bien que minoritaires sont plus nombreuses dans l'élastomère non ionisé. Elles pourraient être dues à des sites fragiles résultant de la synthèse ou de la vulcanisation thermique, « effacés » par l'ionisation.

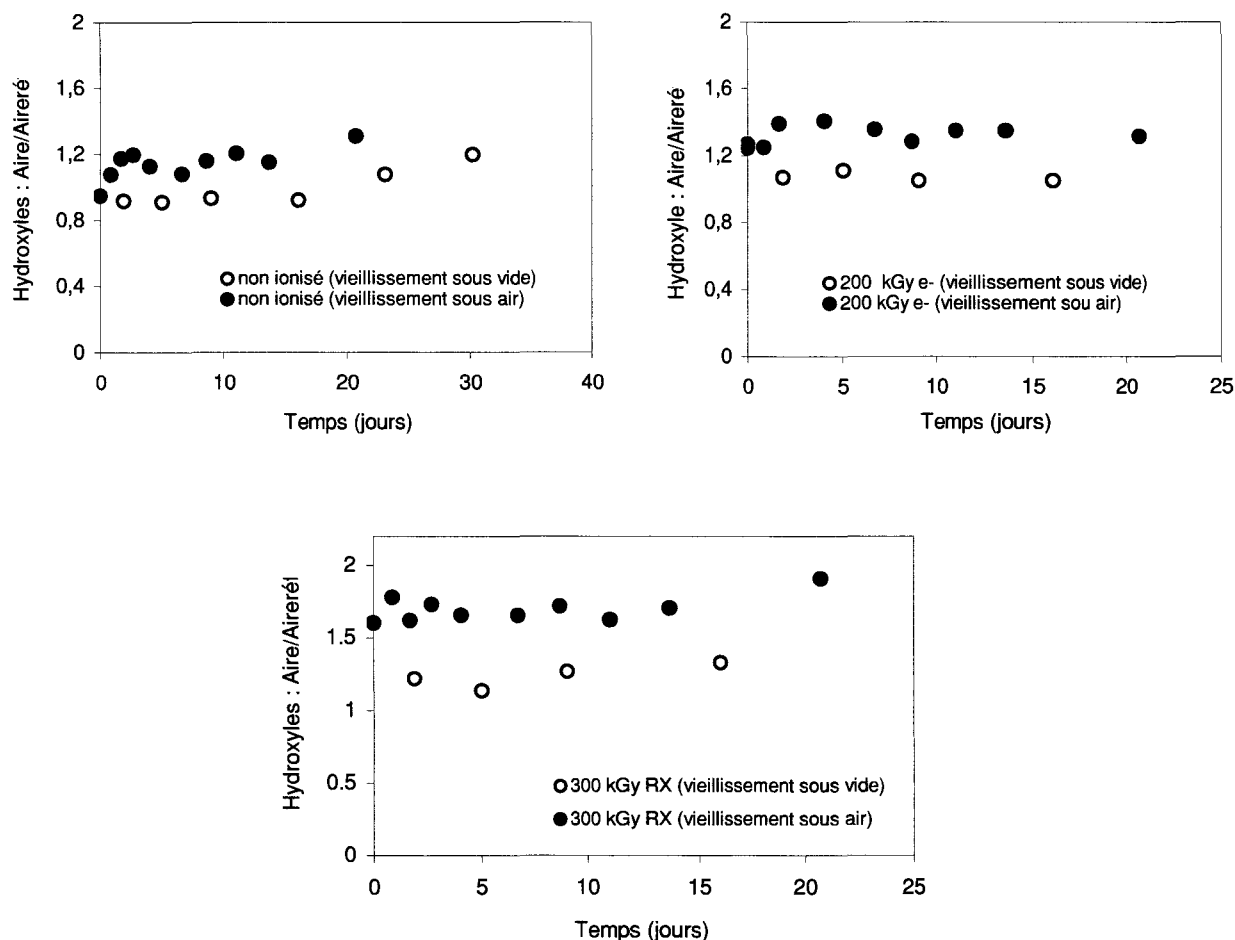
Afin d'évaluer l'influence de l'oxydation sur le vieillissement de l'élastomère et de séparer l'évolution des produits formés pendant l'ionisation des réactions de thermo-oxydation, nous avons effectué un vieillissement sous vide à la même température de 130 °C.

4.1.1.2. Vieillissement sous vide

Spectroscopie IRTF-ATR :

Le vieillissement est effectué dans une étuve reliée à une pompe à palette réduisant ainsi l'oxygène à l'état de trace dans l'enceinte. Le suivi en surface des modifications chimiques du caoutchouc devrait nous permettre d'évaluer la participation au processus de vieillissement des réactions induites thermiquement mais ne nécessitant pas la présence d'oxygène, et de suivre l'évolution des produits provenant de la radio-oxydation en surface des élastomères, chaque zone spectrale apportant des informations complémentaires.

Zone de vibration des hydroxyles : 3100 – 3600 cm^{-1}

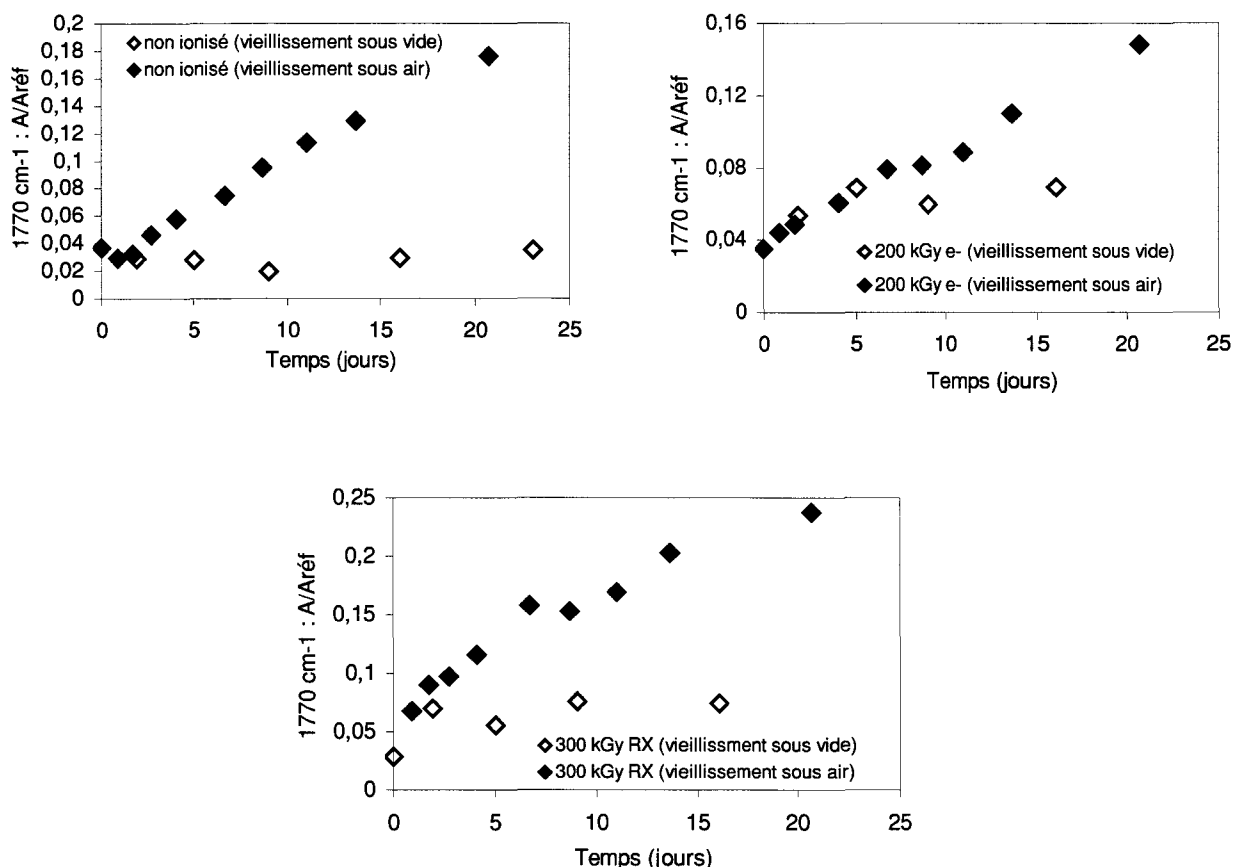


Figures 76, 77, 78 : Comparaison de l'évolution des hydroxyles à 130 °C sous air et sous vide. Lot 1.
Aire_{réf} : 2800-3150 cm^{-1} (CH)

La zone spectrale étudiée correspond à la vibration des fonctions hydroxyles qui peuvent appartenir à de plusieurs molécules différentes :

- les fonctions alcools du plastifiant,
- les hydroperoxydes formés pendant l'ionisation.
- les produits d'oxydation ultimes (alcools, acides..),

Ce massif ne varie quasiment pas pour le NBR-I non ionisé au cours du vieillissement thermique (pas hydroperoxyde formé, et donc pas de produit d'oxydation ultime). Par contre, il diminue au début du vieillissement thermique pour les élastomères ionisés. Cette diminution correspond vraisemblablement à la décomposition thermique des hydroperoxydes formés pendant l'ionisation.

Zone de vibration de carbonyles à 1770 cm^{-1} 

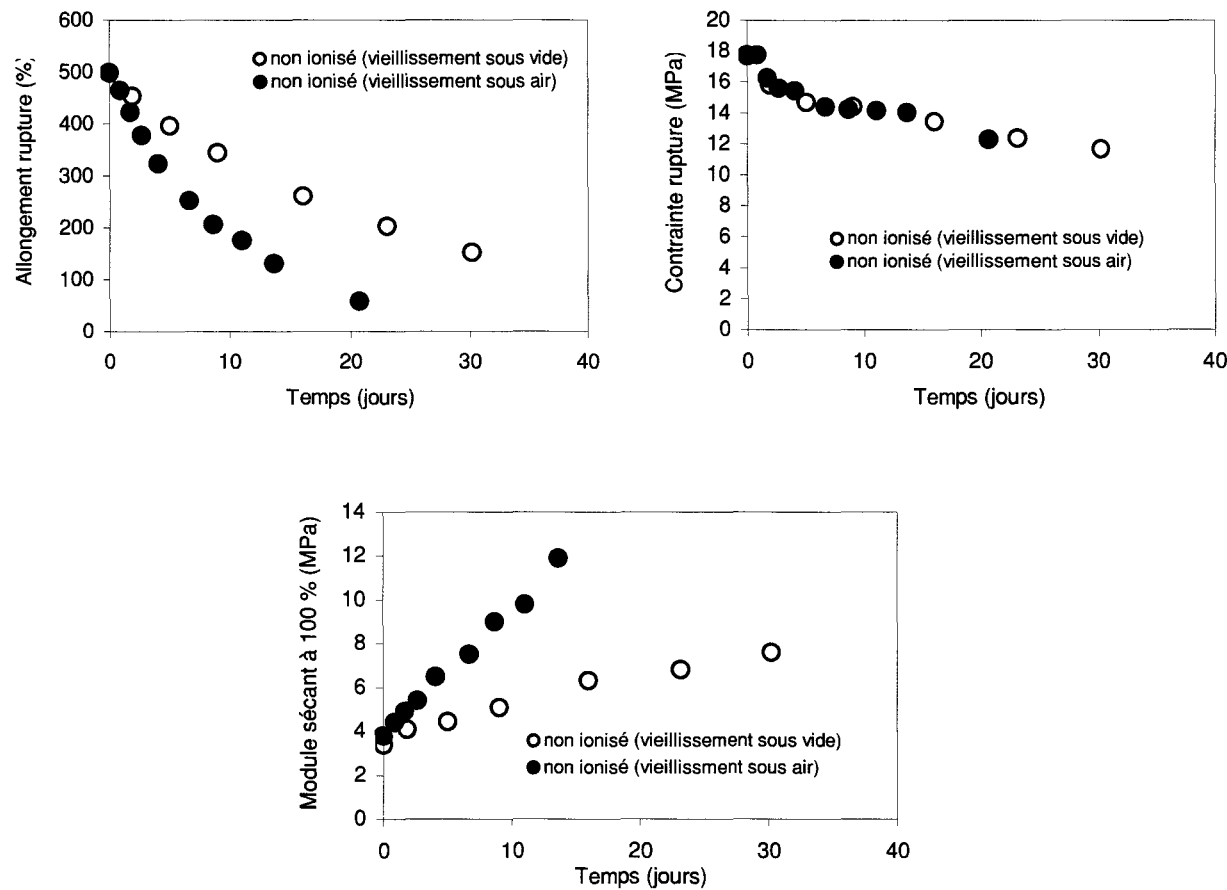
Figures 79, 80, 81 : Comparaison de l'évolution des carbonyles à 1770 cm^{-1} à 130 °C sous air et sous vide. Lot 1.
 $A_{\text{ref}} : 1420\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_2-$).

Nous avons déjà remarqué l'augmentation plus importante de la bande d'absorption à 1770 cm^{-1} pour les élastomères ionisés, au début du vieillissement thermo-oxydant. Nous retrouvons cette évolution au début du vieillissement thermique (Fig. 79 à 81). Cette observation conforte l'hypothèse qu'une partie des hydroperoxydes formés pendant l'ionisation évolue thermiquement vers la formation de carbonyles.

Le massif situé à $1450 - 1650\text{ cm}^{-1}$ évolue peu, quelle que soit la dose d'ionisation du NBR-I, au cours du vieillissement thermique. L'augmentation de ce massif en thermo-oxydation est donc principalement due à la formation de produits d'oxydation (carboxylates de zinc ou insaturations par exemple).

Propriétés mécaniques :

Nous avons dans un premier temps étudié l'influence de l'oxydation sur le vieillissement du NBR-I non ionisé.



Figures 82, 83, 84 : Comparaison de l'évolution des propriétés mécaniques à 130 °C sous air et sous vide. Lot 1

Les différents résultats tendent à montrer que les coupures de chaînes intervenant dans l'élastomère au cours du vieillissement seraient dues à des processus thermiques et non d'oxydation, puisque la contrainte à la rupture diminue autant sous vide que sous air. L'oxydation du polymère favorise les réactions de pontage en amplifiant le processus en chaîne. Par contre, le module à 100 % allongement augmente dans les deux cas, suggérant que les réactions de réticulation sont majoritaires, même pendant le vieillissement thermique, mais la compétition par les ruptures de chaînes est plus importante en absence d'oxygène.

Les essais réalisés sur les élastomères ionisés avec 200 kGy en électron et 300 kGy en RX montrent les mêmes tendances, nous avons donc présenté les résultats pour la dose de 200 kGy.

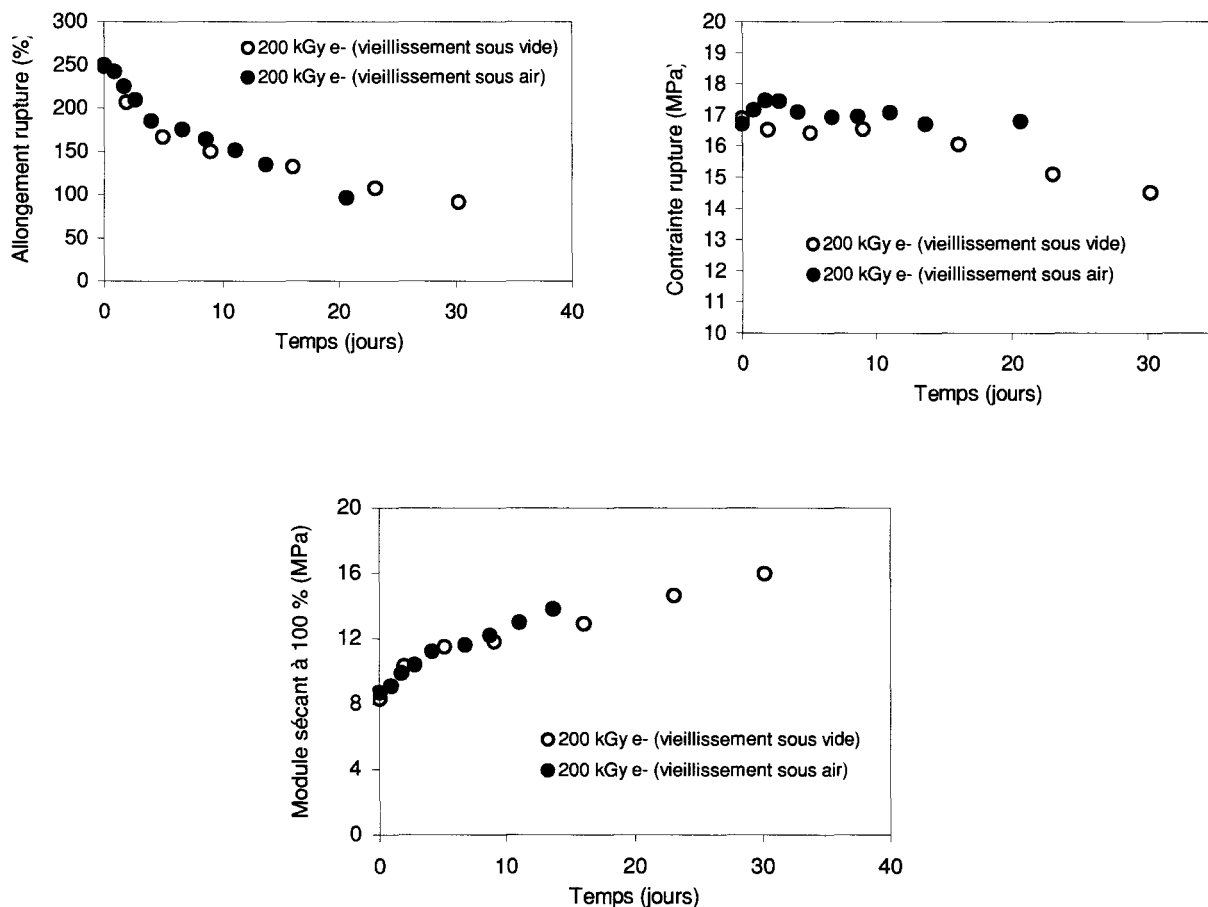


Figure 85, 86, 87 : Comparaison de l'évolution des propriétés mécaniques à 130 °C sous air et sous vide. Lot 1

En ce qui concerne l'allongement à la rupture et le module sécant à 100 % d'allongement, la différence de comportement mécanique des échantillons vieillis sous air et sous vide est beaucoup moins importante pour l'élastomère ayant reçu une dose de rayonnement de 200 kGy que pour celui non ionisé. En effet, les courbes d'allongement à la rupture et de module se superposent pendant les 10 premiers jours de vieillissement. L'ionisation provoque à l'intérieur du matériau la formation d'espèces instables (hydroperoxydes ou structures cycliques) qui vont évoluer et provoquer des réactions de réticulation (augmentation du module) et de scission de chaîne (légère diminution de la contrainte à la rupture) à l'intérieur du matériau. Pour des temps supérieurs à 10 jours, les réactions d'amorçage des processus en chaîne n'étant pas renouvelées, le vieillissement

redevient purement thermique, les réactions de réticulation diminuent alors et on observe alors une chute de la contrainte à la rupture.

Nous allons maintenant dans une dernière partie discuter les résultats dans leur ensemble.

4.1.1.3. Interprétation des résultats

L'évolution du matériau ionisé à long terme va être gouvernée par trois processus distincts :

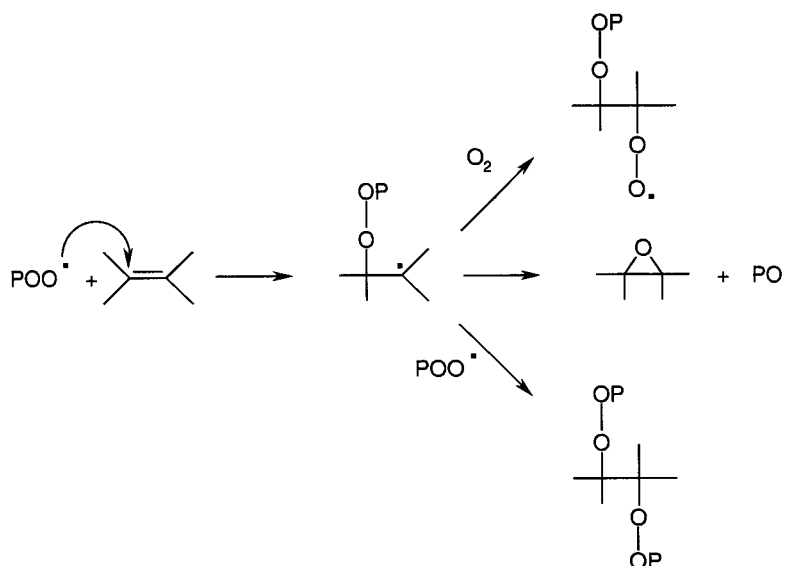
- les processus thermiques,

- les processus de thermo-oxydation,

- l'évolution des espèces créées lors de l'ionisation : beaucoup d'hydroperoxydes en surface, peu d'hydroperoxydes en profondeur mais des espèces instables tels que des structures cycliques, des insaturations ou des fonctions $-C=N-$.

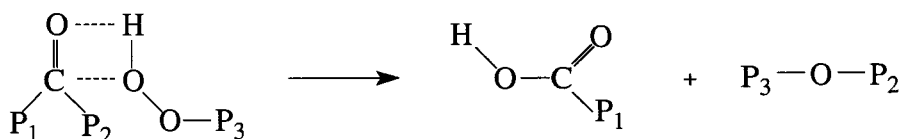
Les trois processus ont pu être mis en évidence par l'analyse des échantillons traités et vieillis dans des conditions bien définies. Ils conduisent à la formation majoritaire de ponts de réticulation :

- les réactions de pontage sont quasiment exclusives pour la thermo-oxydation, les radicaux peroxydes formés vont réagir avec les nombreuses doubles liaisons disponibles sur les unités butadiène. Ce comportement est connu pour la thermo-oxydation des élastomères de type NBR (80).



R 11

La formation de carboxylate de zinc semble être présente et résulterait de la réaction d'un hydroperoxyde avec une cétone.



R10

la compétition entre les pontages et les scissions de chaîne est plus importante pour les processus thermiques. Les pontages résultent probablement d'une post-vulcanisation alors que les scissions de chaîne touchent des espèces thermolabiles qui peuvent être des irrégularités structurales dans le polymère ou des ponts soufrés, peu stables s'ils sont constitués de plus de deux atomes de soufre. Pour les vieillissements effectués dans les conditions les plus sévères (130°C), les ponts peroxydes formés par la thermo-oxydation peuvent se décomposer thermiquement.

l'évolution des espèces formées lors de l'ionisation conduit aussi à des réactions de réticulation majoritaires, tout du moins au cœur du matériau.

~ la décomposition des hydroperoxydes créés en surface a pu être mise en évidence et conduit à la formation de carbonyles.

~ à l'intérieur du matériau, peu d'hydroperoxydes sont formés, mais des espèces instables telles que des structures cycliques, des insaturations ou des fonctions $-C=N-$ ou encore $-C=N-H$ sont susceptibles d'évoluer thermiquement.

Les différents processus vont avoir lieu au cours du vieillissement, mais il faut déterminer dans quelle mesure ces processus vont gouverner le comportement mécanique à long terme des matériaux. Nous avons représenté sur la figure 88 l'enveloppe de rupture obtenue, pour différentes températures :

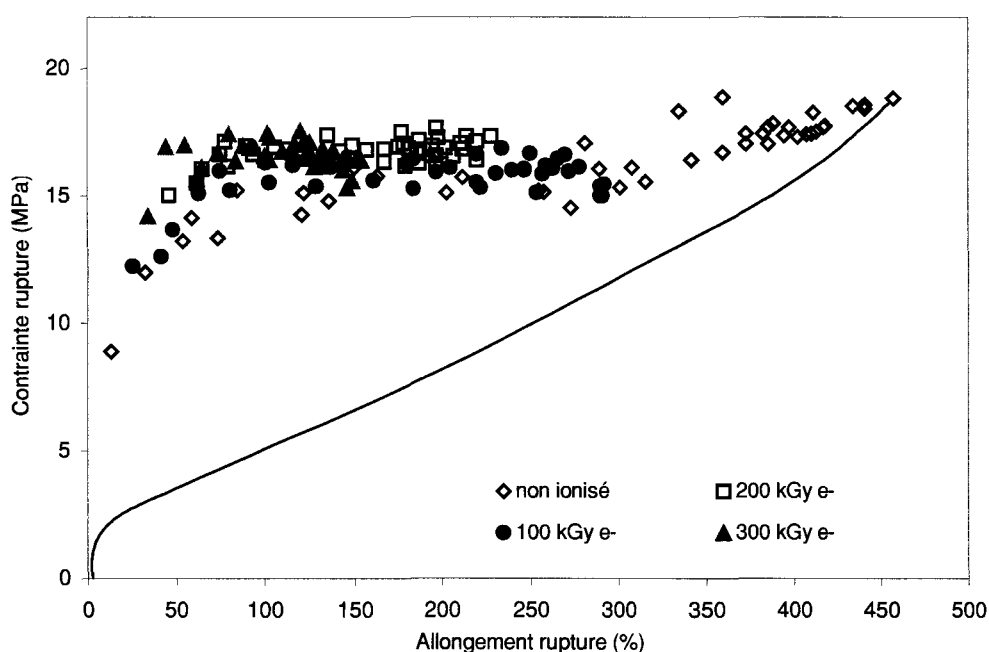


Figure 88 : Enveloppe de rupture pour la NBR-I à différentes températures de vieillissement : 130, 110, 99, 70 et 55 °C. Lot 2

On obtient une enveloppe de rupture unique pour chaque dose d'ionisation et quelle que soit la température. Celles-ci sont largement au-dessus des courbes de traction initiales, ce qui signifie que les réticulations sont majoritaires au cours du vieillissement.

Plus la dose augmente, plus les enveloppes de rupture se décalent légèrement vers les contraintes élevées. Ce léger décalage correspond à la contribution de pontages supplémentaires initiaux, mais aussi produits au cours du vieillissement, suite à l'évolution des produits d'ionisation. Néanmoins, les enveloppes sont très proches et il est raisonnable de

penser que les deux processus les plus importants qui gouvernent l'évolution des propriétés mécaniques du caoutchouc nitrile sont :

l'ionisation initiale de l'élastomère qui provoque un fort raidissement,
les réactions d'oxydation qui réticulent le réseau caoutchoutique et sont peu dépendantes des propriétés initiales de l'élastomère. Quel que soit le traitement ionisant appliqué au matériau, celui-ci tend vers un faible allongement, les différences entre les propriétés initiales des réseaux diminuent à mesure que celui-ci se densifie.

Nous avons appliqué la même démarche pour étudier le vieillissement thermique du deuxième élastomère industriel.

4.1.2. Terpolymère EPDM industriel : EPDM-I

De la même manière, nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus pour le vieillissement thermo-oxydant avant d'étudier le vieillissement thermique sous vide. Nous analyserons les résultats dans une dernière partie.

4.1.2.1. Vieillissement thermo-oxydant

L'évolution de la masse des échantillons ionisés sous faisceau d'électrons ou rayons X peut être comparée à celle d'un échantillon non traité, vieilli dans les mêmes conditions à 130 °C (Fig. 89) et à 70 °C (Fig. 90).

Suivis gravimétriques :

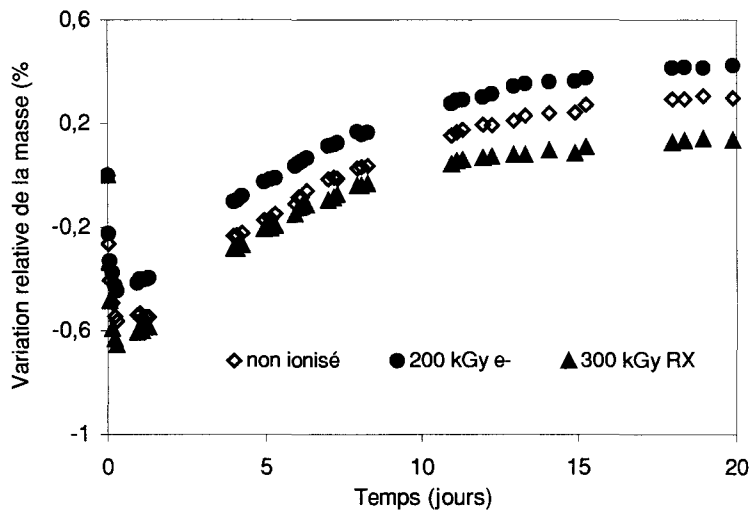


Figure 89 : Variation de la masse de l'EPDM-I au cours du vieillissement thermo-oxydant à 130 °C. Lot 1

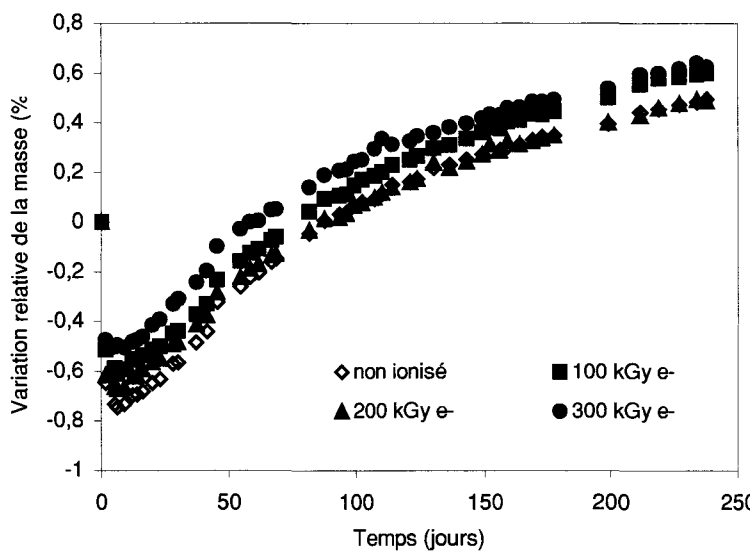


Figure 90 : Variation de la masse de l'EPDM-I au cours du vieillissement thermo-oxydant à 70 °C. Lot 2

La chute initiale de la masse de l'élastomère correspond à l'évaporation de la partie volatile des plastifiants. La différence de perte de masse pour les caoutchoucs ionisés est trop faible pour être interprétée. La masse des élastomères augmente ensuite traduisant la participation de l'oxygène au cours des réactions d'oxydation. La vitesse d'oxydation, rapide au départ, tend à diminuer au cours du vieillissement.

Extraction par un solvant :

La graphique de la figure 91 montre l'évolution du pourcentage de matière extractible au cours du vieillissement à 130°C.

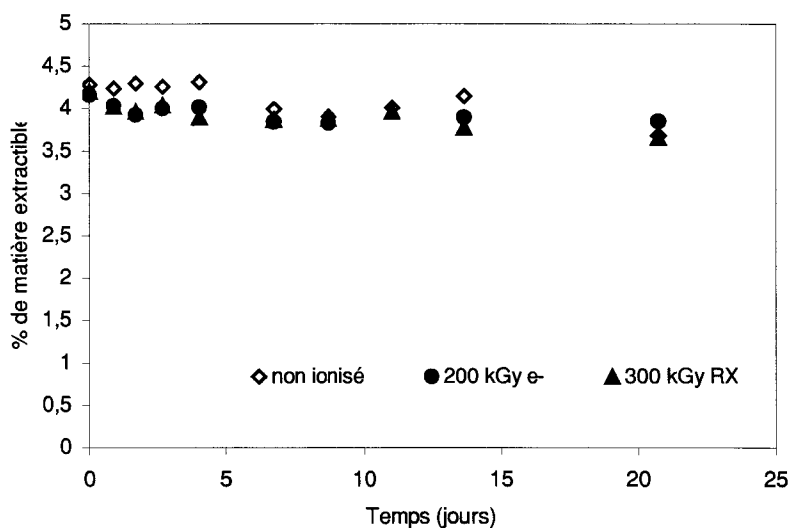


Figure 91 : Evolution du pourcentage de matière extractible de l'EPDM-I à 130°C. Lot 1

Bien que les variations de masse observées soient faibles, le pourcentage de matière extractible semble diminuer légèrement au cours du temps.

Spectroscopie IRTF-ATR :

Comme pour le NBR-I, la spectroscopie IRTF-ATR (Fig. 92) nous a semblé une méthode intéressante pour suivre les changements structuraux dans l'élastomère chargé.

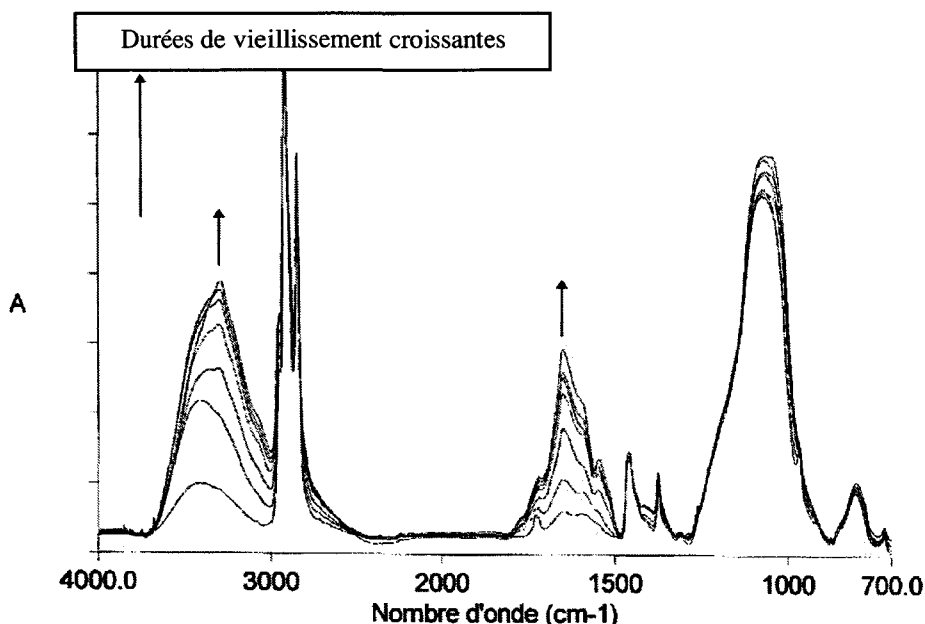


Figure 92 : Evolution du spectre IRTF-ATR pour l'EPDM-I non ionisé à 130°C. Lot 2

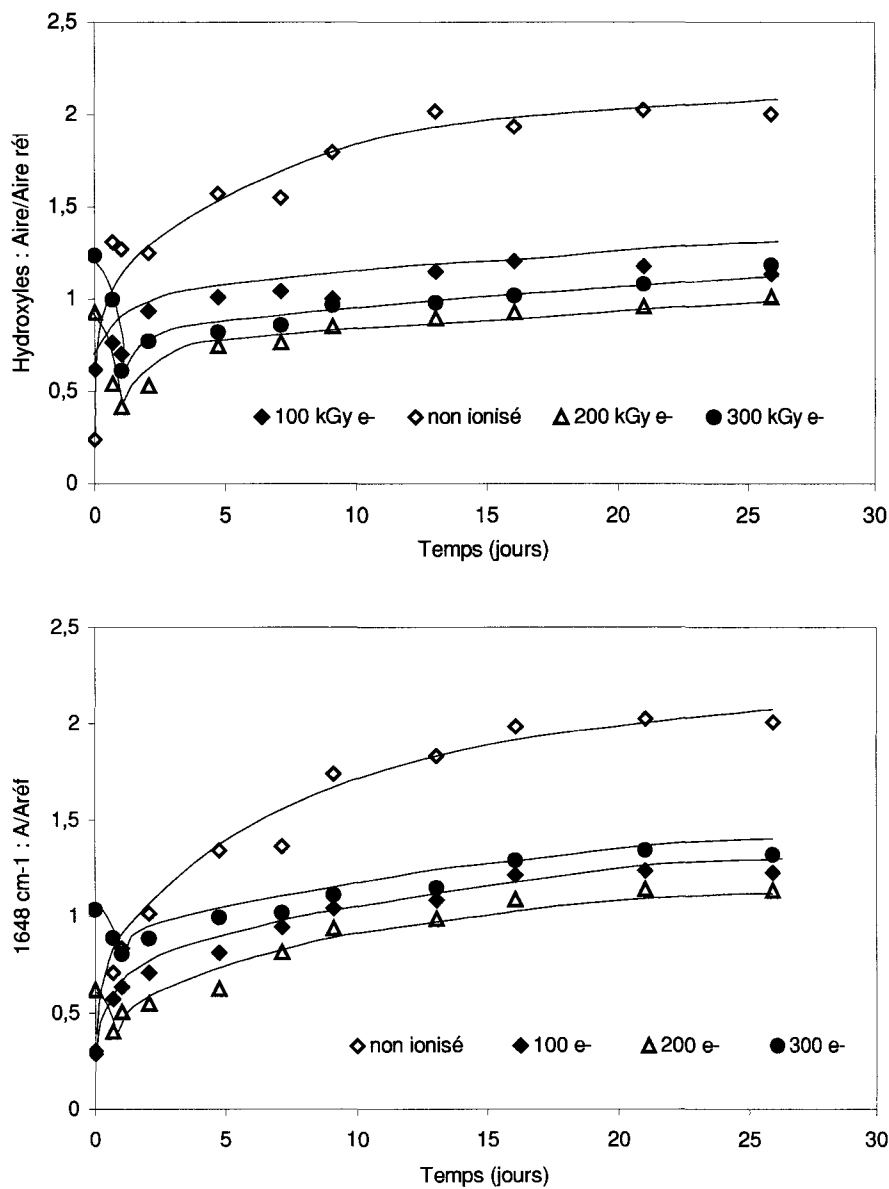
Les modifications du spectre sont importantes au cours de la thermo-oxydation confirmant ainsi les suivis gravimétriques qui montraient un niveau d'oxydation élevé. Les principaux changements interviennent dans les zones spectrales suivantes :

3100 – 3600 cm^{-1} : une augmentation du massif des hydroxyles est attribuée à la formation d'hydroperoxydes ou de produits d'oxydation (alcools, acides...).

1500 – 1800 cm^{-1} : l'augmentation importante de ce massif traduit la formation des produits d'oxydation. Ce massif présente deux bandes plus intenses à 1660 et 1550 cm^{-1} que l'on peut attribuer notamment à la formation de carbonyles insaturés et aux ions carboxylate (on retrouve par ailleurs la formation d'un autre pic caractéristique des fonctions carboxylate à 1420 cm^{-1}).

l'épaule à 970 cm^{-1} qui diminue au cours du vieillissement est caractéristique de la consommation des doubles liaisons pendantes des unités 1,4-hexadiène.

Les mêmes modifications du spectre IR sont obtenues pour les élastomères ionisés. Nous avons tracé les cinétiques d'évolution de ces produits sur les graphiques des Fig. 93 et 94.



Figures 93, 94 : Evolution des produits d'oxydation dans l'EPDM-I à 130°C. Lot 2. $A_{réf} : 1420 \text{ cm}^{-1} (-CH_2-)$.
 $Aire_{réf} : 2800-3150 \text{ cm}^{-1} (CH)$

Les graphiques 93 et 94 présentent les particularités suivantes :

l'évolution du spectre IR est différente pour l'EPDM-I non ionisé, la quantité de produits d'oxydation formés est plus importante. Nous avons déjà observé ce comportement sur le terpolymère modèle et nous l'avions attribué à la présence au départ de doubles liaisons pendantes plus nombreuses.

l'évolution des produits pour l'EPDM-I suit une allure qui se ralentit au cours de l'oxydation comme nous l'avons constaté sur les suivis gravimétriques,

le massif des hydroxyles diminue au début du vieillissement pour l'EPDM irradié à partir de 200 kGy. Ceci correspond probablement à la décomposition des hydroperoxydes formés pendant l'ionisation. La bande située à 1648 cm^{-1} suit le même comportement, la diminution pour des doses supérieures ou égales à 200 kGy montre le réarrangement par activation thermique ou par oxydation de produits formés pendant le traitement ionisant (produits d'oxydation ou défauts structuraux : doubles liaisons conjuguées, cycles ...).

Propriétés mécaniques :

L'évolution de la dureté de l'élastomère est représentée sur le graphe de la figure 95.

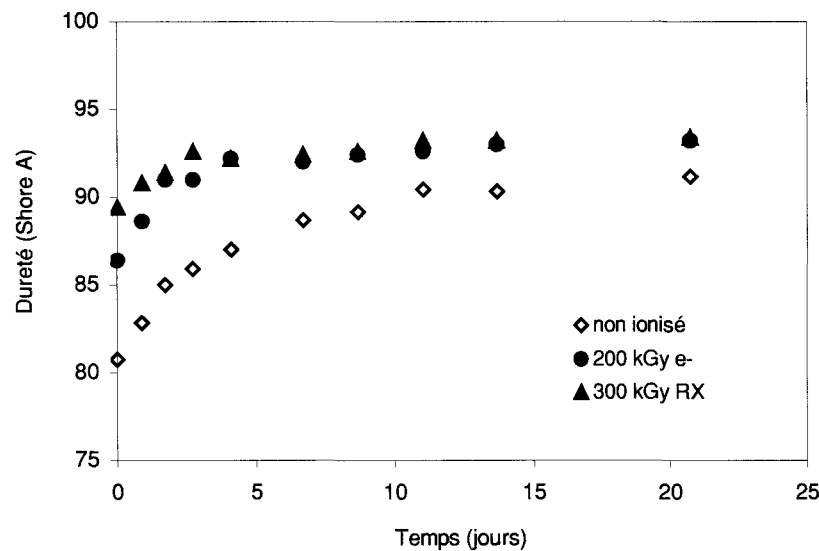


Figure 95 : Evolution de la dureté de l'EPDM-I à 130 °C. Lot 1

La dureté des caoutchoucs évolue rapidement au départ et se stabilise ensuite au bout d'un dizaine de jours. Nous avons regardé ensuite si les propriétés de l'élastomère en traction suivent les mêmes tendances.

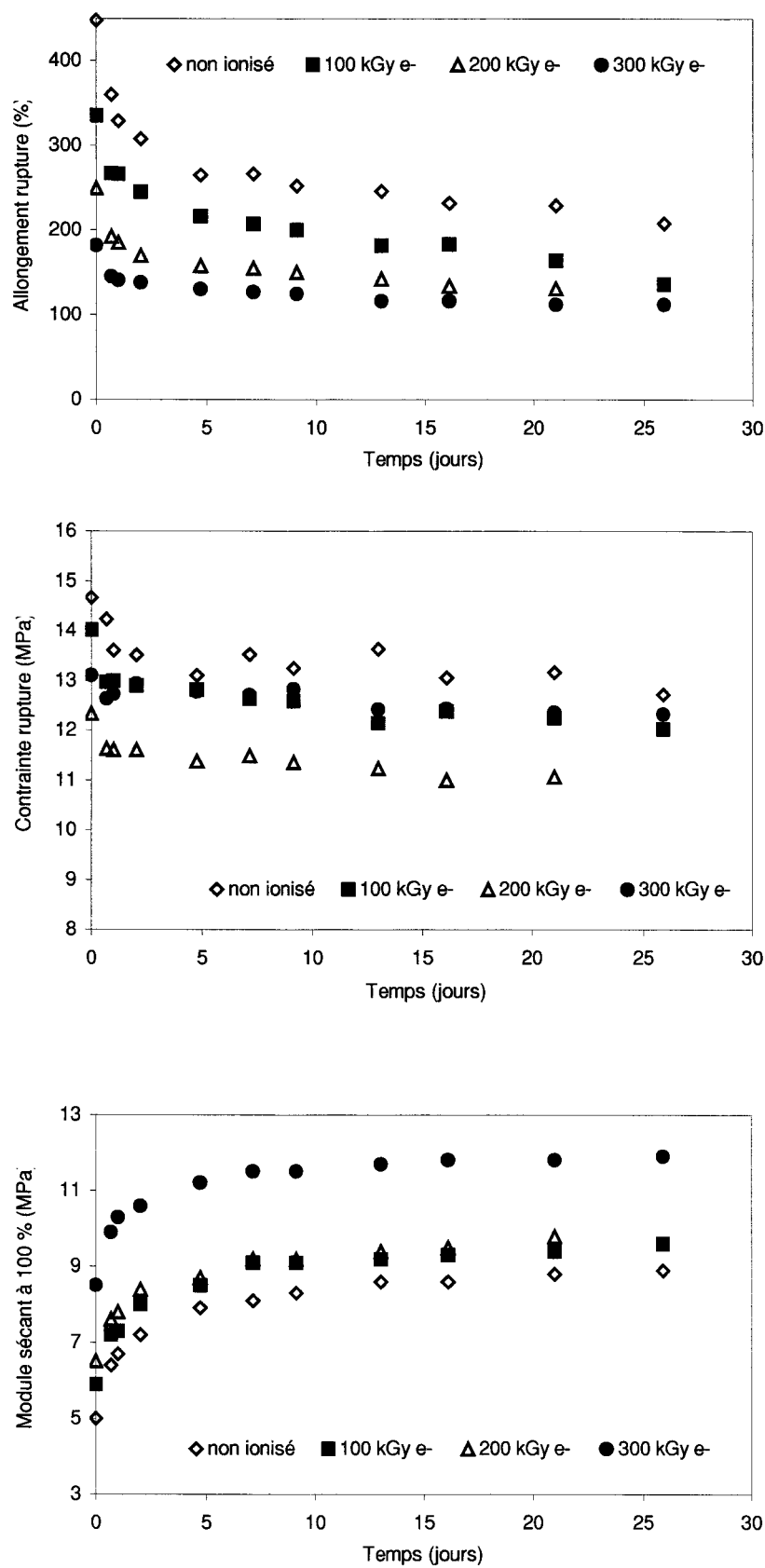


Figure 96, 97, 98 : Evolution des propriétés mécaniques en traction de l'EPDM-I à 130°C sous air. Lot 2

L'évolution des propriétés mécaniques pour ce caoutchouc est très différente de celle que nous avons observée pour le NBR-I pour lequel toutes les courbes se rejoignaient finalement au bout de 20 jours à 130 °C. Pour l'EPDM-I, l'évolution des courbes pour les différentes doses de rayonnement semble avoir la même allure mais l'écart initial est approximativement conservé. Quelques particularités peuvent être soulignées :

comme pour les autres analyses, les propriétés mécaniques varient beaucoup au début du vieillissement puis se stabilisent. Nous n'avons pas continué le vieillissement jusqu'à la dégradation complète du matériau qui se traduirait probablement par la chute brutale des propriétés mécaniques (62).

la contrainte à la rupture diminue durant les premiers jours, mais le module augmente, il y a donc une compétition entre les ruptures de chaînes et les réactions de réticulation,

l'élastomère ionisé avec une dose de 300 kGy en électrons présente un comportement particulier notamment au niveau de la contrainte à la rupture. Initialement la contrainte à la rupture diminue jusqu'à 200 kGy puis augmente pour la dose de 300 kGy. De plus, au cours du vieillissement, la contrainte à la rupture pour la dose de 300 kGy diminue moins fortement que les autres doses.

Dans le paragraphe suivant, nous présenterons les résultats pour le vieillissement effectué à la même température mais sous vide, la contribution des réactions de thermo-oxydation est ainsi éliminée.

4.1.2.2. Vieillissement sous vide

Observations visuelles :

300 kGy en RX



Figure 99 : Sans vieillissement



Figure 100 : Vieillissement 30 jours à 130°C sous vide



Figure 101 : Vieillissement 30 jours à 130°C sous air

Non ionisé



Figure 102 : Sans vieillissement

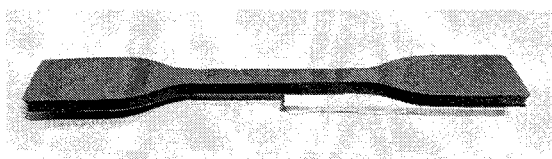


Figure 103 : Vieillissement 30 jours à 130°C sous vide

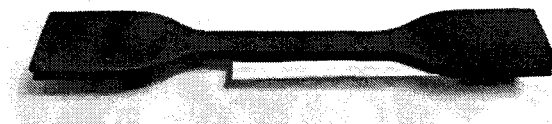


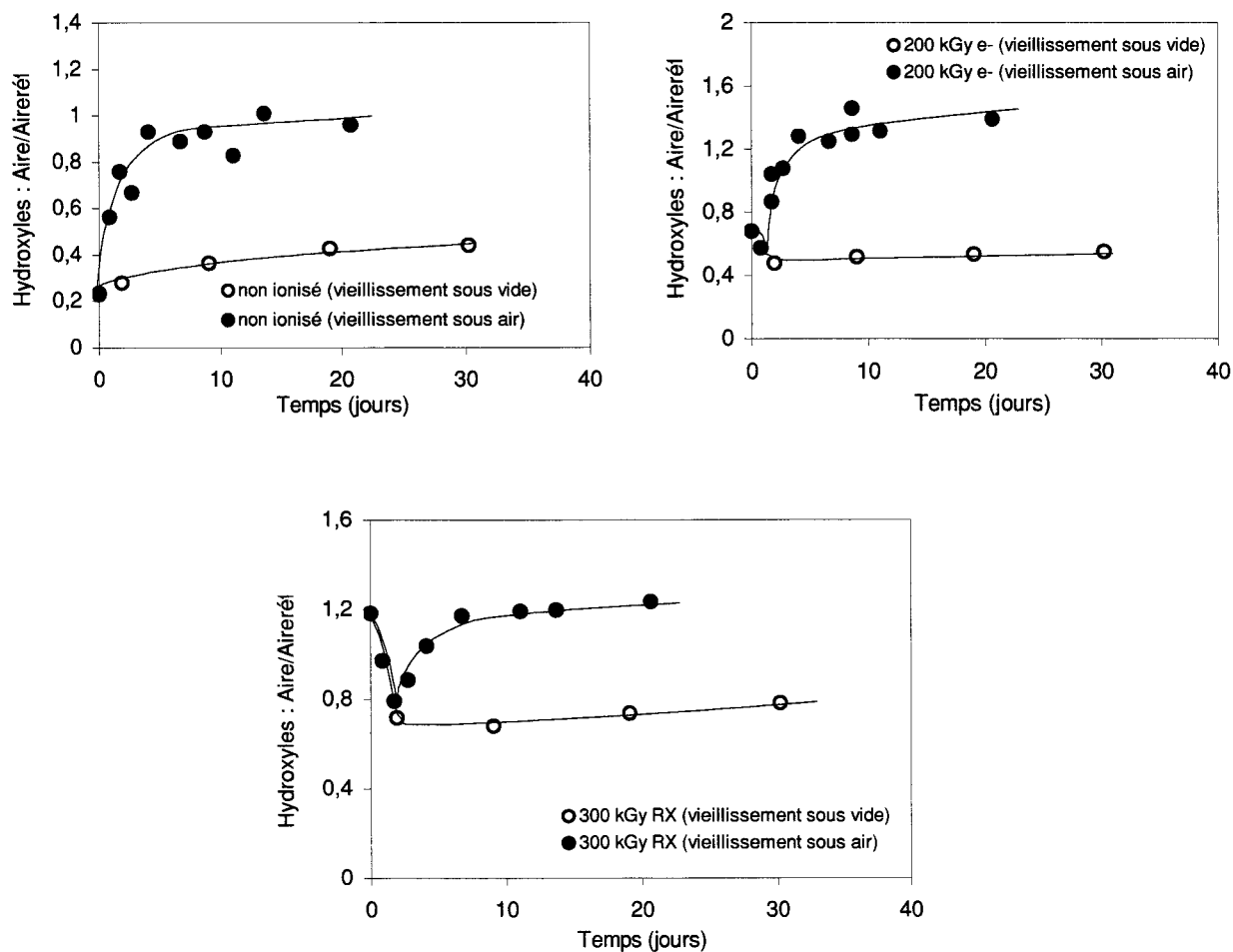
Figure 104 : Vieillissement 30 jours à 130°C sous air

Les photos présentées montrent clairement le jaunissement induit par les réactions d'oxydation sous air. De plus, un jaunissement apparaît seulement en surface pour le vieillissement sous vide de l'éprouvette ionisée avec 300 kGy en RX. Celui-ci correspond probablement à l'évolution des produits d'oxydation (majoritairement des hydroperoxydes) créés lors de l'ionisation de l'élastomère. Cette image met clairement en évidence le caractère non homogène de l'oxydation radiochimique, dû à la diffusion trop lente de l'oxygène par rapport à la vitesse de consommation pendant l'irradiation.

Spectroscopie IRTF-ATR :

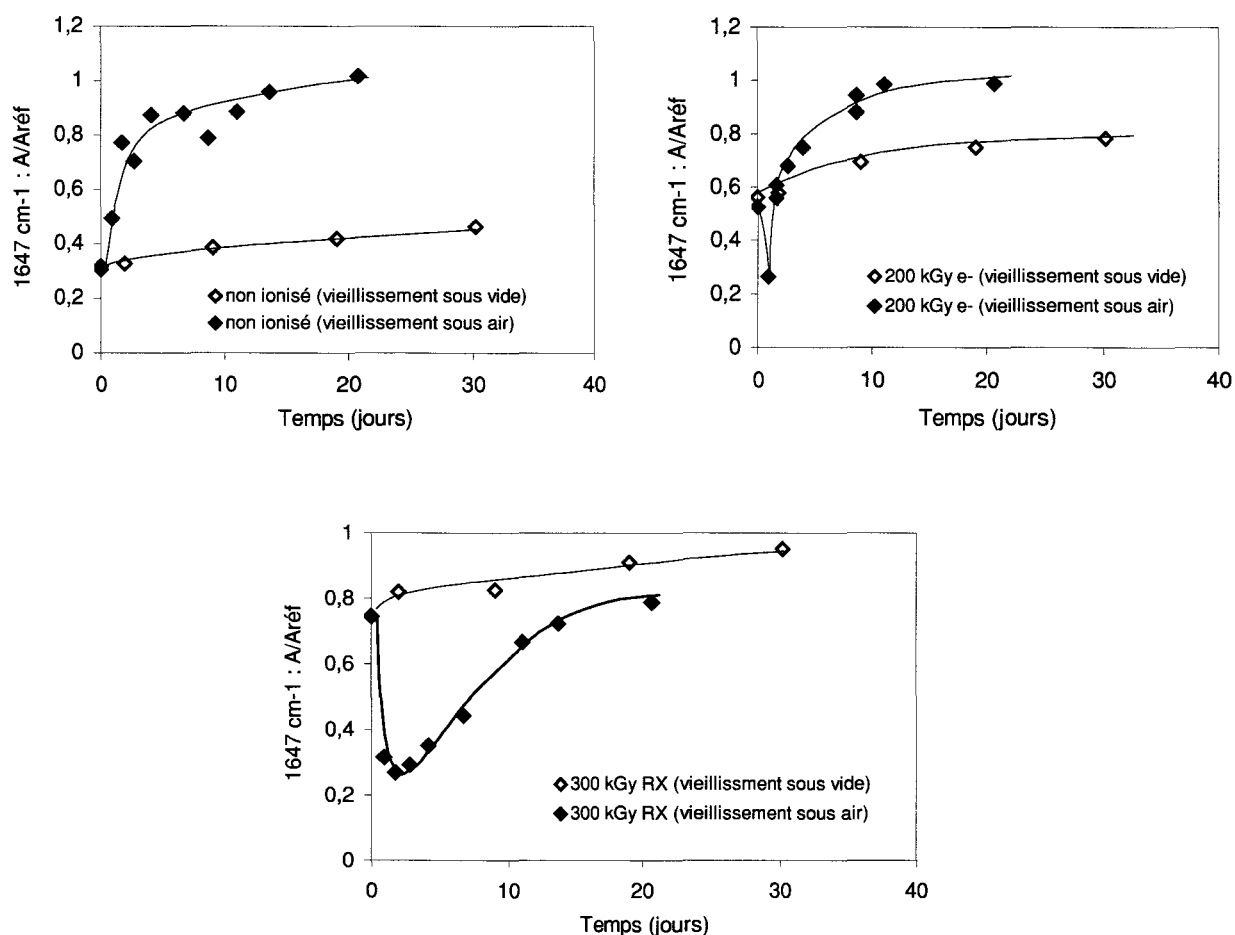
Les modifications chimiques pendant le vieillissement thermique ont été étudiées par spectroscopie IRTF-ATR en surface du caoutchouc. Nous nous sommes intéressés en particulier à l'évolution des spectres dans la zone correspondant aux hydroxyles (Fig. 105 à 107) et aux carbonyles (Fig. 108 à 110)

Zone de vibration des hydroxyles : 3100 – 3600 cm⁻¹



Figures 105, 106, 107 : Comparaison de l'évolution des hydroxyles à 130°C sous air et sous vide. Lot 1.
Aire_{réf} : 2800-3150 cm⁻¹ (CH)

Les tracés montrent très nettement la diminution du massif des hydroxyles pour les élastomères ionisés qui correspond à la décomposition des hydroperoxydes générés pendant l'ionisation.

Zone de vibration : 1650 cm^{-1} 

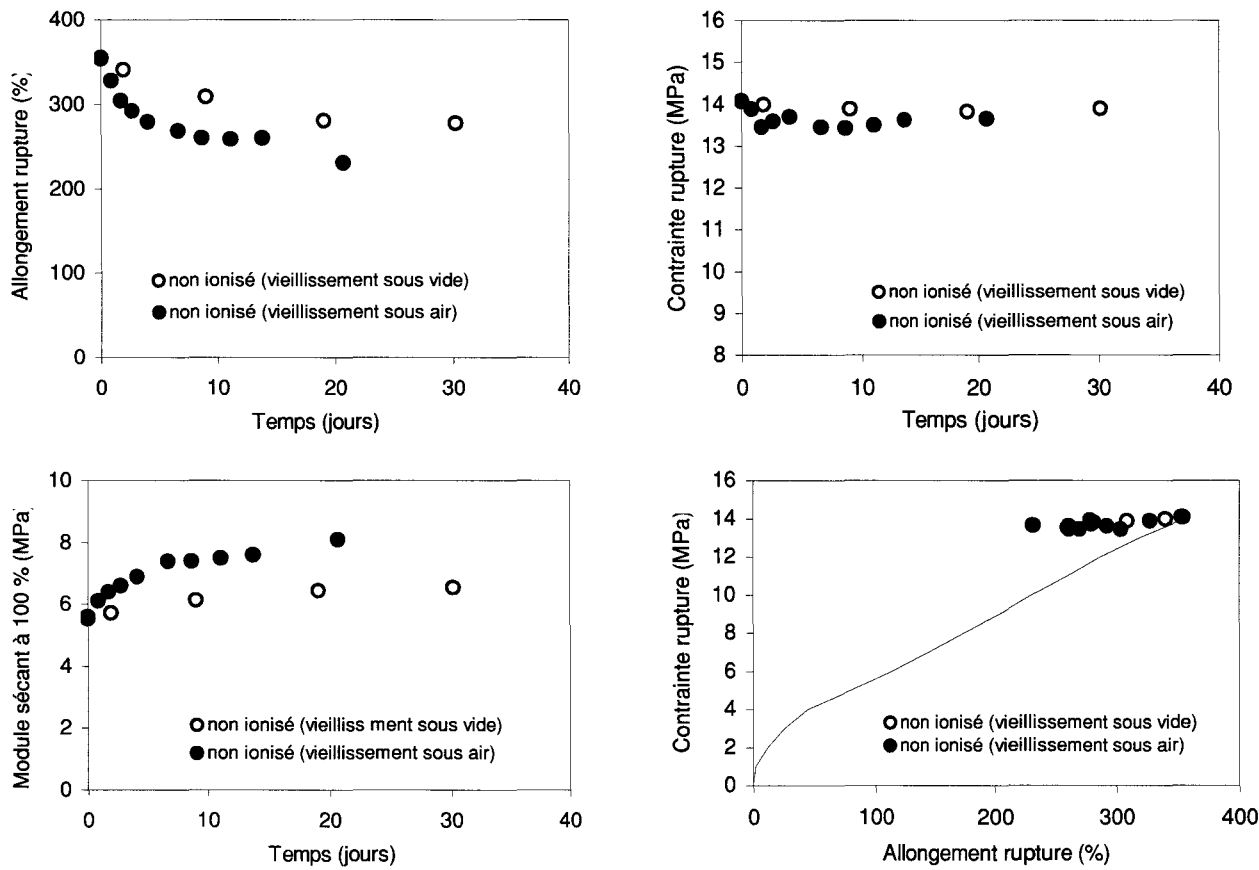
Figures 108, 109, 110 : Comparaison de l'évolution de la bande à 1647 cm^{-1} à 130°C sous air et sous vide. Lot 1.
 $A_{\text{réf}}$: 1420 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$).

La diminution initiale de la bande à 1647 cm^{-1} en vieillissement sous air pour les élastomères ionisés n'est pas observée sous vide. Les réactions responsables de cette diminution nécessitent donc la présence d'oxygène. Elle peuvent correspondre à l'oxydation d'espèces instables contenant des hydrogènes labiles formant facilement des radicaux (hydrogène de cycles tendus, hydrogène en position α de doubles liaisons...) ou l'évolution de produits d'oxydation.

Le suivi de la bande apparaissant à 1770 cm^{-1} (carbonyles saturés) ne montre pas de différence avec la dose d'ionisation et correspond seulement à la formation de produits d'oxydation au cours du vieillissement sous air.

Propriétés mécaniques :

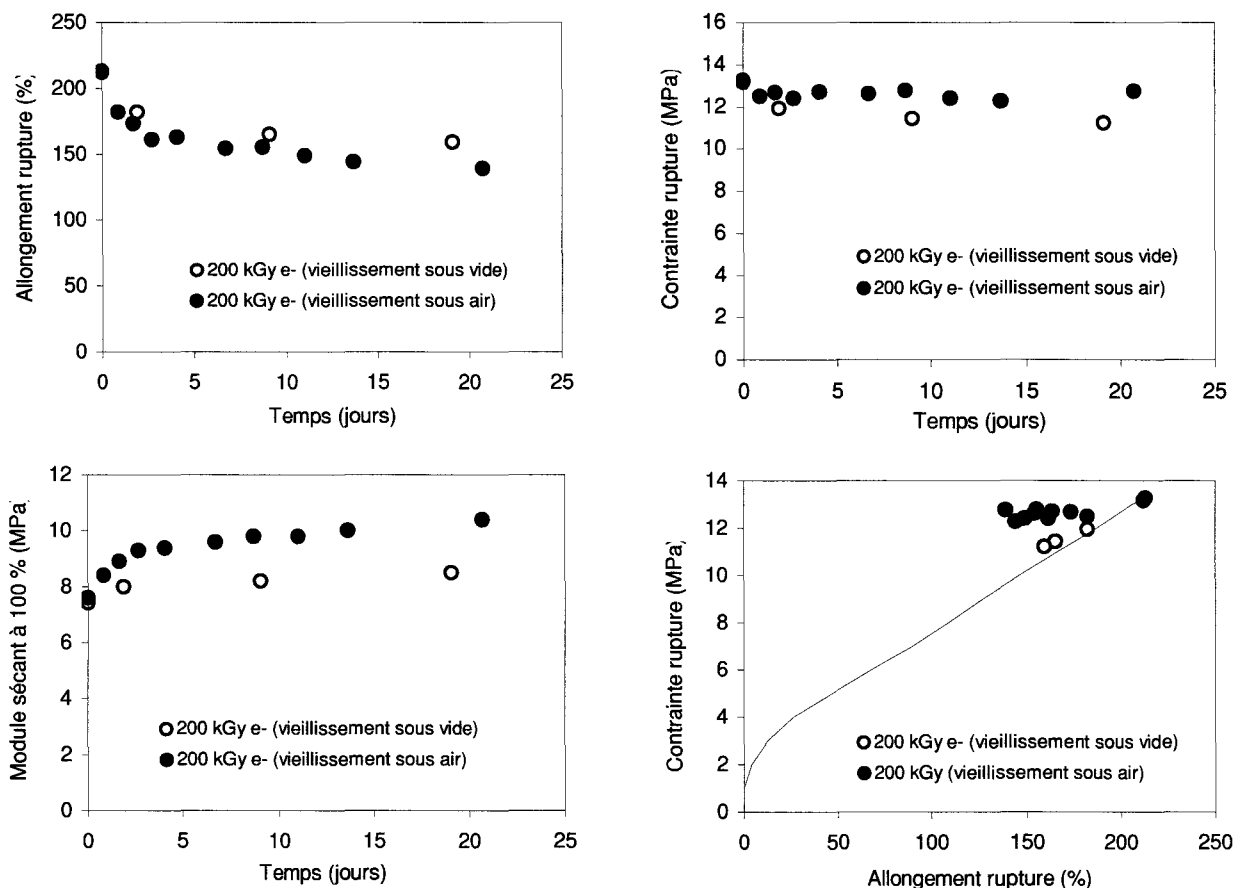
Nous avons dans un premier temps étudié l'influence de l'oxydation sur le vieillissement de l'EPDM-I non ionisé.



Figures 111, 112, 113, 114 : Comparaison de l'évolution des propriétés mécaniques à 130 °C sous air et sous vide. Lot 1

Hormis la rigidification (ϵ_r diminue de 360 % à 280 %), les propriétés mécaniques de l'EPDM-I évoluent peu pendant le vieillissement thermique (Fig. 111 à 114). La contrainte à la rupture ne diminue pas alors que le module augmente légèrement, le traitement thermique semble donc provoquer essentiellement des processus de post-vulcanisation. Le tracé des enveloppes de rupture montre que les réactions de pontage sont majoritaires même au cours de la thermo-oxydation.

Les essais réalisés sur les élastomères ionisés avec 200 kGy en électrons et 300 kGy en RX montrent les mêmes tendances, seuls les essais concernant la dose de 200 kGy en électrons sont présentés ci-dessous.



Figures 115, 116, 117, 118 : Comparaison de l'évolution des propriétés mécaniques à 130 °C sous air et sous vide. Lot 1

L'évolution sous vide de l'élastomère ionisé est différente de celle de l'échantillon non ionisé, l'évolution des propriétés mécaniques est plus marquée. La contrainte à la rupture diminue légèrement plus sous vide que sous air, ce qui n'était pas le cas pour l'EPDM-I non ionisé, l'évolution des produits formés pendant l'ionisation (hydroperoxydes ou instabilités structurales) semble provoquer des ruptures de chaînes importantes dans le matériau. Ces réactions de coupures de chaînes sont nombreuses puisque l'enveloppe à la rupture pour le vieillissement sous vide suit quasiment la courbe de traction initiale du caoutchouc. Celle-ci est néanmoins légèrement au-dessus de l'enveloppe de rupture puisque que l'on peut supposer

que les processus de post-vulcanisation ont quand même lieu et tendent à réticuler le matériau.

Nous allons maintenant dans une dernière partie discuter les résultats dans leur ensemble.

4.1.2.3. Interprétation des résultats : Elastomère industriel EPDM-I

Comme dans le cas du caoutchouc nitrile industriel, trois processus distincts vont gouverner l'évolution du matériau à long terme :

- les processus thermiques,
- les processus de thermo-oxydation,
- l'évolution des espèces créées lors de l'ionisation,

Les trois processus ont pu être observés et ont des conséquences différentes sur les propriétés mécaniques :

le traitement thermique provoque la post-vulcanisation du matériau et conduit à augmenter la densité de réticulation de l'élastomère,

la thermo-oxydation conduit à une compétition entre les scissions de chaînes et les réactions de pontage, bien que les deuxièmes soient majoritaires,

l'évolution des espèces formées pendant l'ionisation a été observée en surface de l'élastomère. Les hydroperoxydes formés pendant l'irradiation se décomposent par activation thermique. Le traitement ionisant est hétérogène en profondeur (diffusion trop lente de l'oxygène) et les hydroperoxydes sont initialement moins nombreux à l'intérieur de l'élastomère. Néanmoins, nous avons pu mettre en évidence la diminution d'une seconde bande d'absorption IR qui correspondrait à l'oxydation d'espèces instables créées lors de l'ionisation. Ces processus ont probablement lieu aussi en profondeur de l'échantillon et conduisent à des ruptures de chaînes importantes, comme l'ont montré les essais de vieillissement réalisés sous vide.

Les différentes enveloppes de rupture ont été tracées sur la figure 119 afin de déterminer quels sont les processus majoritaires qui gouvernent le vieillissement.

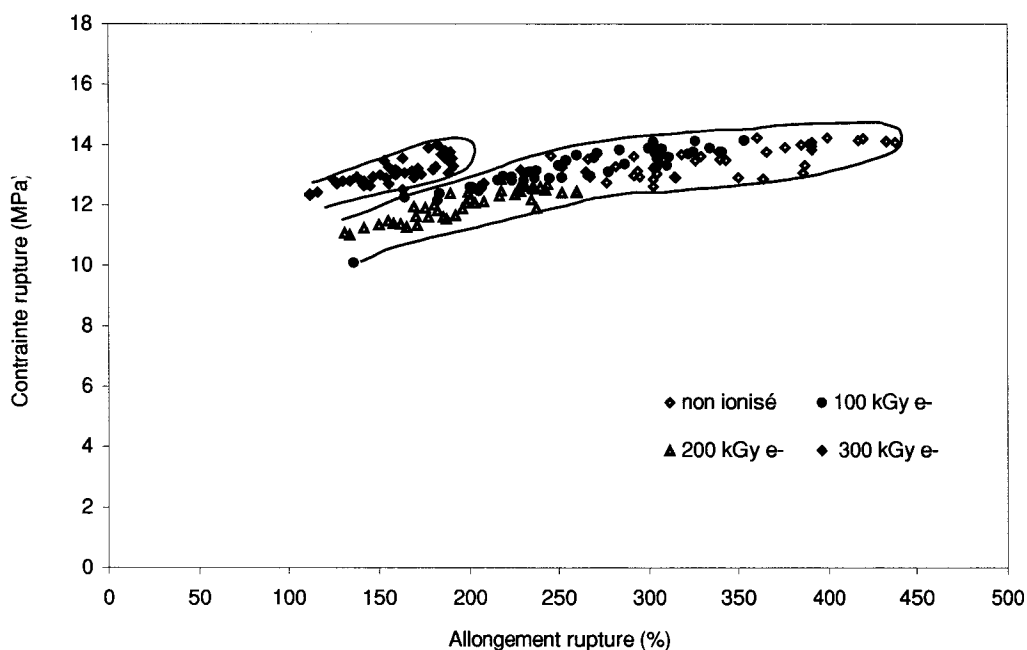


Figure 119 : Enveloppes de rupture pour l'EPDM-I soumis à des essais de traction uniaxiale après vieillissement à différentes températures : 55, 70, 90, 110 et 130 °C. Lot 2

Toutes les enveloppes de rupture sont largement au-dessus des courbes de traction initiales, les réactions de pontages sont donc majoritaires quelle que soit la dose de rayonnement initiale. Les scissions de chaînes induites par l'oxydation des espèces créées lors de l'ionisation ont peu d'influence sur le vieillissement puisque les enveloppes de rupture des élastomères ionisés ne présentent pas de contrainte à la rupture plus faible que l'élastomère non ionisé. Le processus qui gouverne en majorité l'évolution des propriétés mécaniques du terpolymère au cours du vieillissement découle des réactions d'oxydation thermiques. Les enveloppes de rupture de l'élastomère non ionisé et des doses de 100 et 200 kGy sont d'ailleurs confondues. Les échantillons ionisés avec une dose de 300 kGy montrent une enveloppe de rupture différente.

Afin de préciser le mécanisme d'oxydation de l'élastomère, nous avons regardé l'évolution en IRTF-ATR des doubles liaisons résiduelles du termonomère diénique. La bande d'absorption caractéristique est située à 967 cm^{-1} , cette bande d'absorption est située dans la même zone spectrale que la silice, nous avons donc mesuré la hauteur de l'épaule correspondant.

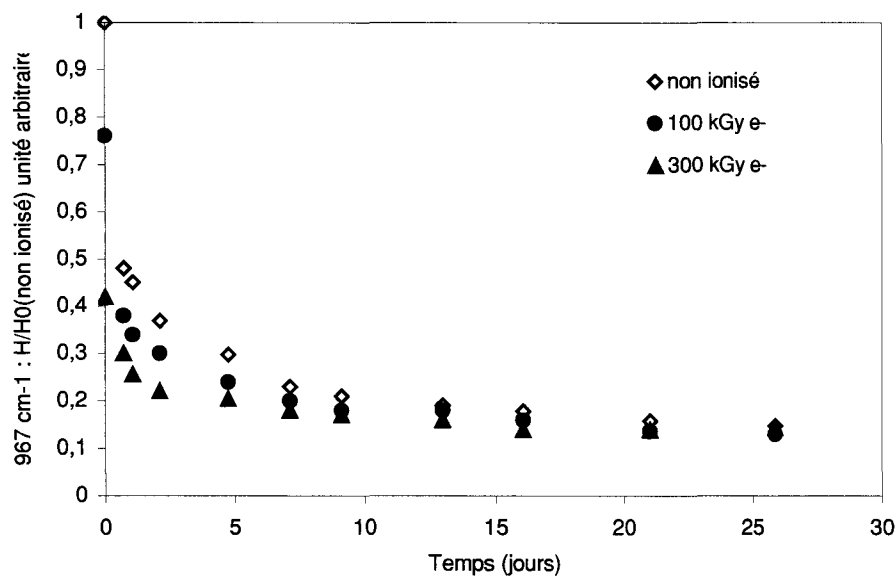


Figure 120 : Suivi par IRTF de l'évolution des doubles liaisons résiduelles dans l'EPDM-I à 130 °C sous air. Lot 2

L'ionisation se traduit par la consommation d'une partie des doubles liaisons résiduelles dans l'EPDM-I (Fig. 120), la partie restante disparaît très vite au cours de la thermo-oxydation. La disparition des insaturations coïncide avec l'évolution rapide des propriétés mécaniques au cours du vieillissement comme le montre la figure 121.

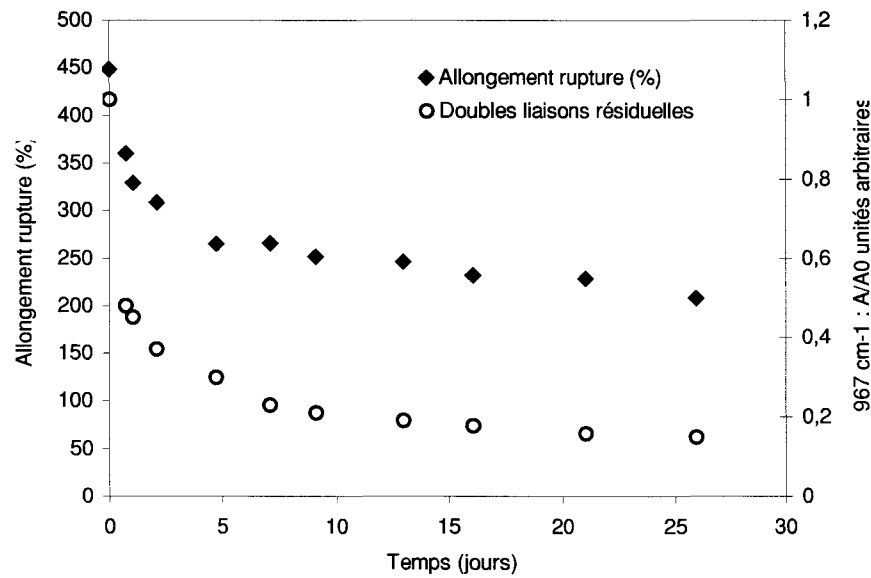


Figure 121 : Evolution de l'allongement à la rupture et des doubles liaisons résiduelles dans l'EPDM-I non ionisé à 130°C sous air. Lot 2

Dans l'intervalle de temps étudié, le vieillissement thermo-oxydant se traduit donc par l'oxydation des doubles liaisons résiduelles dans l'élastomère qui augmente la densité de réticulation. Les mêmes corrélations sont observées pour les caoutchoucs ionisés, ce qui renforce l'hypothèse que la thermo-oxydation est le processus majoritaire même dans ceux-ci.

Il existe des raisons bien connues à l'oxydabilité élevée de ce motif, en particulier le fait que l'hydrogène en position allylique est très facilement arrachable.

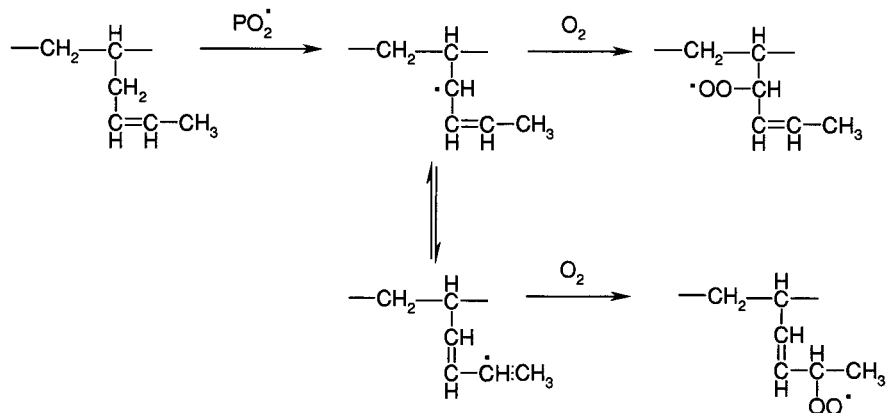


Figure 122 : Schéma d'oxydation du motif 1,4-hexadiène

Ces radicaux peuvent ensuite évoluer suivant plusieurs processus schématisés dans la figure 123. Les radicaux peuvent notamment s'additionner sur les doubles liaisons résiduelles et expliquer ainsi leur disparition.

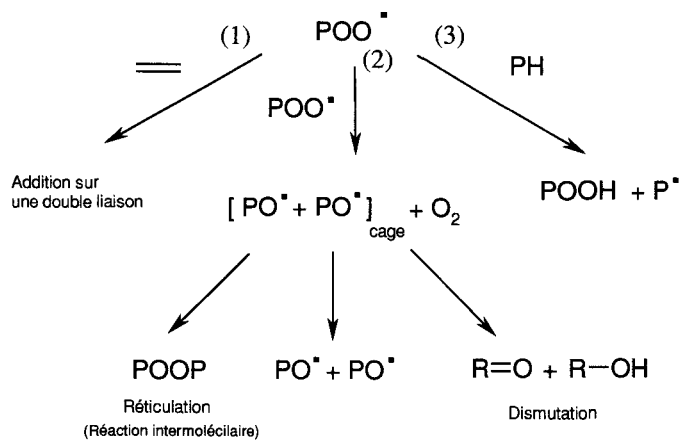
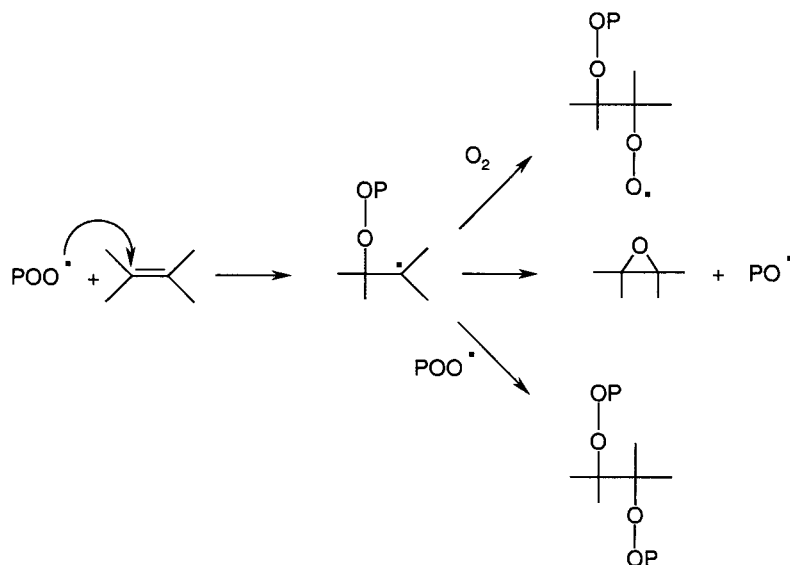


Figure 123 : Schéma simplifié d'oxydation

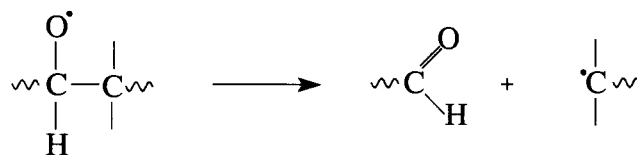
Les suivis gravimétriques ont montré une augmentation rapide de la masse du polymère au début de l'exposition thermique, indiquant la formation rapide de radicaux peroxyes probablement en majorité en α des doubles liaisons résiduelles.

- (1) Ces radicaux peuvent s'additionner sur les doubles liaisons et conduire à la formation de pontage ou à la création d'époxydes.



R11

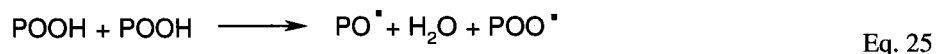
- (2) Les réactions bimoléculaires de deux radicaux peroxyes conduisent à des réactions dans la cage pour former des ponts peroxyes ou des réactions de dismutation (la formation d'aldéhydes et d'alcools a été observée par spectroscopie infrarouge). Les radicaux alkoxy qui s'échappent de la cage sont responsables des coupures en β .



Eq. 24

- (3) L'arrachement d'un hydrogène par les radicaux peroxyes conduit à l'accumulation d'hydroperoxydes dans le matériau et à la poursuite du processus d'oxydation en chaîne. Les hydroperoxydes formés (figure 123) peuvent éventuellement, si la concentration et la température le permettent, se décomposer par un mécanisme unimoléculaire. Mais, à partir d'une certaine concentration critique, les hydroperoxydes vont pouvoir établir des

liaisons hydrogènes entre eux et donner lieu à une décomposition bimoléculaire responsable d'un nouveau type de ramification (62).



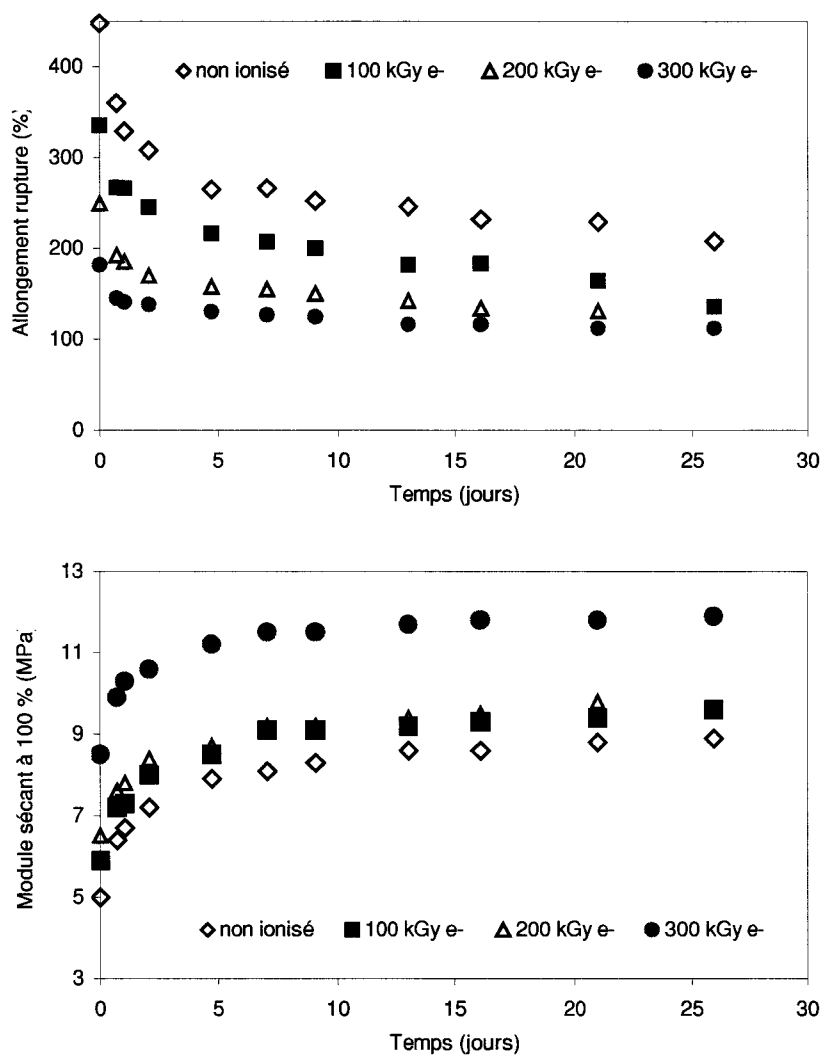
Cette ramification provoque une forte accélération du processus de consommation d'oxygène et la dégradation rapide du matériau. L'accumulation des hydroperoxydes est responsable de l'existence d'une période d'induction dans l'oxydation des polymères hydrocarbonés.

Dans notre cas, les essais de vieillissement n'ont pas été poursuivis jusqu'à atteindre la fin de la période d'induction à partir de laquelle on devrait observer une chute brutale des propriétés mécanique du matériau.

Il faut noter que le schéma (2) (Fig. 123) entraîne en majorité des réactions de terminaison. Le ralentissement de l'oxydation que nous observons expérimentalement est donc probablement dû à la diminution des réactions d'amorçage lorsque les hydrogènes les plus labiles (unités 1,4-hexadiène) ont été consommés.

Le mécanisme proposé est très simplifié puisqu'il est fort probable que l'oxydation affecte aussi les unités méthylène du polymère, toutefois leur diminution serait très difficile à détecter par infrarouge.

La consommation des doubles liaisons n'est pas responsable de toute la densité de réticulation du réseau, observée pour les élastomères ionisés puisque qu'ils conservent des propriétés mécaniques inférieures au caoutchouc témoin ne possédant plus de doubles liaisons comme le montrent les figures 124 et 125.



Figures 124, 125 : Evolution des propriétés mécaniques en traction de l'EPDM-I à 130°C sous air. Lot 2

L'ionisation ne provoque pas seulement la consommation d'une partie des doubles liaisons résiduelles mais réticule aussi le matériau sur d'autres sites (unités propylène ou éthylène). L'élastomère ionisé garde donc en mémoire cette densification supplémentaire initiale de son réseau caoutchoutique.

L'augmentation du module et de la contrainte à la rupture lors de l'ionisation de l'EPDM-I avec des doses supérieures à 200 kGy n'a pas pu être reliée à des données spectroscopiques. La densification plus importante du réseau tridimensionnel peut avoir plusieurs raisons :

consommation pour des doses supérieures à 200 kGy d'une grande partie des capteurs de radicaux. L'ionisation est alors plus efficace en terme de pontages créés entre les chaînes,

apparition d'un mécanisme supplémentaire de réticulation nécessitant des doses élevées.

Il est difficile de privilégier une hypothèse dans des formulations complexes comme les élastomères. Toutefois, la réticulation du propylène sous ionisation, alors qu'il se dégrade par scission de chaîne en thermo-oxydation suggère que la seconde voie intervient probablement.

Cette étude nous a permis d'évaluer les conséquences de l'ionisation sur les élastomères industriels :

pour le caoutchouc nitrile, le raidissement observé suite au traitement ionisant est important. Les différences de comportement mécanique tendent à disparaître au cours du vieillissement thermo-oxydant à cause des nombreuses réactions de pontage sur les doubles liaisons des unités butadiène.

pour le terpolymère EPDM, le raidissement est aussi important, les réticulations ont lieu sur les unités du termonomère diénique mais aussi sur les unités éthylène ou propylène. L'oxydation du polymère entraîne dans un premier temps la consommation des doubles liaisons résiduelles mais les différences de comportement mécaniques initiales du matériau ionisés sont conservées. Ces dernières sont en nombre limité le long du squelette. Quand celles-ci sont consommées, la réactivité du polymère se rapproche de celle d'un copolymère polyéthylène-co-propylène amorphe.

Nous avons ensuite tenté de prédire le comportement mécanique à long terme des caoutchoucs en tenant compte dans le modèle du traitement ionisant initial des élastomères.

4.2. Prédiction du comportement mécanique à long terme des élastomères industriels

Afin d'obtenir des données mécaniques suffisantes pour établir des modèles fiables tant du point de vue de la précision des mesures et de la plage de températures étudiée, nous avons réalisés des essais sous air à cinq températures différentes : 55, 70, 94, 115 et 130 °C.

4.2.1. Terpolymère EPDM industriel

La recherche d'un modèle décrivant le vieillissement thermique de l'EPDM-I ne nous a pas paru justifié dans la mesure où nous n'avons pas poursuivi les essais de vieillissement jusqu'à la dégradation complète des matériaux. Seule la première période du vieillissement correspondant majoritairement à la consommation des doubles résiduelles du termonomère a été observée. Les propriétés mécaniques atteignent un plateau au bout duquel on devrait observer une dégradation rapide du matériau. Dans les conditions de notre étude (durée de vie estimée à une vingtaine d'années et à des températures peu supérieures à l'ambiante), la dégradation finale de notre matériau ne devrait pas être observée. En effet, une étude menée par Gueguen sur un élastomère EPDM similaire (même termonomère et vulcanisation par les peroxydes), a estimé la période d'induction à environ 40 ans à la température de 90 °C (62).

Des essais de vieillissements accélérés ont été réalisés à 130, 115, 95, 70 et 55°C sur des élastomères ayant reçu des doses de rayonnement de 100, 200, 300 kGy en électrons. Nous avons présenté, sur les figures 126 à 128, l'évolution de l'allongement à la rupture pour les différentes doses d'ionisation aux températures de 130, 90 et 55 °C.

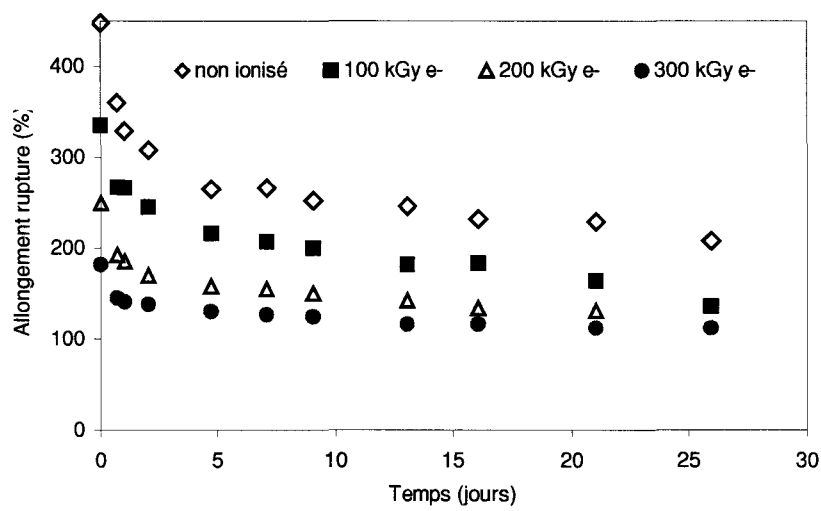


Figure 126 : Evolution de l'allongement à la rupture en traction de l'EPDM-I à 130°C sous air. Lot 2

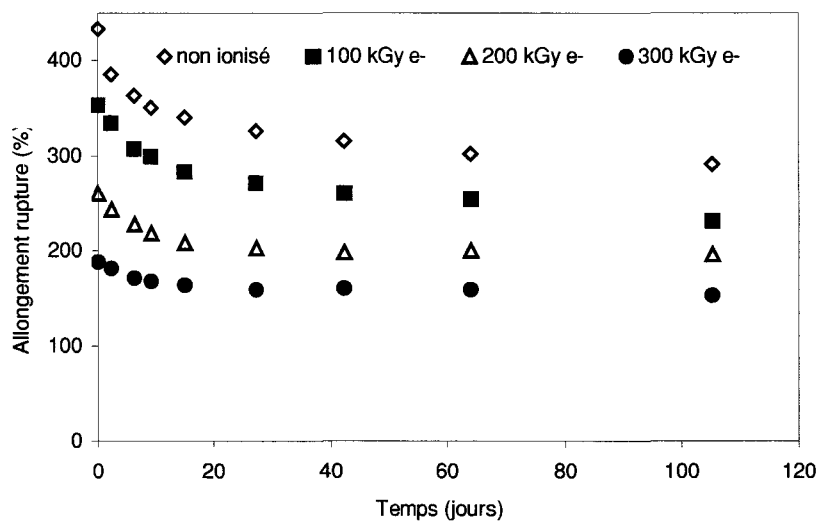


Figure 127 : Evolution de l'allongement à la rupture en traction de l'EPDM-I à 90°C sous air. Lot 2

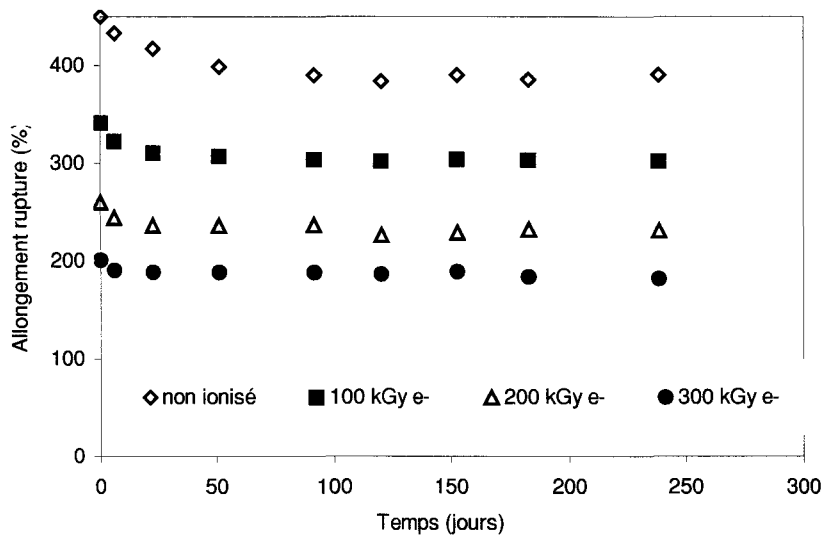


Figure 128 : Evolution de l'allongement à la rupture en traction de l'EPDM-I à 55°C sous air. Lot 2

Le comportement général n'est pas modifié dans la gamme de température étudiée, l'allongement à la rupture diminue au début du vieillissement thermique pour atteindre un plateau présentant une diminution plus faible de la propriété mécanique étudiée. La température joue essentiellement sur deux paramètres :

la vitesse de diminution de l'allongement à la rupture dans la première partie du vieillissement diminue avec la température. Cette vitesse est souvent reliée à la température par l'énergie d'activation du processus étudié (généralement par une loi de type Arrhenius). La diminution de la vitesse d'oxydation était donc attendue.

l'amplitude entre l'allongement à la rupture initial et l'allongement à la rupture sur le plateau diminue aussi avec la température. Nous avons attribué la décroissance initiale à l'oxydation des doubles liaisons résiduelles, l'amplitude ne devrait donc pas varier avec la température. La diminution de l'amplitude avec la température montre simplement que lorsque la température augmente, l'oxydation des doubles liaisons résiduelles n'est plus seule responsable de l'évolution du matériau. Les motifs éthylène et propylène sont aussi oxydés pour les températures élevées, on n'observe d'ailleurs plus la présence d'un plateau, puisque la ressource en unités éthylène et propylène ne s'épuise pas, à la différence des unités 1,4 hexadiène résiduelles.

D'une manière générale, l'ensemble de ces essais peut servir de base de données à l'utilisateur afin d'estimer le durcissement initial qui sera observé dans l'élastomère en fonction de la température et de la dose reçue.

4.2.2. Caoutchouc nitrile industriel

4.2.2.1. Proposition du modèle

Nous avons adopté une approche empirique pour proposer un modèle qui permettait de prédire l'allongement à la rupture de l'élastomère pour un temps t d'exposition à la température T . Pour cela, nous avons représenté la diminution de l'allongement à la rupture par une loi exponentielle du type :

$$-\frac{d\varepsilon}{dt}=k\times\varepsilon \tag{Eq. 26}$$

où ε est l’allongement à la rupture (%), t le temps (jours) et k la constante de vitesse de la cinétique du premier ordre.

En effet, le tracé des courbes $\ln(\varepsilon/\varepsilon_0) = f(t)$ apparaît linéaire sur l’échelle de temps analysée. Le graphe de la figure 129, représentant le cas de l’élastomère ionisé avec 100 kGy en électrons montre la relation bijective entre le logarithme népérien de l’allongement à la rupture sur l’allongement à la rupture initial et le temps de vieillissement quelle que soit la température.

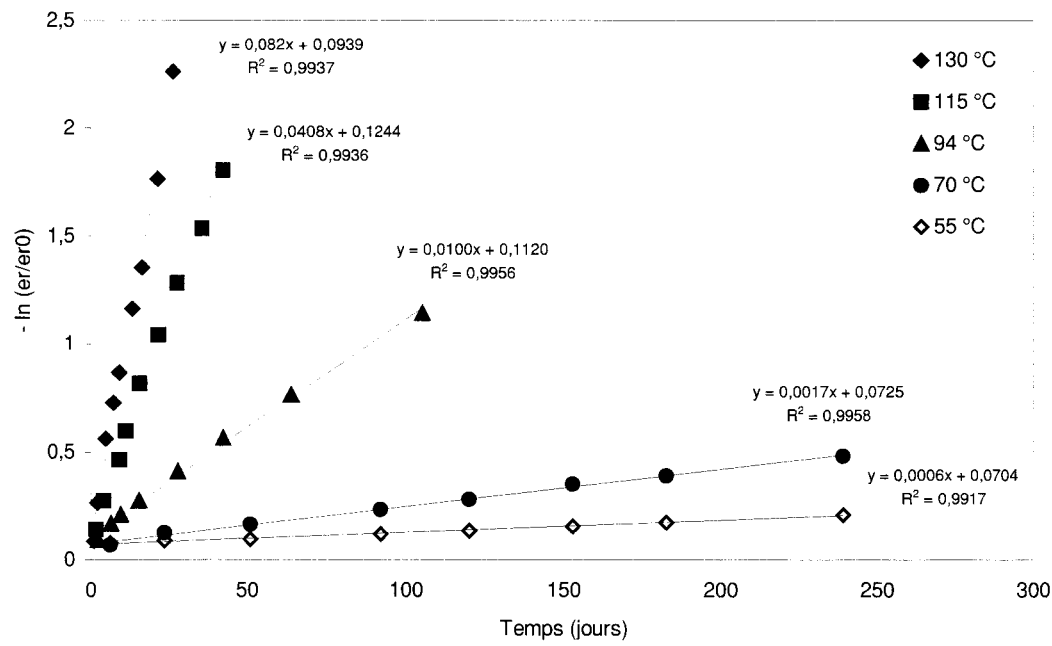


Figure 129 : Vérification de la loi exponentielle de décroissance de l’allongement à la rupture pour le caoutchouc NBR-I ionisé avec 100 kGy e⁻. Vieillissement sous air. Lot 2

Des relations linéaires sont obtenues aussi pour le caoutchouc non ionisé et pour ceux irradiés avec 200 et 300 kGy en électrons. L’ordonnée à l’origine des droites a une valeur qui diffère légèrement de zéro, ce qui s’explique par l’évaporation d’une partie des plastifiants au début du vieillissement. Celui-ci présente alors un allongement à la rupture initial ε'_0 tel que :

$$\varepsilon'_0 = a\varepsilon_0 \tag{Eq. 27}$$

Nous avons adopté une valeur commune pour la constante a quelle que soit la dose et la température de vieillissement : $a = 0,9$.

La constant de vitesse k obéit à une loi de type Arrhenius sur le domaine de température considéré:

$$k=A\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{Eq. 28}$$

où E_a est l'énergie d'activation (J.mol^{-1}), A le facteur pré-exponentiel, R la constante universelle des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température (K).

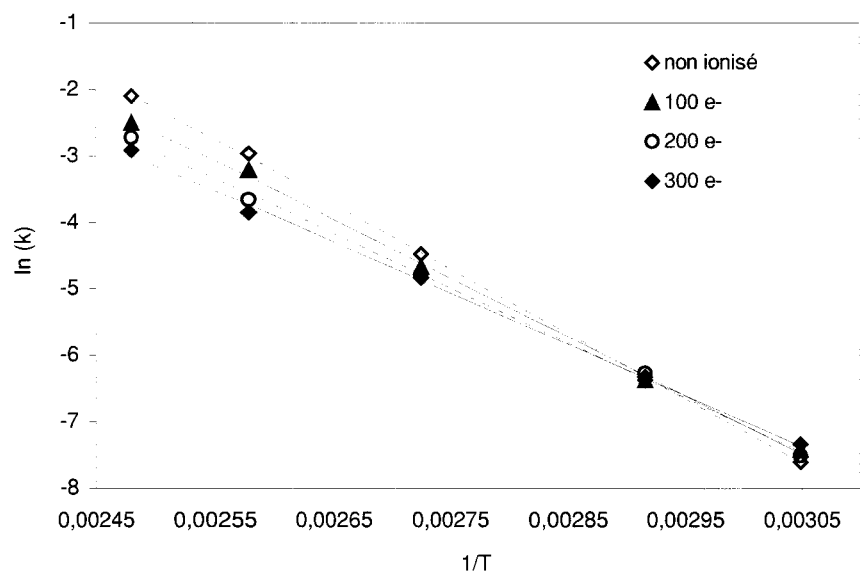


Figure 130 : Vérification de la loi d'Arrhenius pour le NBR-I. Lot 2

La constante k obéit à une loi d'Arrhénius pour les différentes doses d'ionisation appliquée. En rassemblant les équations 26 à 28, l'expression globale décrivant l'allongement à la rupture en fonction du temps s'écrit :

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0}=a\exp\left[-A\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\right] \tag{Eq. 29}$$

L'énergie d'activation E_a et le facteur préexponentiel A sont différents en fonction du degré d'ionisation de l'élastomère. Sur les graphiques ci-dessous, nous avons représenté leur variation en fonction de la dose.

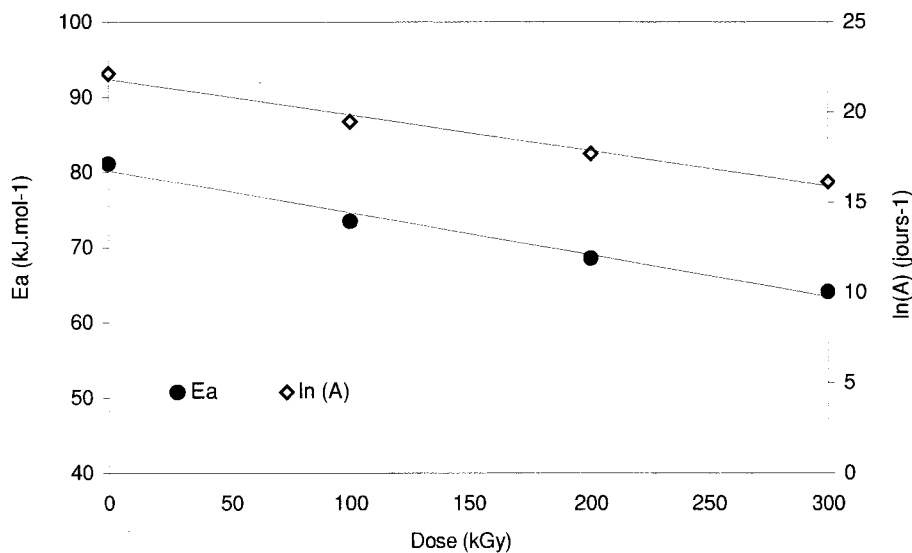


Figure 131 : Evolution de E_a et A en fonction de la dose pour le NBR-I. Lot 2

Les deux paramètres tendent à diminuer quand la dose augmente. Leurs valeurs peuvent être prédites à partir des équations suivantes :

$$E_a = (\alpha \times D) + \beta \tag{Eq. 30}$$

où α et β valent respectivement $-0,056$ et $80,2$ et D représente la dose reçue par les élastomères en kGy.

$$\ln(A) = \delta \times D + \gamma \tag{Eq. 31}$$

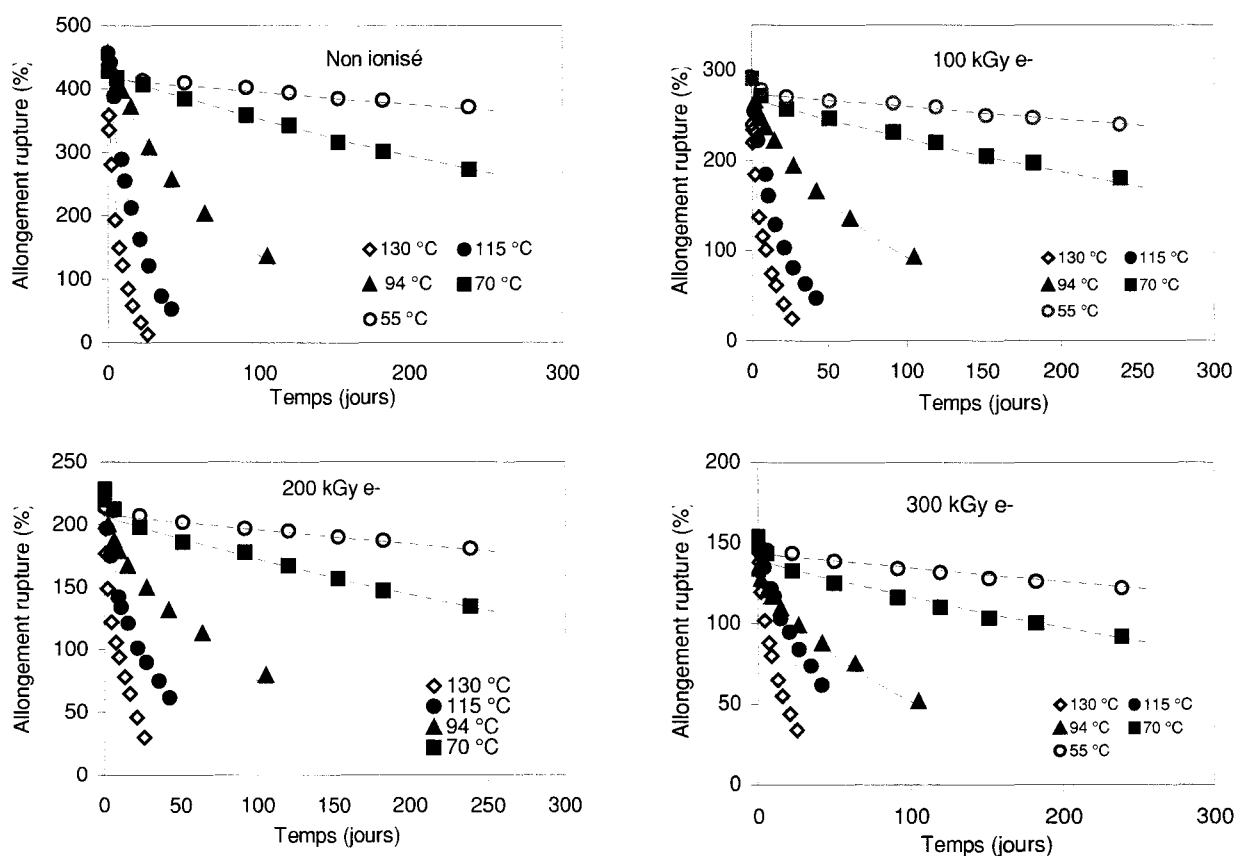
où δ et γ valent respectivement $-0,020$ et $21,8$, et D représente la dose reçue par les élastomères en kGy.

La figure 130 montre que les valeurs des constantes de vitesse k ont tendance à se rapprocher quand la température diminue. Lorsque la température diminue, l’allongement à la rupture évolue avec une vitesse de plus en plus faible. Les vitesses se rapprochent donc pour les élastomères ionisés avec les différentes doses d’ionisation et l’incertitude expérimentale devient plus élevée sur le domaine de temps étudié.

4.2.2.2. Vérification du modèle proposé

L’application du modèle proposé nécessite de connaître la température de vieillissement, la dose de rayonnement reçue par le caoutchouc nitrile et son allongement à la

rupture initial. Les courbes calculées sont très proches des valeurs expérimentales comme le montrent les graphiques des figures 132 à 135.



Figures 132, 133, 134, 135 : Comparaison des courbes théoriques et expérimentales pour le NBR-I. Lot 2

Le modèle proposé donne de bons résultats et on peut prévoir l'allongement à la rupture pour des élastomères traités avec différentes doses de rayonnement avec un seul jeu de paramètres. Afin d'étendre le domaine d'application de notre modèle, nous avons essayer de l'appliquer au vieillissement d'un autre lot (lot 1) de caoutchouc nitrile.

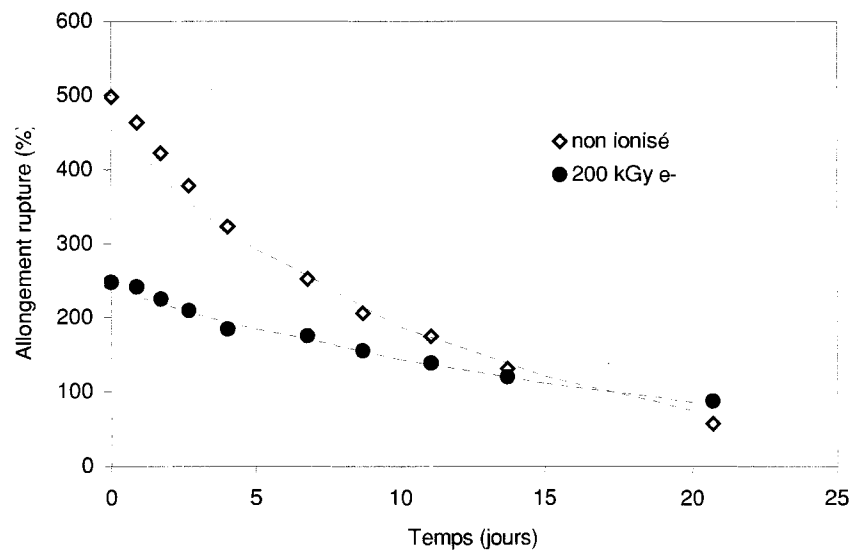


Figure 136 : Comparaison des courbes théoriques et expérimentales pour le NBR-I. Vieillissement à 130 °C sous air. Lot I

La comparaison des résultats expérimentaux à l'évolution donnée par le modèle est présentée sur la figure 136. Le modèle semble encore bien s'appliquer en gardant les paramètres calculés pour le lot précédent. La valeur de l'allongement à la rupture initiale doit être introduite dans le modèle, celui-ci prend donc en compte la différence de vulcanisation initiale. La vitesse d'oxydation est ensuite indépendante du degré de vulcanisation (dans la mesure où les réactions de post-vulcanisation ne sont pas trop importantes) pour une dose donnée.

L'étude présentée dans ce chapitre a permis de répondre aux objectifs fixés. L'influence de l'ionisation sur les élastomères modèles et industriels ainsi que sur leur comportement en vieillissement thermique a pu être appréhendée des méthodes physico-chimiques et mécaniques.

Le traitement sous bombardement électronique et rayons X des élastomères industriels se traduit par la formation d'une couche superficielle d'une centaine de microns fortement oxydée et par des réactions anaérobies amorcées par les radicaux formés au cœur de l'échantillon. Les réactions de pontage sont majoritaires au cours de l'ionisation puisque les élastomères sont fortement rigidifiés sous le rayonnement

L'évolution à long terme des caoutchoucs est gouvernée par les processus thermiques et thermo-oxydant, ainsi que par l'évolution des espèces créées lors de l'ionisation. Les différents processus chimiques ont pu être mis en évidence par l'analyse des échantillons modèles et industriels traités et vieillis dans des conditions bien définies.

L'évolution des espèces créées lors de l'ionisation a peu d'influence sur le vieillissement des caoutchoucs par contre les propriétés mécaniques initiales sont fortement modifiées. Les caoutchoucs nitrile ionisés évoluent moins vite au cours du vieillissement. Les comportements mécaniques des matériaux ionisés tendent donc à se rapprocher de celui de l'élastomère non irradié au cours de la thermo-oxydation. Par contre, l'élastomère de type EPDM « garde en mémoire » le traitement ionisant qu'il a subi puisque la rigidification induite par le vieillissement, dans la gamme de temps et de température étudiée, est moins importante que celle provoquée par les rayonnements ionisants.

L'évolution de l'EPDM au cours du vieillissement thermo-oxydant présente plusieurs régimes cinétiques : une première dégradation rapide qui correspond à l'oxydation du termonomère résiduel suivie d'une phase de dégradation beaucoup plus lente correspondant à l'oxydation progressive des unités éthylène et propylène, ainsi qu'à l'accumulation d'hydroperoxydes. La troisième phase de dégradation, que nous n'avons pas observée dans la gamme de température et de temps étudiée, devrait se traduire par une auto-accélération du vieillissement et conduire à une dégradation très rapide des propriétés de l'élastomère.

Un modèle de prédiction du comportement mécanique à long terme du caoutchouc nitrile industriel a pu être mis en place et prend en compte la dose d'ionisation initiale des élastomères.

IV. VIEILLISSEMENT THERMIQUE ET EN MILIEU HUMIDE DES MATRICES RADIO-DURCISSABLES

Ce chapitre concerne l'étude de l'évolution des matériaux polymérisés sous rayonnement ionisant et soumis à des conditions de vieillissement variées. A coté des programmes industriels, des travaux de thèse ont déjà été menés sur une matrice époxy-acrylique pour matériau composite (modélisation de la cinétique de polymérisation (37), étude du vieillissement hydrolytique (2)), et nous ont servi de point de repère pour notre étude. En revanche, peu de travaux ont été effectués sur les caractéristiques et la durabilité d'adhésifs structuraux polymérisables par ionisation.

Afin de compléter les études déjà menées sur la matrice époxy-acrylique et d'en engager de nouvelles sur les adhésifs radio-durcissables, nous avons orienté nos travaux selon deux axes principaux :

l'étude du vieillissement thermique sur les matrices polymérisées sous faisceau d'électrons. Nous avons cherché à évaluer l'importance relative des principaux effets qui pourraient être induits par un traitement thermique : les processus de thermo-oxydation dans la matrice et la post-polymérisation des résine dans la mesure où l'étude réalisée la résine du composite avait permis de montrer que la conversion des doubles liaisons acrylates n'est pas complète car limitée fortement par la vitrification du système en cours de polymérisation.

dans la mesure où aucune étude du vieillissement hydrolytique n'a été réalisée sur les adhésifs, leur évolution en atmosphère humide a été suivie. Nous nous sommes basés sur les travaux menés sur la résine du composite pour comparer la sensibilité des adhésifs vis à vis de l'hydrolyse.

De plus, comme la polymérisation des adhésifs sous faisceau d'électrons n'avait pas été étudiée de manière approfondie, nous avons très peu de données sur les caractéristiques initiales des matériaux. Nous avons donc réalisé le suivi cinétique de la polymérisation des adhésifs sous faisceau d'électrons et étudié les propriétés physico-chimiques des films obtenus.

Avant de présenter nos travaux sur ces différents points, nous rappellerons quelques aspects importants des matériaux composites et des adhésifs structuraux polymérisés par ionisation ainsi que le vieillissement hydrolytique des réseaux de type polyester.

1. Analyse bibliographique

Les premiers travaux sur la polymérisation des matériaux composites par ionisation ont débuté dans les années 90 en France par Aérospatiale et au Canada par l’Atomic Energy of Canada Limited (AECL). D’autres programmes de recherche ont été lancés depuis, principalement aux Etat-Unis, comme le montre le schéma de la figure 137.

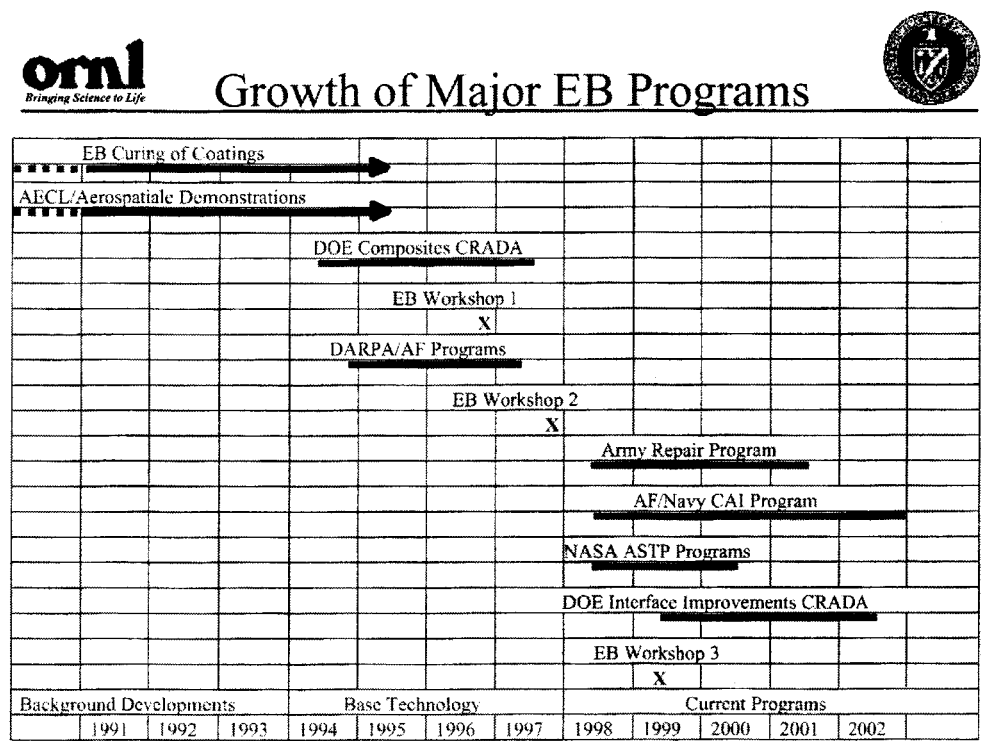


Figure 137 : Principaux programmes de recherche sur la polymérisation de matériaux composites par ionisation (108)

Les différents programmes de recherche lancés aux Etats-Unis sont axés principalement vers la polymérisation cationique des matrices de types époxy, contrairement à nos travaux qui sont orientés vers la polymérisation radicalaire de matrices à base acrylate. Nous avons déjà présenté, dans le premier chapitre, les principaux systèmes chimiques utilisés en polymérisation radicalaire sous rayonnement pour les matériaux composites à matrice organique.

Afin de faire le point sur les différents thèmes abordés dans ce chapitre, nous nous intéresserons, dans une première partie, aux adhésifs structuraux utilisés dans les structures composites et aux principaux développements de la polymérisation sous rayonnement dans ce

domaine. Nous introduirons ensuite dans une deuxième partie la notion de vieillissement hydrolytique dans les matrices polymères.

1.1. Les adhésifs structuraux et application des rayonnements ionisants

Les adhésifs structuraux sont largement utilisés dans les domaines de l'automobile et l'aéronautique, mais aussi dans l'industrie du bois et du plastique. L'avantage majeur des joints adhésifs est de permettre de coller des matériaux dissymétriques, l'un de ces matériaux ou même les deux pouvant être non métalliques. L'application principale des adhésifs structuraux reste néanmoins dans le domaine des matériaux composites (109). Nous allons présenter, dans une première partie, les principaux types d'adhésifs structuraux utilisés dans le domaine des matériaux composites, puis ceux développés pour la technologie de polymérisation sous rayonnement.

1.1.1. Les adhésifs structuraux

1.1.1.1. Classification des adhésifs structuraux

On peut classer les adhésifs de différentes manières (norme NFT 76-011), mais une approche systématique passe par la prise en compte des caractéristiques de leurs composés de base (110). Ceux-ci sont nécessairement des polymères, qui peuvent soit préexister à l'opération de collage, soit être formés au cours de celle-ci. Sur cette alternative s'appuie une systématique de classification en « Adhésifs à Mise en Œuvre Physique » (AMOP) et « Adhésifs à Mise en Œuvre Chimique » (AMOC), les derniers étant plus spécifiquement adaptés aux applications dans le domaine des composites. En effet ce sont les AMOC qui sont utilisés pour l'assemblage structural composite-composite ou composite-métal, aussi bien que pour la réparation des pièces multimatériaux vieilles ou endommagées. Une particularité doit être soulignée : les adhésifs pour l'assemblage structural des composites sont identiques, dans leur nature et leur caractéristiques de mise en œuvre, aux « résines » utilisées pour constituer les matrices organiques de nombreux composites « hautes performances ».

Les AMOC peuvent être classés en deux catégories principales :

- les joints obtenus par polymérisation par étapes (polycondensation),
- les joints obtenus par polymérisation en chaîne (adhésifs acryliques structuraux).

1 Joints obtenus par polymérisation par étapes :

La caractéristique principale de ce type d'adhésif est que le joint est formé à la suite d'une réaction chimique entre deux types de composés, mélangés peu de temps avant la réalisation du collage ou préalablement mélangés et « mis en sommeil » dans les formulations à un seul composant.

Thermodurcissables « vrais »

Connus, pour certains d'entre eux, depuis très longtemps, les adhésifs phénoliques (type phénol-formol), après une certaine éclipse, bénéficient d'un regain d'intérêt, lié à leurs caractéristiques de thermostabilité, à la possibilité qu'ils offrent de réaliser des assemblages résistants aux impacts (compatibilité avec différents élastomères) et à leur excellente tenue en température et au feu.

Epoxydes

La plupart des époxydes sont des adhésifs thermodurcissables, dont la réticulation n'atteint généralement des degrés d'avancement élevés qu'à la suite de chauffages à des températures pouvant atteindre 200°. Pour les époxydes « basse température » (« prise » entre 0 et 50°C), formulations bi-composant, les durcisseurs sont des di ou polyamines (di-éthylène-triamine, par exemple). Pour les époxydes « haute température » (« prise » au dessus de 100°C), formulations bi-composant ou tertiaire, les durcisseurs sont de type amine complexe susceptible de fondre à la température de mise en œuvre. Outre leur capacité à adhérer à la majorité des substrats, un intérêt des adhésifs époxyde réside dans la possibilité d'ajuster la souplesse des joints sans altérer leur cohésion, en réalisant des mélanges avec des polymères très divers (élastomères, polyamides, phénoliques).

Adhésifs thermostrostructuraux

Voués à des applications ponctuelles « à hautes performances », les adhésifs thermostrostructuraux sont les adhésifs du secteur aéronautique ou aérobalistique. A côté des époxydes et de certains adhésifs phénoliques, quelques composés ont dépassé le stade de

« l'application confidentielle » (*polyimides notamment, polybenzimidazole, polyarylsulfones*), mais le plus souvent, les formulations sont adaptées par les utilisateurs, de manière généralement secrète, à des problèmes spécifiques.

Polyuréthanes

Cette famille de composés, qui résulte de la polycondensation de di ou multi-isocyanates et de polyols (ou polyamines dans le cas des polyurées) est, en raison de sa richesse et de sa diversité, l'une des plus difficiles à insérer dans une classification. En effet, les polyuréthanes sont aussi bien des élastomères, présentés en solution, éventuellement en émulsion ou sous forme de compositions autoréticulables (par l'humidité atmosphérique), que des adhésifs structuraux, dont les réseaux sont obtenus à partir des formulations bi-composant mais aussi mono-composant (avec des fonctions isocyanate masquées).

1 Joints obtenus par polymérisation

Le terme polymérisation en chaîne s'applique à des processus dans lesquels l'obtention du polymère résulte de l'action d'un amorceur, mis en jeu en faible quantité devant celle d'adhésif. L'exemple type des adhésifs polymérisables est donnée par les adhésifs acryliques structuraux, qui regroupent plusieurs familles, mais sont tous à base de monomères bi ou multi acryliques.

Acryliques de deuxième génération

La réaction chimique conduisant au joint est une polymérisation radicalaire, amorcée par un peroxyde (ou un azo-nitrile) ou, de plus en plus souvent, par le rayonnement électromagnétique (polymérisation sous UV, polymérisation sous irradiation,...). Le souci de réaliser des assemblages structuraux à partir d'adhésifs acryliques a conduit à essayer d'éviter le comportement « fragile », notamment des polyméthacrylates, en introduisant des élastomères dans les monomères correspondants (111). La polymérisation donne des copolymères greffés (acryliques de 2^{ème} génération), résistant mécaniquement, mais conservant une souplesse convenable.

Adhésifs anaérobies

Il s'agit de formulations à base de diméthacrylates oligomères contenant des systèmes latents d'amorçage (hydroperoxydes en présence de systèmes donneur-accepteur) inhibés tant qu'ils restent au contact de l'oxygène de l'air. A l'abri de celui-ci et au contact avec certains métaux (fer, cuivre notamment), la polymérisation radicalaire se produit spontanément donnant des réseaux tridimensionnels mécaniquement résistants.

Adhésifs cyanoacryliques

L'appauvrissement en électron du site réactif est telle qu'un processus de polymérisation anionique peut être amorcé, à température ambiante, par de simples traces d'humidité. La polymérisation est alors très rapide, nécessitant alors l'observation de précautions importantes lors de la mise en œuvre de ce type d'adhésif.

Pendant longtemps, l'essor des adhésifs acryliques a été limité par plusieurs types de problèmes : odeur marquée et désagréable des monomères, toxicité, prix de revient élevé. Suite aux progrès réalisés récemment sur ces différents points, les multiples avantages offerts sont pris en considération, notamment la possibilité d'assurer la post réticulation (sous rayonnement X, faisceau d'électrons, par photochimie) de formulations à base de prépolymères de tous types (polyuréthanes, époxydes, silicone,...), mises en œuvre comme des AMOP.

1.1.1.2. Formulation des adhésifs acryliques structuraux

Les acryliques modifiés sont principalement constitués de prépolymères acryliques, d'agents de renfort élastomères et d'un système amorceur de radicaux libres (généralement des hydroperoxydes sauf dans le cas des polymérisations amorcées par les rayonnements ionisants). Afin d'améliorer ou d'obtenir des propriétés spécifiques, de nombreux autres constituants peuvent être ajoutés, tels que des résines époxydes, des promoteurs d'adhésion, des charges ...

Les prépolymères et oligomères acryliques peuvent être de tous types (les principales familles ont été décrites au Chapitre I) et permettent une grande diversité de caractéristiques pour les adhésifs.

Les agents de renforcement, principalement des élastomères, sont des composants très importants, car ils améliorent des propriétés telles que la résistance au pelage, à l'impact et la tenue à basse température, etc...

De nombreux élastomères ont été proposés dans la littérature. On peut citer :

- 1 les polyéthylènes chlorés ou chlorosulfonés,
- 1 les polychloroprènes,
- 1 les polybutadiènes et polybutadiènes acrylonitriles, fonctionnalisés ou non,
- 1 les élastomères uréthane, les polyuréthanes méthacryliques,
- 1 les élastomères acryliques,
- 1 les polyisoprènes,

d'autres additifs peuvent être ajoutés aux adhésifs acryliques structuraux, on peut citer :

- 1 les résines époxydes (généralement de type DGEBA) qui améliorent la résistance thermique,
- 1 les promoteurs d'adhésion qui sont généralement des acides (méth)acryliques ou des (méth)acrylates phosphorés ou azotés,
- 1 les charges qui, en plus de diminuer le prix de revient, améliorent la résistance thermique des adhésifs. Les principales charges utilisées sont les composés à base de molybdate ou de phosphore, les sels d'étain polybasiques d'acides phosphoriques ou d'acides dicarboxyliques, l'oxyde de zinc et les charges classiques telles que la silice, l'alumine, les fibres de verre, etc.
- 1 d'autres types d'additifs peuvent être incorporés, tels que les stabilisants (quinone ou phénol), les colorants, les pigments, etc...

1.1.2. Adhésifs structuraux polymérisés par les rayonnements ionisants

L'industrie des adhésifs polymérisés par les rayonnements ionisants est un domaine en pleine expansion. Les principales applications du bombardement électronique dans l'industrie des adhésifs sont les adhésifs laminés (112,113) et les adhésifs sensibles à la pression (PSA) (114,115,116,117,118).

En effet, la polymérisation par les rayonnements ionisants possède de nombreux avantages (119,120) :

sur l'environnement : les formulations ne contiennent pas de solvants.

au plan économique : l'adhésif ne nécessite pas de préparation en autoclave afin d'éliminer le solvant, celui-ci est directement appliqué sur le substrat.

sur les performances : les propriétés obtenues pour ces adhésifs sont souvent meilleures que celles obtenues pour les adhésifs mis en œuvre thermiquement.

sur le temps de « séchage » : la polymérisation est très rapide et les dégagements de chaleur sont souvent faibles (pour les faibles épaisseurs), ce qui permet de coller des matériaux sensibles à la chaleur.

Tous ces avantages ont amené les chercheurs à s'intéresser à l'utilisation du bombardement électronique dans le domaine des adhésifs structuraux. Les premiers travaux publiés sont ceux de Campbell et al, à la fin des années 70 (121). Il a étudié la performance de formulations à base d'acrylates et de bis-maleimide sur des éprouvettes de cisaillement en aluminium (7075-T6) et a obtenu des résistances au cisaillement simple de 14 MPa pour les adhésifs à base d'acrylates (Loctite). Campbell et Brenner ont aussi étudié l'influence de la fonctionnalité du diluant réactif (divinylbenzène (DVB), triallylcyanurate (TAC) et le styrène (St)) dans des formulations réactives à base d'époxyacrylate (122), comme le montre la figure 138.

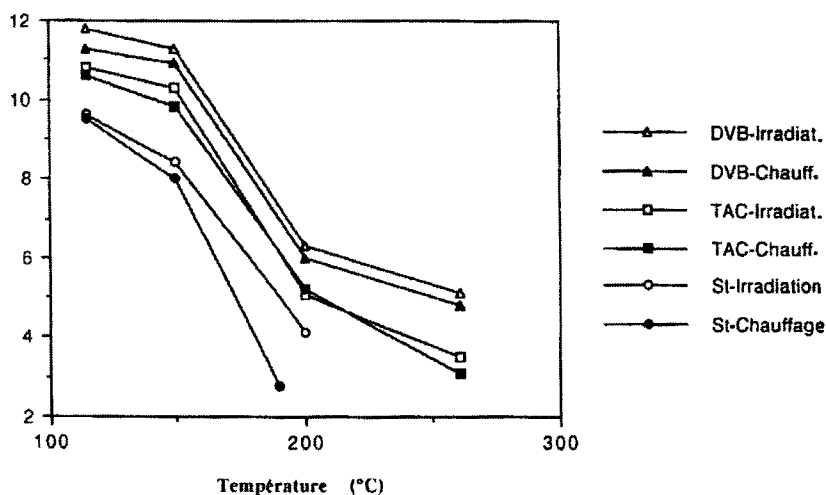


Figure 138 : Comparaison des résistances au cisaillement simple, aux températures élevées, des formulations durcies par irradiation ou thermiquement.

Dans tous les cas, les résistances au cisaillement sont plus importantes pour les adhésifs durcis par irradiation (100 kGy) que thermiquement (0,5 % de peroxyde de benzoyle ; 2 h à 80 °C sous pression). De plus, les meilleures performances sont obtenues avec le diluant difonctionnel (DVB).

Les adhésifs structuraux durcis par bombardement électronique ont été étudiés plus récemment grâce au développement des matériaux composites polymérisés par ionisation. Parallèlement aux travaux menés en France par Aerospatiale (123), se sont développées des études sur les adhésifs structuraux durcis par EB par l'Atomic Energy of Canada Limited (AECL) (124). Les travaux de Boutevin ont porté essentiellement sur deux types de prépolymères : polyuréthanes di(méth)acrylates et DGEBA di(méth)acrylates (123). Les meilleures résistances en simple cisaillement sont obtenues pour les formulations comprenant des fonctions fortement polaires (uréthane ou hydroxyle) ainsi que pour les formulations les plus flexibles. Lopata a testé les adhésifs acryliques structuraux commerciaux et a obtenu des résistances au cisaillement pouvant aller jusqu'à 21 MPa pour des doses d'ionisation de 50 kGy (124).

D'autres études plus récentes sur la polymérisation radicalaire d'adhésifs acryliques ont conduit à élaborer des formulations spécifiques pour l'assemblage de matériaux composites. Les adhésifs acryliques développés par Goodman et al. ont des résistances au cisaillement entre 27 et 39 MPa (125). Des formulations mixtes de réseaux interpénétrés ont

été mis au point par l'ARL (US Army Research Laboratory). Ils sont constitués d'un système DGEBA époxyde/diamine qui réticule par voie thermique et de DGEBA diméthacrylate qui réticule par bombardement électronique (126). Les réseaux peuvent être polymérisés en même temps, ou bien l'un après l'autre.

Des adhésifs époxydes polymérisant sous EB par un mécanisme cationique ont aussi été mis au point par le Oak Ridge National Laboratory (127). Malgré des performances supérieures aux mêmes adhésifs polymérisés par voie thermique, l'utilisation des époxydes comme adhésifs se heurte à de nombreuses difficultés tel que l'inhibition de la polymérisation cationique par les espèces nucléophiles fréquemment utilisées dans les formulations adhésives ou encore une diminution importante de la résistance en cisaillement lorsque la température augmente.

Comme nous venons de le voir, les adhésifs structuraux polymérisables par ionisation constituent un domaine de recherche relativement nouveau. Les premières formulations spécifiques pour la polymérisation sous rayonnement ionisant commencent seulement à voir le jour. La résistance à long terme (notamment en milieu humide) de ces nouveaux matériaux a été peu étudiée et mérite d'être abordée. Nous allons présenter, dans le paragraphe suivant, une synthèse des différents travaux effectués sur le vieillissement hydrolytique des polymères thermostructuraux.

1.2. Comportement des adhésifs en présence d'eau

Nous allons faire la synthèse dans cette partie d'études antérieures portant sur le vieillissement humide de matériaux de type polyester. La majorité des publications concerne des matériaux de type polyester insaturé/styrène ou vinylester/styrène qui sont utilisés dans la construction navale, d'une part, et les matériaux de type DGEBA époxy/diamine d'autre part, qui sont plus utilisés dans l'aéronautique. Le point commun entre les deux systèmes que nous allons étudier dans ce chapitre (cf. Chap. II) est la présence de fonctions ester, très sensibles à l'hydrolyse. Seule la nature chimique des fonctions entre les nœuds de réticulation va changer (de type DGEBA ou poly(éther)uréthane).

Nous nous intéresserons dans un premier temps aux mécanismes d'absorption d'eau à l'intérieur des matrices puis, dans deuxième temps, nous aborderons les problèmes de tenue

en vieillissement hydrolytique des matériaux polymères au travers d'études publiées dans la littérature.

1.2.1. Absorption d'eau dans les matrices polymères

1.2.1.1. Absorption d'eau à l'équilibre dans les matrices polymères

De manière générale, le nombre de molécules de solvant susceptibles de s'associer au réseau macromoléculaire d'une matrice dépend (128):

du nombre de sites portés par les macromolécules, capables d'établir des interactions avec les molécules de solvant, interactions essentiellement déterminées par la polarité des groupes en présence.

du bilan énergétique des interactions polymère-polymère préexistantes, relativement à l'énergie des interactions solvant-polymère (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène).

Cette approche interactionnelle permet d'apprécier la teneur en eau W_∞ que peut atteindre le polymère à l'équilibre dans un milieu isotherme, à taux d'hygrométrie constant, généralement proche de 100 % HR (humidité relative) (129,130). Elle repose, pour le calcul de W_∞ , sur le fait que plus le nombre de groupes polaires présents dans la matrice est élevé, plus la quantité d'eau absorbée dans la matrice est élevée. Ceci suppose que tous les groupes polaires sont accessibles aux molécules d'eau, ce qui peut être envisagé dans le cas de nos matériaux réticulés amorphes mais ne serait bien sûr pas acceptable dans le cas d'un polymère cristallin ou pour la fraction cristalline d'un semi-cristallin. La méthode implique également que l'affinité en sorption soit parfaitement additive. La quantité d'eau absorbée dans la matrice s'exprime alors par l'expression suivante :

$$H = \sum_i n_i H_i \quad \text{Eq. 32}$$

où H_i est le nombre de moles d'eau par mole d'unité constitutionnelle de répétition du réseau de la matrice, n_i le nombre de moles de groupes chimiques i par mole d'unités constitutive du réseau (UCR) et H_i le nombre de moles d'eau absorbée par mole d'UCR due à la contribution du groupe chimique i .

Seules les contributions des groupes polaires tels que les hydroxyles, les éthers, les esters ou les acides sont prises en compte sachant que les groupes apolaires tels que les cycles aromatiques ou les carbones aliphatiques ont une contribution quasiment nulle.

Une autre approche concernant l'absorption d'eau peut être prise en compte, il s'agit d'une théorie « volumique » basée sur des considérations physiques qui supposent que l'eau absorbée vient se loger dans le volume libre de la matrice polymère. L'approche volumique peut être mise à l'épreuve en comparant la valeur de l'absorption à l'équilibre aux valeurs de compacité des matrices. La compacité ρ^* d'une matrice est calculée à partir de l'expression :

$$\rho^* = \frac{\rho \times V_w}{m} \quad \text{Eq. 33}$$

où ρ est la masse volumique de la matrice (g.cm^3), V_w est le volume de Van der Waals ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$) de l'UCR calculée par une loi d'additivité à partir des incréments $(V_w)_i$ proposés par Van Krevelen (130) et m la masse molaire de l'UCR. Certains auteurs emploient préférentiellement l'une de ces deux théories, d'autres utilisent les deux. Par exemple, dans le cas de réseaux époxy/amine, une forte corrélation a été mise en évidence entre l'hydrophilie et la composition chimique du polymère par Morel (131), tandis que Drzal (132) privilégie l'approche volumique pour interpréter la sorption d'eau dans la matrice. Dans les réseaux vinylester/styrène, Ganem a montré que la concentration à l'équilibre est directement reliée à la concentration en groupement polaire dans les réseaux (133).

1.2.1.2. Diffusion de l'eau dans les matrices

L'absorption d'eau à l'intérieur des matrices est régie par les lois de diffusion. C'est au cours du 19^{ème} siècle que Fick (134) a établi les équations différentielles qui décrivent les phénomènes de diffusion en régime permanent et en régime transitoire. Ces équations différentielles sont par la suite devenues les lois de Fick. Si l'on exprime par J_x le flux d'une espèce en concentration C diffusant dans la direction x :

$$J_x = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Eq. 34}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 35}$$

où C est la concentration de l'espèce diffusante au temps t et à la position x et D le coefficient de diffusion de cette espèce.

Avant d'exploiter la solution de la seconde équation, il faut cependant s'assurer que les hypothèses liées à la loi de Fick sont respectées :

la diffusion se fait dans une plaque plane d'épaisseur très faible par rapport à la longueur et à la largeur (les effets de bords sont négligeables) ; d'autre part, le matériau est isotrope et la diffusivité est indépendante de la direction de diffusion.

le coefficient de diffusion est supposé dépendant uniquement de la température et donc indépendant de la concentration.

Les hypothèses précédentes étant respectées, l'équation 35 admet alors pour les faibles valeurs de $\frac{W_t}{W_\infty}$ une solution « linéaire » s'accordant avec le comportement initial théoriquement linéaire des courbes de prise en masse du matériau en fonction de $\sqrt{t}$.

$$D = \frac{\pi \times e^2}{16} \left[\frac{W_t}{W_\infty \times t^{1/2}} \right] \quad \text{Eq. 36}$$

où $\frac{\pi \times e^2}{16}$ est une constante liée à l'épaisseur e des échantillons, W_t est la valeur de l'absorption au temps t , $\frac{W_t}{t^{1/2}}$ est la pente de la courbe $W_t = f(\sqrt{t})$ et W_∞ est la valeur de l'absorption d'eau à l'équilibre.

Un exemple de courbe d'absorption fickienne est donné figure 139 :

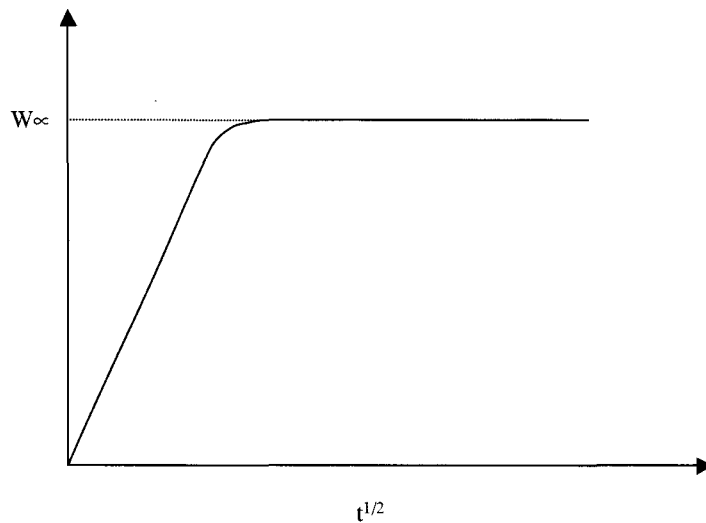


Figure 139 : Courbe d'absorption fickienne

Dans la majorité des études, le coefficient peut être exprimé en fonction de la température par une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad \text{Eq. 37}$$

Cette relation permet de calculer la valeur de D à toute température dans l'intervalle qui a permis la détermination de la loi arrhenienne. L'extrapolation de D pour une température hors de la gamme étudiée reste envisageable si l'écart reste faible.

Pour rendre compte des anomalies de la diffusion fickienne rencontrées par certains auteurs (135), d'autres modèles ont été avancés, notamment celui de Langmuir qui considère que l'eau ne diffuse plus entièrement, mais qu'une partie est retenue par la matière. Ce modèle est encore appelé modèle à deux phases : une première phase de molécules d'eau est libre de diffuser, la seconde étant liée à des sites actifs. En conséquence, outre les deux paramètres de la diffusivité D et de la prise de poids à la saturation W_{∞} , ce système intègre deux paramètres supplémentaires : la probabilité α d'une molécule d'eau de la phase liée de se libérer et β la probabilité d'une molécule de la phase libre de se lier. La détermination des quatre paramètres du modèle est complexe et implique des résolutions par calcul numérique.

Une autre variante par rapport au modèle de Fick provient du fait que ce modèle suppose que la valeur du coefficient de diffusion est indépendante de la concentration C de la molécule diffusante. Des études menées sur différentes matrices polyester/styrène ont mis en

évidence une variation de D au cours de la prise en masse (136). Une loi en puissance est proposée pour décrire la première phase d'absorption d'eau :

$$W_t = kt^\alpha \quad \text{Eq. 38}$$

où k est une constante et α est compris entre 0,5 (loi de Fick) et 0,9 suivant la température et la structure chimique de la matrice.

Marais et al. (137) ont également observé ce phénomène sur des matrices de polyesters insaturés. Les auteurs l'attribuent au rôle plastifiant de l'eau dans la matrice. L'expression privilégiée par les auteurs est la suivante :

$$D = D_0 \exp(\gamma C) \quad \text{Eq. 39}$$

où C est exprimée en mmol.cm^{-3} , D_0 est le coefficient de diffusion pour $C=0$ et γ est une constante appelée coefficient de plastification exprimée en $\text{cm}^3.\text{mmol}^{-1}$.

La teneur en eau à saturation peut être aisément déterminée à partir de suivis gravimétriques. Son ordre de grandeur est très important puisque le vieillissement humide sera d'autant plus rapide que la teneur en eau dans la matrice est importante.

En atmosphère humide, la relation empirique généralement rencontrée dans la littérature liant la teneur maximale en eau dans la matrice avec le taux d'humidité est la suivante :

$$W_\infty = a \times [\%HR]^b \quad \text{Eq. 40}$$

où $[\%HR]$ est le taux d'humidité relative et a et b sont des constantes. Les valeurs de b dépendent essentiellement du matériau et sont de l'ordre de l'unité (138).

Dans la plupart des cas, la masse à saturation est indépendante de la température (138,139). Cependant, certains auteurs ont observé la croissance de l'absorption d'eau à l'équilibre avec la température pour des réseaux époxy/amine (140) et polyesters insaturés/styrène (141). Dans ce second cas, une relation empirique permet de décrire l'évolution de W_∞ en fonction de la température :

$$W_\infty = k \times (T - T_0) \quad \text{Eq. 41}$$

où k est indépendant de la température et dépend de la structure du réseaux polyester. T_0 correspond à la température de transition γ . La variation de W_∞ en fonction de la

température est expliquée par le fait que les molécules d'eau se logent dans une fraction de volume créée par l'expansion du matériau au-dessus de la transition γ .

1.2.2. Dégradation hydrolytique

Nous allons décrire dans ce paragraphe les conséquences du vieillissement hydrolytique sur les propriétés mécaniques des réseaux polymères. La présence d'eau dans les matrices organiques va induire à court terme un vieillissement physique dû à la plastification du réseau par les molécules d'eau et un vieillissement chimique à plus long terme résultant de l'hydrolyse des fonctions sensibles à l'humidité (142).

1.2.2.1. Vieillissement physique par absorption d'eau

Lorsque le polymère absorbe des molécules d'eau, celles-ci s'immiscent dans le réseau en établissant des liaisons hydrogènes avec les chaînes macromoléculaires, au détriment des liaisons secondaires préexistantes (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène). Les travaux de Koenig ont permis de mettre en évidence par spectroscopie infrarouge l'interaction entre les molécules d'eau et les groupements polaires d'une matrice DGEBA/anhydride d'acide (143). Par suite, la mobilité moléculaire du réseau augmente et les conséquences sur les propriétés mécaniques sont une diminution de la température de transition vitreuse et du module élastique ainsi qu'une augmentation de l'allongement à la rupture.

Les exemples de plastification de matrices organiques par l'eau sont très nombreux dans la littérature et résultent souvent d'un abaissement de la température de transition vitreuse (T_g) important. De manière générale, l'absorption de 1 % d'eau par une matrice organique provoque une diminution de T_g d'environ 10 °C pour des systèmes aussi différents que : TGDDM époxy/DDS (144), polyuréthane diacrylate (145), DGEBA/DDA (146,147), ainsi que polyesters insaturés/styrène (148).

Ces phénomènes de plastification peuvent être considérés comme réversibles, car ils n'engendrent pas d'altération de la structure chimique du réseau. Cependant, divers processus sont induits lors de la plastification ou l'élévation de température et modifient irréversiblement le matériau :

l'effet plastifiant de l'eau peut réactiver certaines réactions en favorisant la relaxation des tensions internes, on observe donc une post-cuisson des résines

qui n'auraient pas atteint un degré de réticulation élevé. Ce phénomène a été observé par Gedde (149) sur des poly(éther)uréthane diacrylates en immersion dans l'eau à 85 °C.

dans le cas de vieillissements hydrolytiques en immersion dans l'eau, l'extraction de molécules libres qui n'auraient pas réagi provoque aussi une augmentation de la T_g du matériau,

la relaxation de contraintes résiduelles, peut-être facilitée à l'état plastifié, des réarrangements morphologiques divers (tels qu'une post-cristallisation) peuvent se produire.

Les processus physiques induits par le vieillissement hydrolytique sont donc complexes et dépendent beaucoup de l'état du matériau (degré de polymérisation, contrainte interne...) avant le gonflement par les molécules d'eau.

Si l'exposition aux conditions humides est poursuivie, les fonctions chimiques sensibles à l'hydrolyse réagissent avec les molécules d'eau provoquant une dégradation irréversible du matériau.

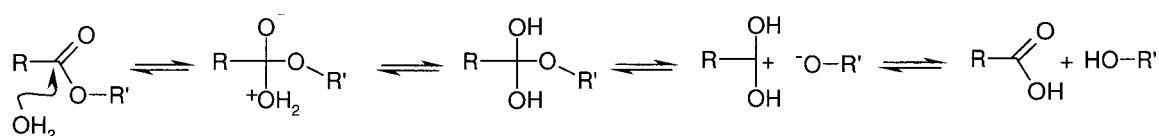
1.2.2.2. Vieillissement chimique par absorption d'eau

De nombreuses études ont été menées pour déterminer l'influence de la structure chimique des prépolymères sur la résistance à l'hydrolyse des matériaux réticulés correspondants (150). La sensibilité des matrices au vieillissement hydrolytique dépend de plusieurs facteurs.

La concentration en fonctions hydrophiles influe directement sur la concentration en eau dans le matériau, et donc sur sa tendance à l'hydrolyse. Les fonctions particulièrement hydrophiles sont les amides, les acides, les alcools, les amines et à un degré moindre les fonctions éther, cétone, ester et nitrile.

La résistance à la dégradation hydrolytique d'un matériau dans sa globalité est liée à la tenue de son point le plus vulnérable. Plusieurs études ont démontré que le point faible face à l'hydrolyse de matrices de type polyesters insaturés et vinylester est la fonction ester (151,152,153), les réseaux vinylesters résistant mieux à l'hydrolyse et ce, en partie,

parce que la concentration en fonction ester est plus faible dans ces matrices (154). Dans le cas des poly(ester)uréthanes, où le polyester constitue le segment souple du polymère, l'humidité conduit également à l'hydrolyse des fonctions esters (155). Dans ce type de polymère, Penati a pu montrer que la longueur des segments souples et donc la concentration en fonction ester détermine la tenue à l'hydrolyse des matrices (156). En effet, les fonctions particulièrement hydrolysables sont les esters, les amides et les imides, les fonctions éthers et uréthanes sont également réactives vis à vis de l'eau mais à un degré moindre que les précédentes. L'hydrolyse d'une fonction ester suit le mécanisme suivant :



R 12

La réaction d'hydrolyse est une réaction catalysée par voie basique ou acide. Ce dernier cas indique qu'une réaction d'hydrolyse d'un ester menant à la formation d'un acide carboxylique est en théorie une réaction autocatalysée. Il faut également noter le caractère réversible de l'hydrolyse - estérification qui peut laisser envisager l'établissement d'un équilibre des réactions chimiques de la matrice polyester si le matériau légèrement dégradé est séché.

Dans le cas des réseaux DGEBA/diamines qui ne possèdent pas de fonction ester, plusieurs études ont montré que la fonction amine tertiaire constituait le point faible des matrices (157,158).

L'environnement stérique de la fonction ester paraît aussi avoir son importance. Dans le cas des vinylesters, aussi bien que dans celui des polyesters insaturés, la présence du groupement bisphénol A à structure rigide et encombrée constitue une protection de l'ester vis à vis de l'eau. De même, dans le cas des vinylesters à base de bisphénol A et d'acide méthacrylique, le méthyle du groupement méthacrylate constitue un « obstacle » entre l'ester et l'eau.

L'hydrolyse s'accompagnant de la formation de groupements polaires (acides et hydroxyles), la matrice voit donc son hydrophilie augmenter progressivement au cours de l'hydrolyse, provoquant une tendance à une plus forte sorption d'eau.

La vitesse de l'acte chimique élémentaire de coupure hydrolytique est très faible et la cinétique de l'hydrolyse sera d'autant plus lente à température ambiante qu'elle peut être contrôlée par la diffusion de l'eau à travers la matière. En effet, si le temps caractéristique de l'hydrolyse est inférieur à celui de la diffusion, l'hydrolyse est alors contrôlée par la diffusion et les couches superficielles du matériau polymérique seront davantage dégradées que les couches internes.

La résistance à l'hydrolyse est donc contrôlée par un ensemble complexe de paramètres. De plus, dans certains cas, le matériau subit une dégradation par pression osmotique induisant la formation de cloques et de fissures. Celles-ci résultent de la formation dans le matériau de poches de produits solubles dans l'eau, résultant de la dégradation hydrolytique ou d'une mauvaise réticulation (159). Ces phénomènes sont surtout induits dans la cas de vieillissement en immersion dans l'eau (160).

1.2.2.3. Suivi du vieillissement hydrolytique dans les matrices polymères

En ce qui concerne le gonflement des matrices en présence d'eau, la méthode la plus couramment utilisée est le suivi gravimétrique (161). Cette technique, relativement simple à mettre en œuvre, permet d'avoir accès au modèle diffusion (généralement Fick ou Langmuir), à la masse à saturation, au coefficient de diffusion et dans certains cas, aux différents phases d'évolution du matériau. D'autres techniques ont été mises en œuvre par infrarouge en réflexion (ATR) pour suivre la diffusion de l'eau dans le matériau (162).

Afin d'étudier, la réaction chimique d'hydrolyse et sa cinétique, il est nécessaire de suivre la concentration en fonction esters du réseau. Les méthodes employées dans la littérature sont diverses :

- les méthodes spectrométriques telles que la spectroscopie infrarouge,
- les dosages acido-basiques effectués sur les bains d'immersion d'échantillons vieillis pour déterminer la concentration en acides formés (163),

les méthodes chromatographiques appliquées à l'analyse des bains d'immersions qui autorisent le suivi des concentrations des différents produits de dégradation extraits,

les méthodes viscoélasticimétriques qui permettent d'opérer un suivi du module au plateau caoutchoutique, qui d'après la théorie de Flory (164), est lié à la densité de réticulation, celle-ci décroissant à chaque acte d'hydrolyse du réseau (165).

Bien sur, cette liste n'est pas exhaustive et chaque système permet l'utilisation de techniques particulières liées à la morphologie et à la nature des matrices. Par exemple, dans la cas d'un adhésif poly(éther)uréthane, la diffraction des rayons X aux grands angles a permis de suivre les réactions d'hydrolyse dans les phases souples (polyéther) et dures (uréthanes) du réseau (166).

Cette présentation rapide des adhésifs structuraux nous a permis de montrer que les adhésifs acryliques structuraux polymérisables par ionisation, groupe auquel appartiennent les adhésifs choisis pour cette étude, ont une structure chimique semblable à leurs homologues de type thermodurcissables. Ces matériaux à haute température de transition vitreuse présentent une conversion limitée par la vitrification du réseau formé au cours de la polymérisation. L'évolution à long terme de ces matériaux va, bien sûr, dépendre des conditions d'utilisation. Nous avons étudié les processus qui sont susceptibles de se produire lors du vieillissement thermique (oxydation, post-polymérisation) et du vieillissement hydrolytique (effets physiques et hydrolyse du réseau).

Il est important de bien connaître les propriétés initiales des réseaux polymères afin de décrire ces différents processus. Nous avons donc étudié, dans une première partie, la polymérisation et les propriétés mécaniques des réseaux formés sous faisceau d'électrons.

2. Polymérisation des résines sous faisceau d'électrons

Nous présenterons dans ce paragraphe l'étude cinétique sur films minces (10 μm) ainsi que la caractérisation des propriétés thermo-mécaniques des adhésifs. Nous nous sommes appuyés pour cela sur les résultats des travaux effectués sur la résine du composite (37). L'un des adhésifs (AdEpAc) présente une formulation très proche de la matrice du composite (EpAc) alors que le second est de nature chimique très différente (AdUrMAc). Il nous a donc semblé intéressant d'effectuer une étude comparative de la polymérisation sous faisceau d'électrons des trois formulations.

2.1. Etude cinétique sur films minces

Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire sur la résine du composite ont permis de mettre en évidence trois régimes cinétiques différents présentés sur le graphique de la figure 140 (37).

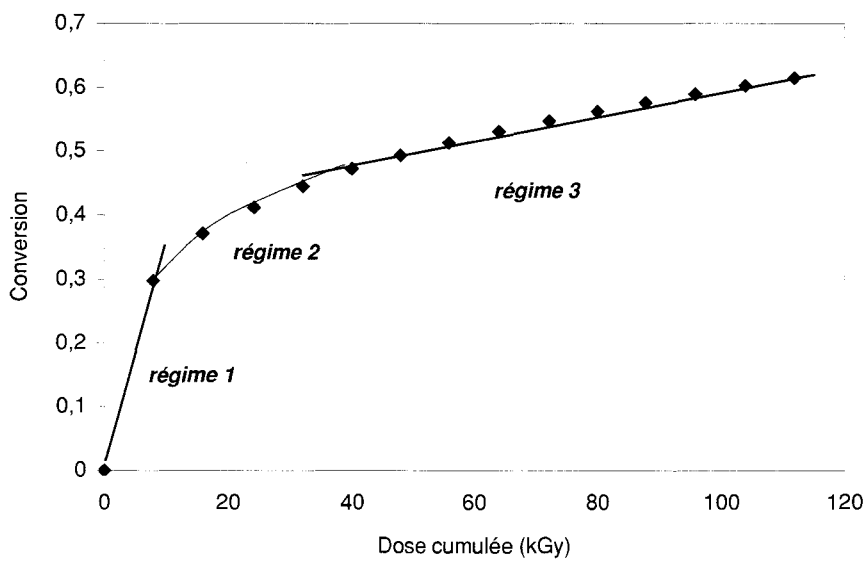


Figure 140 : Définition des trois régimes cinétique, résine EpAc.
Générateur CB150. Incréments de doses : 8,5 kGy. Débit de dose : 75 kGy.s⁻¹.

Avant d'interpréter les différents régimes observés, nous devons faire plusieurs remarques liées à l'acquisition des données expérimentales :

la validité de reconstitution des cinétiques de polymérisation par incréments de doses de rayonnement a été vérifiée en réalisant des cinétiques avec des incréments de doses variables. A débit de dose constant, les conversions obtenues se superposent bien.

la présence de ces trois régimes cinétiques a été démontrée pour plusieurs débits de doses et sur des cinétiques reconstituées avec des incréments de dose minimaux (de l'ordre du kGy) afin d'obtenir une résolution maximale du tracé.

Nous avons détaillé ci-après les caractéristiques des trois régimes cinétiques mis en évidence par les suivis spectroscopiques :

Premier régime cinétique

La vitesse de polymérisation obéit à la relation suivante :

$$V_p = k_1 \times \dot{D}^{1/2} \quad \text{Eq. 42}$$

où V_p est la vitesse de polymérisation (s^{-1}), k_1 la constante de vitesse ($kGy^{-1/2} \cdot s^{-1/2}$) et $\dot{D}$ le débit de dose ($kGy \cdot s^{-1}$).

Note : V_p (s^{-1}) représente la vitesse normalisée, c'est à dire le rapport entre la vitesse absolue ($mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$) et la concentration massique initiale en fonctions monomères ($mol \cdot kg^{-1}$).

Dans ce régime, la vitesse de polymérisation est proportionnelle à la racine carrée du débit de dose, ce qui correspond à une réaction intervenant dans un milieu autorisant les terminaisons bimoléculaires. Ces conditions n'existent que dans les tous premiers instants de la polymérisation.

Second régime cinétique

Il s'agit d'un régime intermédiaire. La polymérisation se poursuit dans un milieu en cours de forte évolution physique.

Troisième régime cinétique

La polymérisation s'effectue en milieu vitreux. En fin de polymérisation, la vitesse est proportionnelle au débit de dose :

$$V_p = k_3 \times \dot{D} \quad \text{Eq. 43}$$

où V_p est la vitesse de polymérisation (s^{-1}), k_3 la constante de vitesse (kGy^{-1}) et $\dot{D}$ le débit de dose ($kGy \cdot s^{-1}$).

La mobilité des chaînes en croissance est fortement réduite et les réactions de terminaison, se produisent par occlusion monomoléculaire au sein de zones en cours de vitrification.

Nous avons suivis, selon le même protocole expérimental, les cinétiques de polymérisation des adhésifs sur films minces afin de pouvoir comparer leur réactivité à celle de la résine EpAc. Les cinétiques de polymérisation pour les trois formulations dans les mêmes conditions sont représentées sur la figure 141.

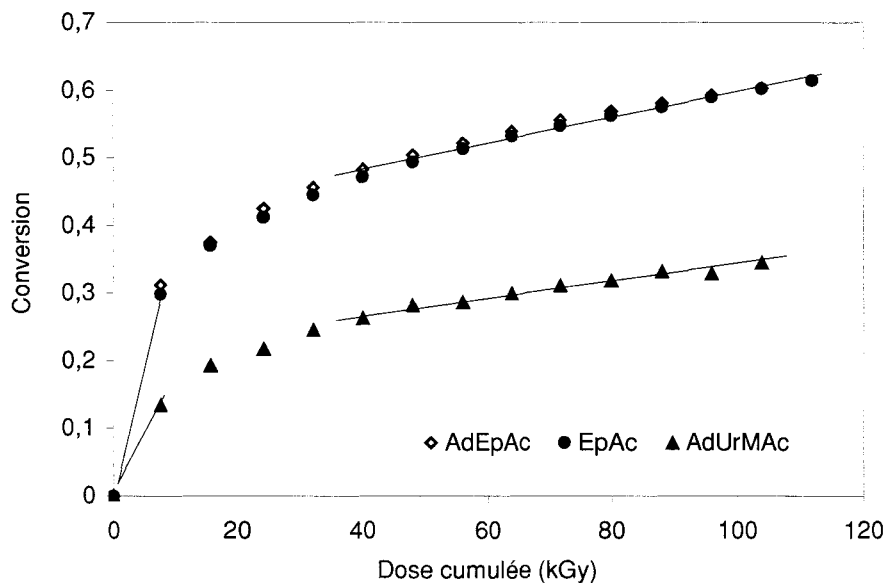


Figure 141 : Comparaison des cinétiques de polymérisation des trois formulations. Générateur CB150. Incréments de doses : 8,5 kGy. Débit de dose : 75 kGy.s⁻¹.

Les courbes représentant les cinétiques de polymérisation de la résine du composite (EpAc) et de l'adhésif sont pratiquement superposables (AdEpAc) ce qui pourrait être attribué à leur grande similitude de composition. Toutefois, il serait imprudent de conclure trop rapidement sur l'interprétation de ce constat expérimental dans la mesure où nous ne prenons pas en compte ni la fonctionnalité, ni la nature des fonctions réactives du second constituant principal du mélange (diluant réactif ou élastomère acrylique). Le paramètre pertinent à comparer serait la conversion absolue dont la dérivée est la vitesse vraie du processus qui dépend de la concentration initiale en fonctions acrylate dans le milieu. Nous analyserons ces résultats plus en détail, dans le paragraphe suivant, avec les renseignements complémentaires obtenus sur les propriétés thermomécaniques des films.

Les taux de conversion atteints pour une dose de 100 kGy ne sont pas maximum dans le cas des trois formulations et restent très faible dans le cas de l'adhésif polyuréthane diméthacrylate (AdUrMAc). Ceci est assez différent des formulations acryliques couramment utilisées au laboratoire. A titre d'exemple, des essais réalisés sur une résine polyuréthane triacrylate diluée ont montré des taux de conversion de 80 % pour des doses de polymérisation très faibles (5 kGy) et atteignent une conversion proche des 100 % pour 100 kGy (Tableau 24). La conversion incomplète des fonctions (méth)acrylates peut s'expliquer par leur température de transition vitreuse élevée.

Résine	Taux de conversion des doubles liaisons	Température de transition vitreuse
Polyuréthane triacrylate dilué	0,8	60 °C
AdUrMAc	0,2	50 °C
EpAc	0,3	50 °C
AdEpAc	0,3	30 °C

Tableau 24 : Corrélation entre le taux de conversion observé au début du 3^{ème} régime cinétique et la température de transition vitreuse.

Le plafonnement de la conversion peut donc s'expliquer par la vitrification du milieu. On peut noter la T_g de 50°C pour une conversion de seulement 20 % des fonctions réactives dans le cas de l'adhésif à base de AdUrMAc. Les segments polyuréthane confèrent une rigidité importante au système. Les résines étudiées présentent donc une conversion limitée lorsque la polymérisation est effectuée à température ambiante. En effet, la polymérisation est effectuée sur films très fins de 10 μ m, la chaleur due au rayonnement peut être négligée, l'échauffement est donc principalement causé par l'exothermie de la réaction en début de polymérisation et la température maximale atteinte dans le film de résine EpAc a pu être estimée à 40°C (37). Dans le cas de la polymérisation sous faisceau d'électrons de matériaux épais, les effets de température sont beaucoup plus importants et la température peut atteindre 200 °C en certains endroits des échantillons sous forme de blocs. Les conversions atteintes par les résines sont donc plus importantes comme le montre le graphique de la figure 142.

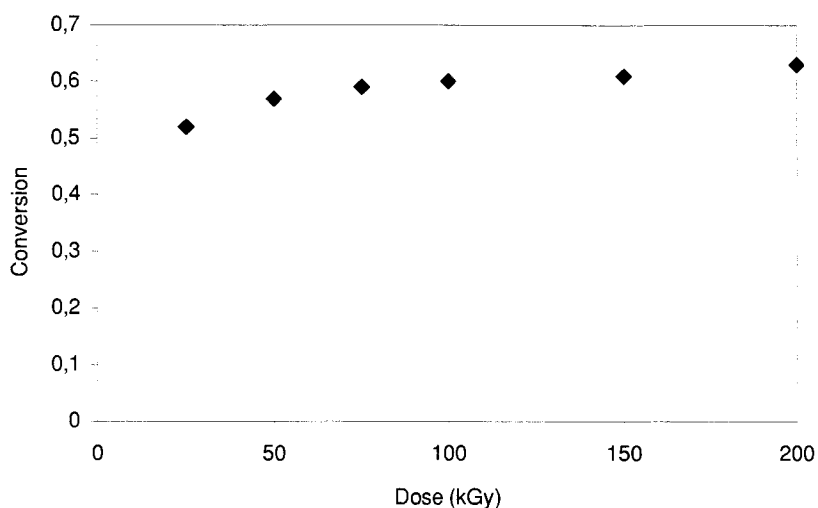


Figure 142 : Polymérisation de l'adhésif AdUrMAc sur forme de plaques de 2 mm d'épaisseur. Unipolis, fréquence 500 Hz, incrément de dose de 25 kGy.

Lors d'une polymérisation effectuée sur des plaques de 2 mm d'épaisseur, l'effet de température est plus important et autorise la formation d'un réseau plus dense, de T_g supérieure. Les conversions atteintes par l'adhésif sont plus importantes.

La figure 141 montre la présence des trois régimes cinétiques pour les différentes formulations. La vitesse initiale de polymérisation semble plus faible dans le cas de l'adhésif AdUrMAc et peut s'expliquer par la nature des fonctions réactives qui sont des méthacrylates connus pour être moins réactifs que les acrylates sous rayonnement ionisant. Le flux de chaleur provoqué par l'exothermie de la réaction de polymérisation est donc probablement moins élevé que dans le cas des deux autres formulations. Il s'agit sans doute d'une autre explication possible aux faibles taux de conversion atteints pour cet adhésif lors de la polymérisation sous forme de films fins.

Nous avons ensuite étudié, par analyse thermomécanique dynamique (DMTA), les propriétés viscoélastiques des réseaux formés sous bombardement électronique.

2.2. Propriétés thermo-mécaniques des réseaux

Nous avons présenté, sur les graphiques des figures 143 et 144, l'évolution de la courbe de $\tan \delta$ au cours de la polymérisation sous faisceau d'électrons de films de 100 μm d'épaisseur d'adhésifs.

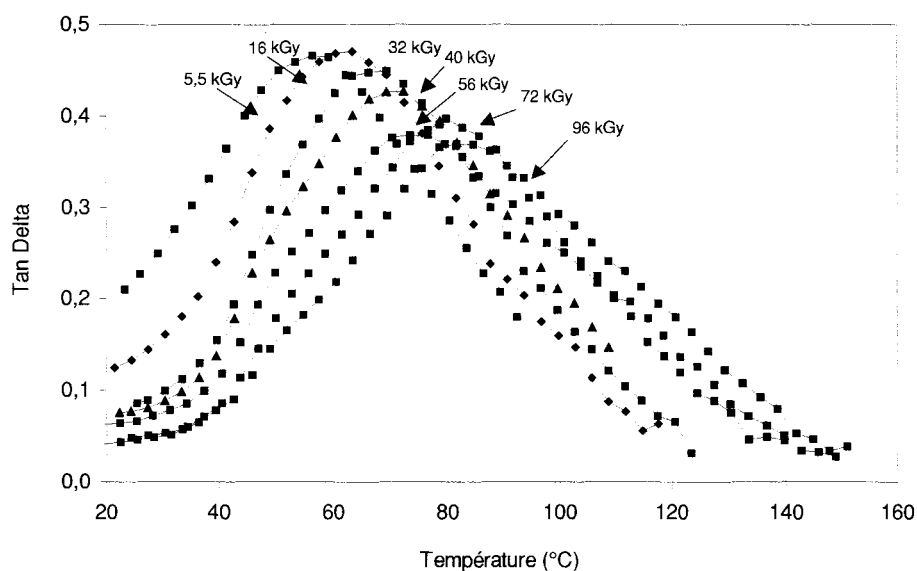


Figure 143 : Variation de $\tan \delta$ en fonction de la dose, adhésif AdEpAc.
Générateur CB 150, débit de dose : 75 kGy/s.

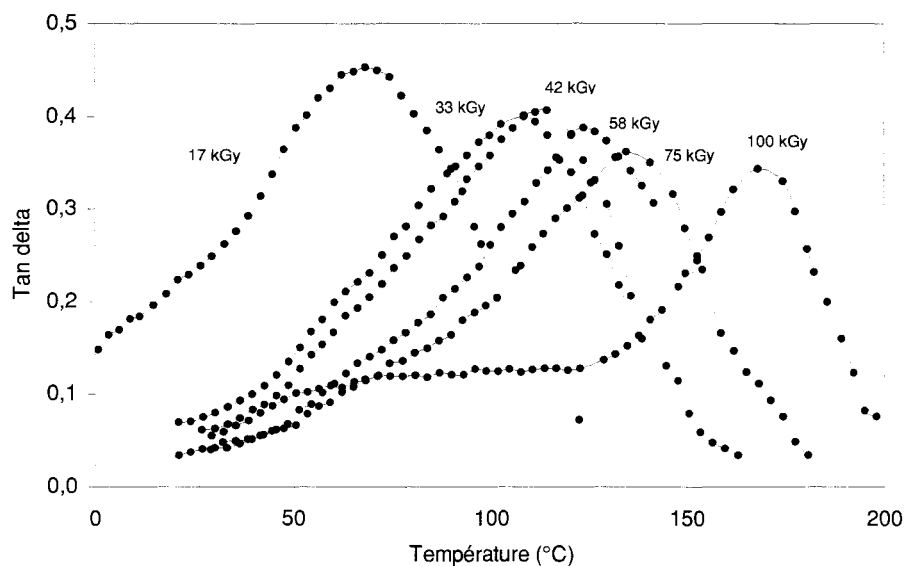


Figure 144 : Variation de $\tan \delta$ en fonction de la dose, adhésif AdUrMAc.
Générateur CB 150, débit de dose : 75 kGy/s.

La température de transition vitreuse augmente bien sûr avec la dose d'irradiation. Dans le cas la résine AdEpAc, l'enveloppe de $\tan \delta$ reste assez large tout au long de la polymérisation (environ 60°C à mi-hauteur) et les températures de transition vitreuse atteintes (maximum de $\tan \delta$) restent inférieures à 100°C même pour les doses les plus élevées. L'amplitude des variations de $\tan \delta$ est beaucoup plus importante dans le cas de l'adhésif AdUrMAc, jusqu'à atteindre des températures de transition vitreuse de 170 °C pour une dose

de 100 kGy. De plus, la largeur de l'enveloppe de $\tan \delta$ diminue au cours de la polymérisation. On observe une large enveloppe pour les faibles doses et une enveloppe plus fine avec un épaulement sur la partie gauche pour les plus fortes doses.

Afin d'analyser ces résultats, nous avons ensuite cherché à corréler les propriétés mécaniques du matériau à l'avancement de la polymérisation évalué par spectroscopie infrarouge. Nous avons représenté ci-dessous, les valeurs de transition vitreuse mesurées par DMTA en fonction de la conversion des fonctions acryliques pour la résine EpAc et l'adhésif AdEpAc.

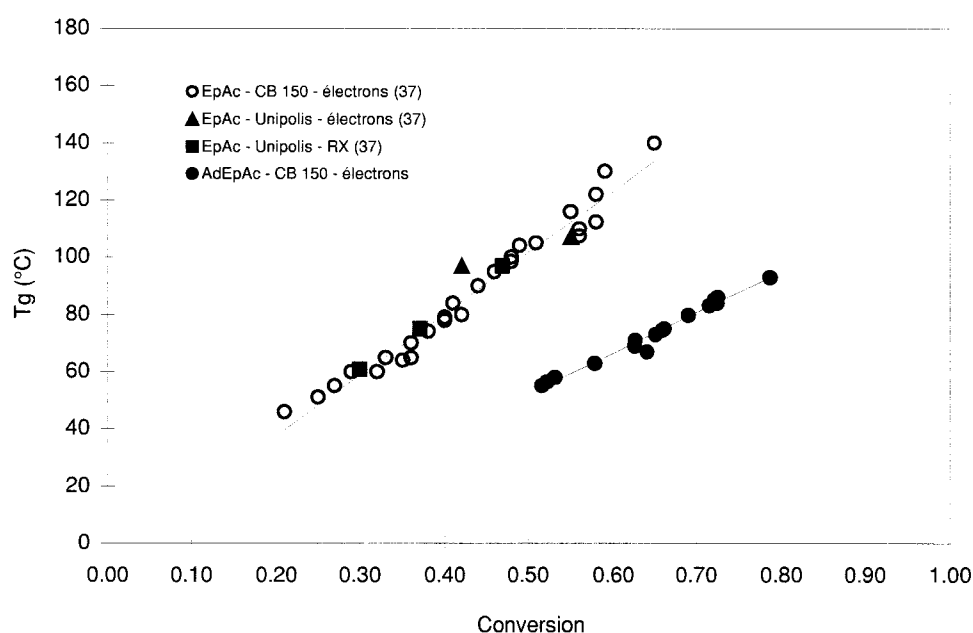


Figure 145 : T_g mesurée par DMTA pour les résine EpAc et AdEpAc en fonction de la conversion des fonctions acryliques. Films de 100 μm Débits de dose variable.

L'étude de la résine EpAc avait permis de mettre en évidence une relation bijective entre la conversion et la température de transition vitreuse de la résine sur le domaine de conversion analysé (37). La relation apparemment linéaire trouvée sur la figure 145 ne peut s'étendre à des avancements de réaction très faibles, ni à des conversions élevées. Les graphes complets de $T_g = f(\pi)$, présentent une concavité tournée vers les hautes températures. Différents groupes d'auteurs ont introduit des relations entre structure et propriétés basées sur des approches de thermomécanique des réseaux. Nous pouvons citer les approches de Di Benedetto et Couchman basées sur des considérations entropiques (167,168), l'approche de Dusek et Havlicek plus empirique (169) et l'approche de Bowman basée sur la

théorie du volume libre (170). Nous ne détaillerons pas ces modèles dans le cadre de notre étude, notre objectif était simplement de montrer que les deux paramètres sont intimement liés. Il sera intéressant de voir comment évoluent la T_g et la conversion du matériau lors du traitement post-thermique et du vieillissement hydrolytique.

Il existe aussi une relation bijective entre la valeur de la conversion et celle de la température de transition vitreuse sur le domaine de conversion étudié pour l'adhésif AdEpAc. Bien que nous ayons constaté une évolution similaire du taux de conversion relatif des fonctions acrylate lors de la polymérisation de films fins de 10 μm de chaque type de formulation sous faisceau d'électrons, les T_g obtenues pour l'adhésif pour une même conversion sont nettement plus faibles avec un écart compris entre 50°C et 80°C selon les degrés de conversion. Ce résultat peut s'interpréter par des densités moyennes de réticulation très différentes résultant de la nature du second constituant de chaque résine :

Dans la résine EpAc, il s'agit d'un diluant de type acrylate multifonctionnel, tandis que pour l'adhésif AdEpAc, il s'agit d'un élastomère acrylique qui présente généralement une faible teneur en fonctions réactives. La concentration initiale en fonctions polymérisables est donc plus élevée dans le cas de la résine EpAc. Pour une même conversion, le nombre de fonctions ayant réagi est supérieur pour la résine, la densification du réseau est plus importante. Les T_g sont ainsi plus élevées.

D'autre part, l'élastomère acrylique utilisé dans la formulation de l'adhésif AdEpAc, qui possède une faible température de transition vitreuse, diminue celle du mélange homogène. La compatibilité limitée de ces constituants augmente aussi la largeur du pic de $\tan \delta$ (mélange hétérogène), la température de transition vitreuse mesurée au maximum de $\tan \delta$ est donc à prendre avec précaution.

Les résultats sont un peu différents dans le cas du deuxième adhésif qui semble présenter une morphologie de réseau plus complexe comme le montre le graphique de la figure 146.

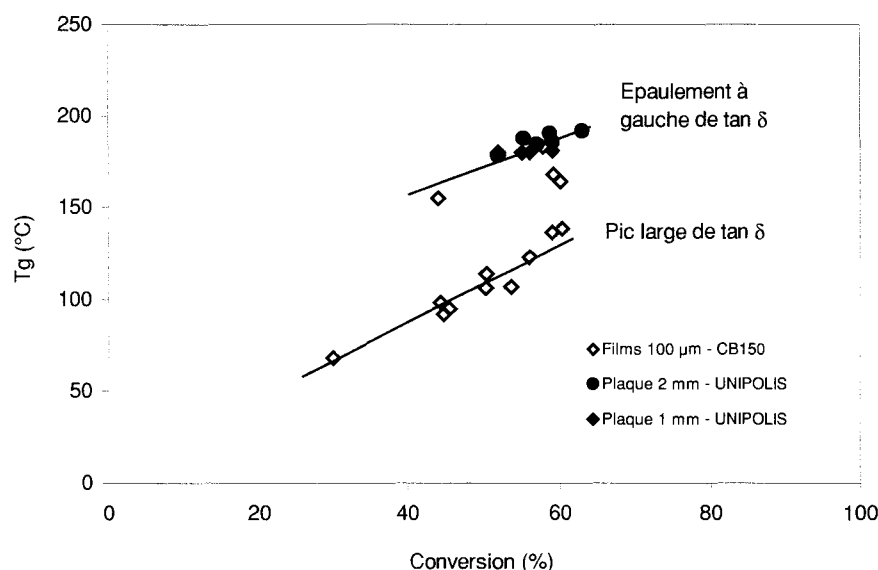


Figure 146 : Tg mesurée par DMTA pour l'adhésif AdUrMAc en fonction de la conversion des fonctions acryliques. Débits de dose variable.

Comme nous l'avions montré sur la figure 144, l'enveloppe de $\tan \delta$ peut adopter deux formes distinctes qui semblent être caractéristiques de deux morphologies possibles pour le réseau. Ce comportement a déjà été largement observé dans le cas de réseaux polyuréthanes acrylates (171,172). La présence d'un pic large au début de polymérisation est typique d'un réseau dans lequel se produit une séparation de phases : une phase souple constituée des segments polyethers et une phase dure constituée des segments uréthane et diluants réactifs. La densification du réseau au cours de la polymérisation supprime en partie la séparation de phases et rompt la continuité dans la phase souple. Il ne reste alors plus qu'un épaulement vers les basses températures sur l'enveloppe de $\tan \delta$.

Nous n'avons pas effectué d'étude complémentaire sur les facteurs pouvant exercer une influence sur l'obtention de l'une ou l'autre des morphologies (température de polymérisation, conversion des doubles liaisons...). Nous verrons dans les paragraphes suivants comment nous nous sommes affranchis de la présence de ces deux morphologies.

La mesure du module de conservation au plateau caoutchoutique, E'_c permet d'évaluer la masse entre nœuds de réticulation M_c à partir de l'équation simplifiée relative à l'élasticité caoutchoutique (Eq. 14). Nous avons calculé la valeur de la masse entre nœuds de réticulation pour différents échantillons des deux adhésifs et nous l'avons comparée aux résultats antérieurs obtenus sur la résine du composite.

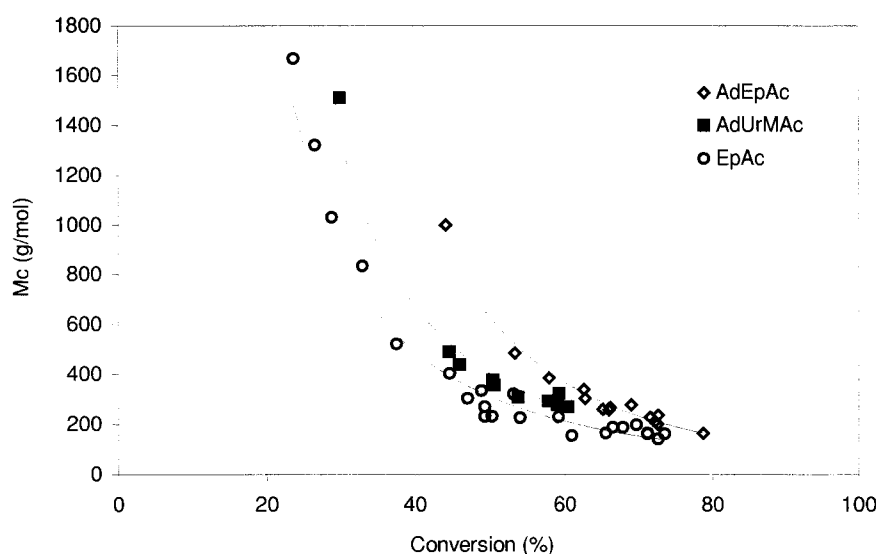


Figure 147 : Variation de la masse entre nœuds de réticulation en fonction de la conversion.

De manière qualitative, on voit que la masse entre nœuds de réticulation décroît rapidement avec la conversion des fonctions acryliques jusqu'à atteindre des valeurs apparentes de M_c inférieures à la masse molaire des prépolymères, confirmant ainsi la densification importante des réseaux apportée par les diluants réactifs. Le réseau de l'adhésif AdUrMAc est légèrement moins dense ($M_c \sim 300$ g/mol) que ceux des résines epoxy-acrylates ($M_c \sim 200$ g/mol). De plus, à taux de conversion constant, la densité du réseau de la résine EpAc est la plus importante, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle la concentration en fonction réactive est plus importante dans la résine que dans l'adhésif AdEpAc.

Cette étude a permis de comparer la réactivité sous faisceau d'électrons et les propriétés thermo-mécaniques des adhésifs par rapport à celles de la matrice du composite. Ces données nous seront très utiles dans la suite de l'étude et notamment pour comprendre les phénomènes induits par un traitement thermique dans les résines que nous allons présenter dans le paragraphe suivant.

3. Vieillissement thermique des formulations acryliques

Les caractérisations par spectroscopie IRTF des réseaux tridimensionnels formés par les résines au cours de la polymérisation sous faisceau d'électrons nous ont permis de montrer que la conversion des fonctions acryliques n'est pas complète. Ces fonctions vont être susceptibles de réagir par activation thermique. Nous ne pouvons pas exclure, non plus, la présence de phénomènes de thermo-oxydation lors du vieillissement thermique. Nous avons donc, dans un premier temps, cherché à identifier les processus majoritaires susceptibles de se produire dans la résine et les adhésifs lors d'une élévation de température.

3.1. Identification des processus induits par le vieillissement thermique

Des films fins (10 μm) de résines possédant différentes conversions initiales ont été placés dans des enceintes thermiques à des températures de 20, 50 et 90 °C pendant 90 jours. Les principales modifications intervenant dans le spectre infrarouge des résines au cours du traitement thermique paraissent essentiellement dues au phénomène de post-polymérisation. En effet, les modifications spectrales obtenues sont très semblables à celles que l'on peut observer lors de la polymérisation des résines sous rayonnement ionisant.

Afin d'écarter la présence de phénomènes de thermo-oxydation dans les réseaux polymères dans la gamme de temps et de température étudiée, nous avons comparé les spectres infrarouge des résines polymérisées sous bombardement électronique à ceux de résines vieilles 90 jours à 90 °C.

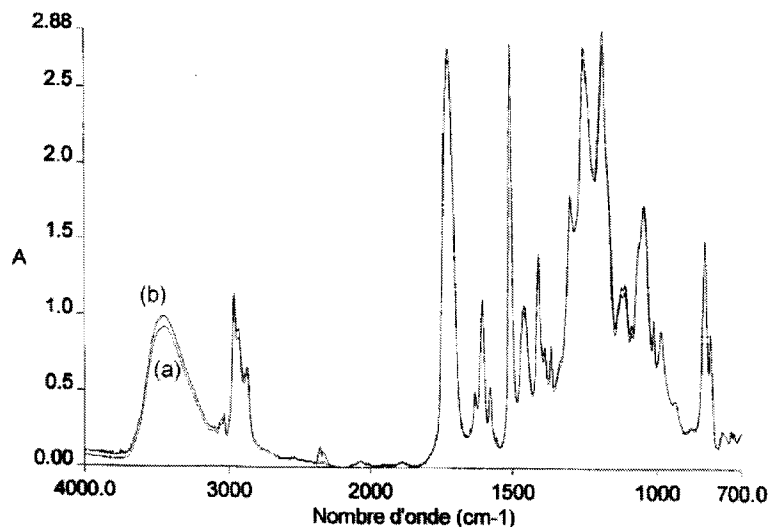


Figure 148 : Spectres infrarouge de la résine EpAc (films 10 μm)
 (a) Polymérisation sous EB (Générateur CB150). Débit de dose : 75 kGy.s^{-1} . Dose totale cumulée : 130 kGy.
 (b) Polymérisation sous EB (Générateur CB150). Débit de dose : 75 kGy.s^{-1} .
 Dose totale cumulée : 36 kGy + 90 jours en enceinte thermique à 90°C .

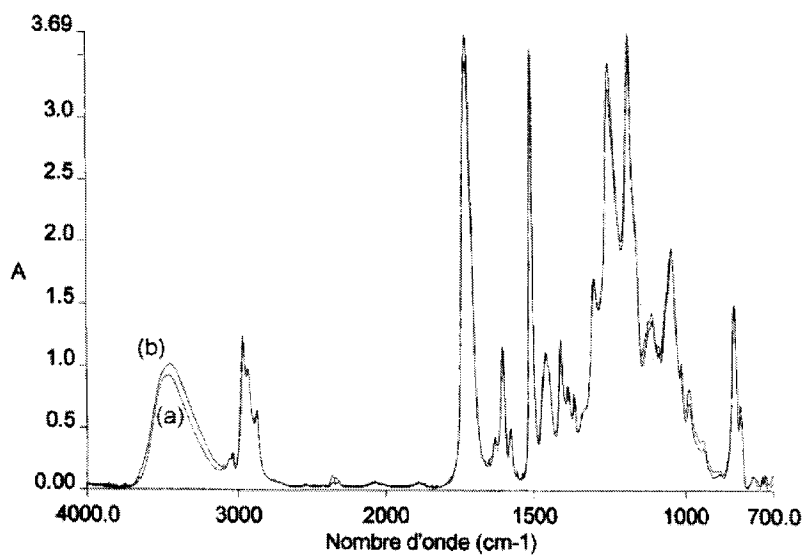


Figure 149 : Spectres infrarouges de la résine AdEpAc (films 10 μm)
 (a) Polymérisation sous EB (Générateur CB150). Débit de dose : 75 kGy.s^{-1} . Dose totale cumulée : 130 kGy.
 (b) Polymérisation sous EB (Générateur CB150). Débit de dose : 75 kGy.s^{-1} .
 Dose totale cumulée : 36 kGy + 90 jours en enceinte thermique à 90°C .

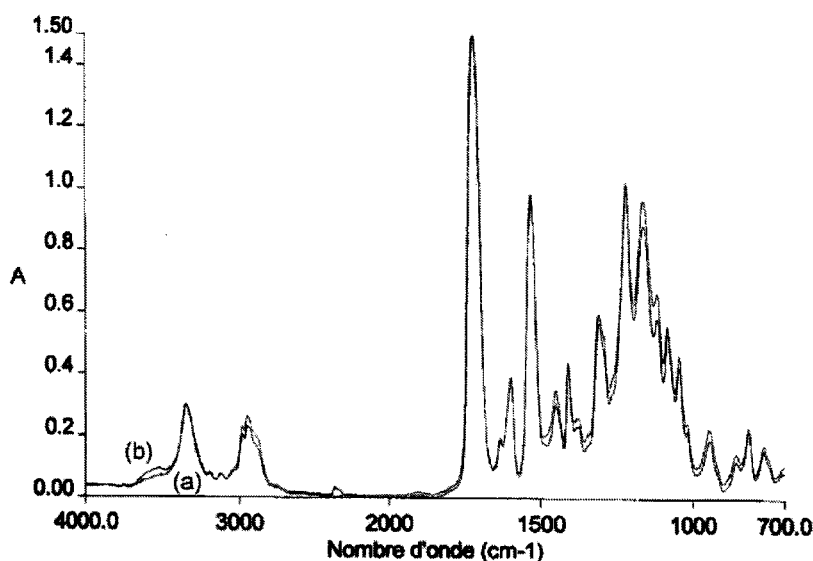


Figure 150 : Spectres infrarouges de la résine AdUrMAc (films 10 μ m)

(a) Polymérisation sous EB (Générateur CB150). Débit de dose : 75 kGy.s⁻¹. Dose totale cumulée : 130 kGy.
 (b) Polymérisation sous EB (Générateur CB150). Débit de dose : 75 kGy.s⁻¹. Dose totale cumulée : 36 kGy + 90 jours en enceinte thermique à 90 °C.

Les spectres infrarouge obtenus après le vieillissement thermique de ces films exposés à l'air ambiant pendant 3 mois à 90 °C sont très proches de ceux obtenus pour les formulations fortement polymérisées sous EB. Ils ne mettent pas en évidence l'apparition de produits d'oxydation dans les zones spectrales caractéristiques des hydroxyles ou des carbonyles. Nous ne pouvons exclure de manière certaine la présence de réactions de thermo-oxydation dans les réseaux, néanmoins si des processus d'oxydation se produisent, ils sont en quantités négligeables par rapport à ceux de post-polymérisation qui vont gouverner l'évolution des propriétés visco-élastiques des réseaux. De plus, leur structure radicalaire devrait logiquement conduire à des additions sur les insaturations des unités monomères résiduelles.

3.2. Post-polymérisation des formulations acryliques

Nous avons souhaité, dans cette partie, étudier de manière plus approfondie les phénomènes de post-polymérisation dans la matrice du composite et les adhésifs.

Lors de la vitrification de matrices polymères, la terminaison des chaînes en croissance s'effectue souvent par occlusion de radicaux (173). L'étude de ce phénomène peut se faire par résonance paramagnétique électronique (RPE). Les radicaux piégés dans les réseaux polymères acrylates ont une très longue durée de vie à température ambiante. On note

notamment une durée de vie supérieure à cinq mois pour l'hexanediol diacrylate à température ambiante sous vide (174). Même s'ils sont isomérisés ou s'ils ont évolué vers une structure plus stable dans leur site d'occlusion, ces radicaux libres peuvent entraîner une post-polymérisation non négligeable, notamment lors d'une activation thermique.

En présence d'oxygène, la concentration des radicaux décroît rapidement et on observe la formation d'hydroperoxydes. Il a été montré que chaque radical propageant peut conduire à la formation de plusieurs hydroperoxydes et amorcer ainsi un processus en chaîne (175).

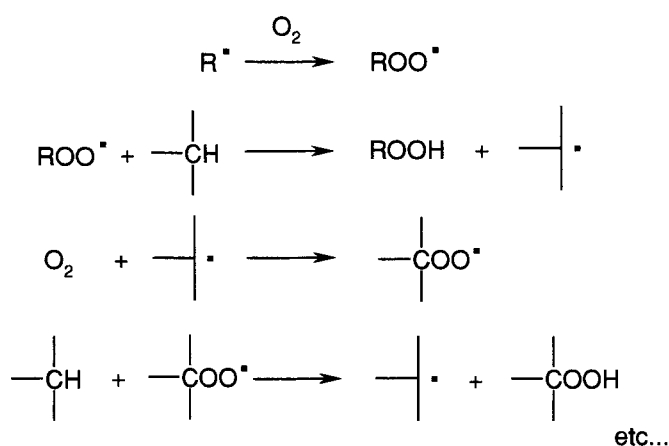


Figure 151 : Action de l'oxygène sur un radical propageant

Les hydroperoxydes formés génèrent, par thermolyse, des radicaux hydroxy et alkoxy. Ceux-ci réagissent avec les doubles liaisons acryliques et induisent une polymérisation additionnelle. L'oxygène de l'air peut ainsi favoriser la post-polymérisation en convertissant les radicaux libres piégés en amorceur thermiquement décomposables.

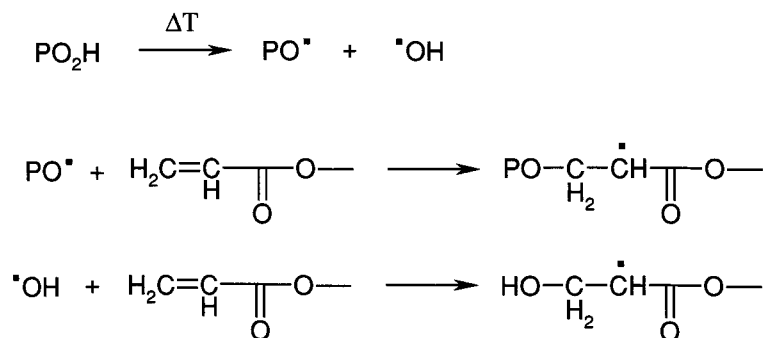


Figure 152 : Post-polymérisation par décomposition des radicaux peroxydes

Nous avons représenté sur le graphique de la figure 153 l'évolution de la conversion de films fins (10 μm) de résine EpAc à 90 °C dans l'air.

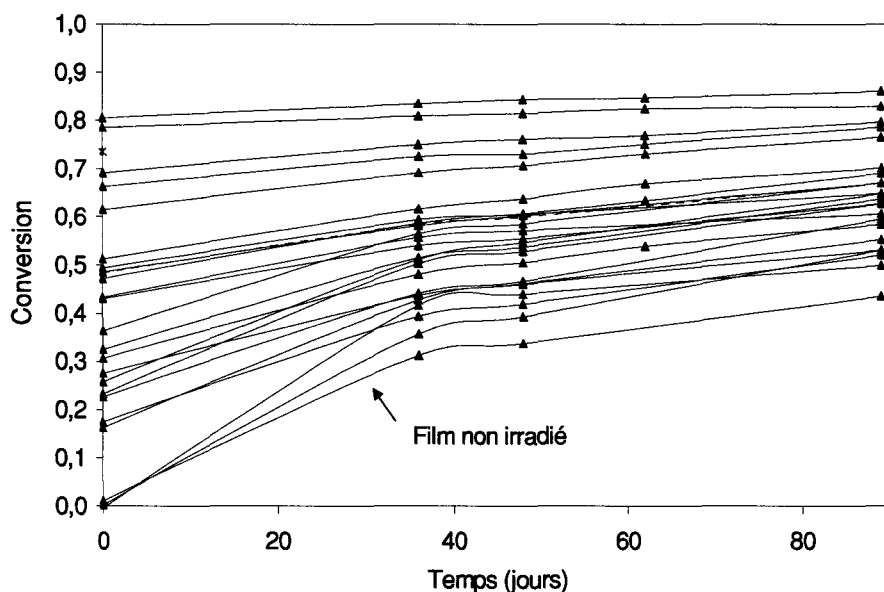


Figure 153 : Evolution de la conversion à 90 °C de films de résine EpAc

Le réseau n'est pas assez dense à faible conversion pour contenir des radicaux occlus. L'augmentation importante (de 40% pour 90 jours à 90°C) de la conversion est essentiellement due à de la polymérisation thermique. On peut remarquer que pour les films irradiés ayant une conversion nulle au départ, l'augmentation de la conversion est plus importante que dans la résine non irradiée. L'ionisation de ces films n'a pas provoqué de polymérisation mais a probablement consommé une partie des inhibiteurs de radicaux libres, ces films sont donc plus sensibles à la polymérisation thermique.

Pour les fortes conversions, à la polymérisation thermique doit s'ajouter la poursuite de la polymérisation par les radicaux occlus. Néanmoins, le réseau est très dense et la mobilité des radicaux (même à 90°C) est assez faible. La conversion augmente tout de même de façon sensible y compris pour les plus fortes conversions initiales.

Les influences du temps de traitement thermique et de la température sont représentées sur les graphiques des figures 154 et 155.

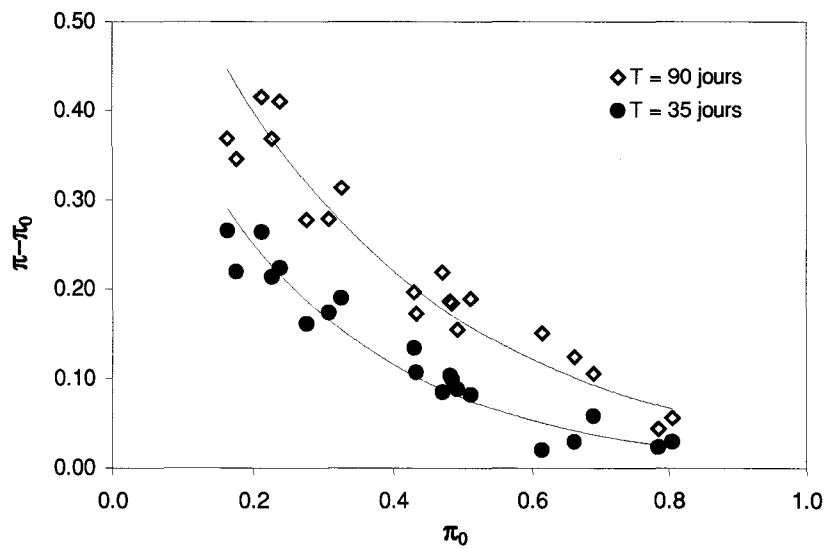


Figure 154 : Evolution relative de la conversion de films de résine EpAc à 90 °C.

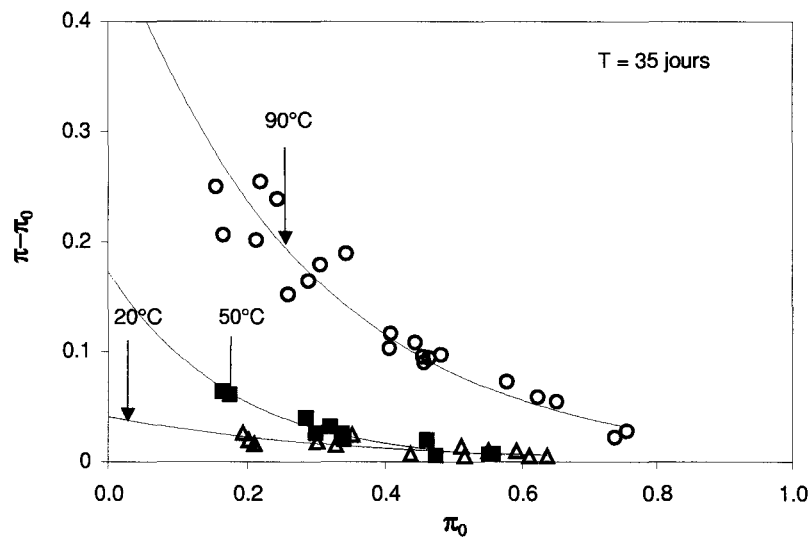


Figure 155 : Evolution relative de la conversion de films de résine EpAc à 90, 50 et 20 °C au bout de 35 jours.

La post-polymérisation est plus importante lorsque la température augmente puisqu'on augmente à la fois la mobilité des radicaux et la polymérisation thermique. Les films dont la conversion initiale est supérieure à 0,5 n'évoluent quasiment pas au dessous de 50 °C. Par contre, à 90 °C, tous les films subissent des processus de post-polymérisation qui se poursuivent au cours du traitement thermique comme le montre la figure 156.

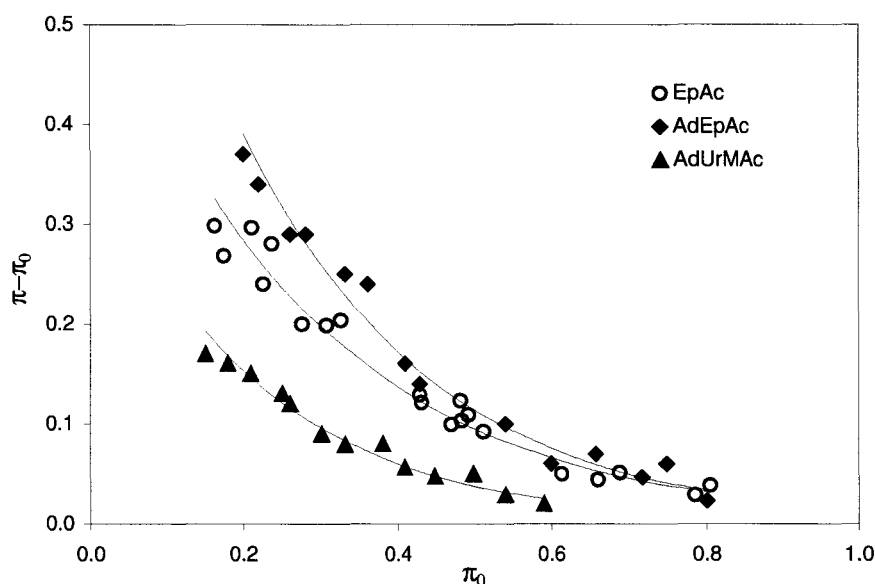


Figure 156 : Evolution relative de la conversion de films de résines EpAc, AdEpAc et AdUrMAc à 90 °C au bout de 48 jours

L'amplitude des phénomènes de post-polymérisation pour les deux résines semblables (EpAc et AdEpAc) est du même ordre de grandeur. La conversion augmente légèrement plus dans le cas de l'adhésif et peut s'expliquer par les températures de transition vitreuse plus faibles observées pour ce dernier. Pour une température de 90°C, la mobilité dans la résine AdEpAc est importante puisque nous sommes assez proche de la T_g du matériau.

Les phénomènes de post-polymérisation sont moins importants dans le cas de l'adhésif de type polyuréthane méthacrylate. Comme nous l'avons déjà vu, les réseaux de ce type tendent vers une morphologie à deux phases, Cooper a montré que les diluants réactifs ont tendance à s'associer aux segments uréthanes dans la phase dure du matériau (172). Les fonctions réactives résiduelles sont dans un environnement avec peu de mobilité, ce qui peut expliquer l'amplitude plus faible des phénomènes de post-polymérisation pour ce genre de système.

Nous avons ensuite regardé l'influence d'un traitement thermique sur les propriétés thermomécaniques des résines acryliques.

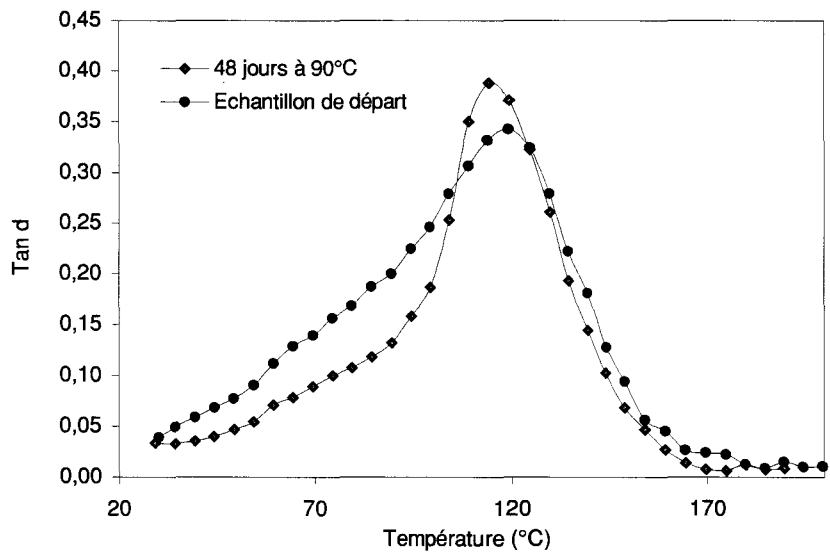


Figure 157 : Variation de $\tan \delta$ avec un traitement thermique. Résine EpAc. Générateur CB 150, 50 kGy, débit de dose : 225 kGy.s^{-1}

La température au maximum de $\tan \delta$ varie peu puisque la conversion du matériau a peu augmenté (de 49 à 52 %). Par contre, l’enveloppe de $\tan \delta$ devient plus étroite traduisant une relaxation de contrainte dans le matériau. En effet, le débit de dose utilisé pour polymériser le film est élevé et nous avons déposé la dose en une seule fois, le matériau est très hétérogène. Le traitement thermique diminue l’hétérogénéité dans le réseau tridimensionnel, les mouvements locaux rendus possibles par l’élévation de température diminuent les contraintes locales dans le matériau.

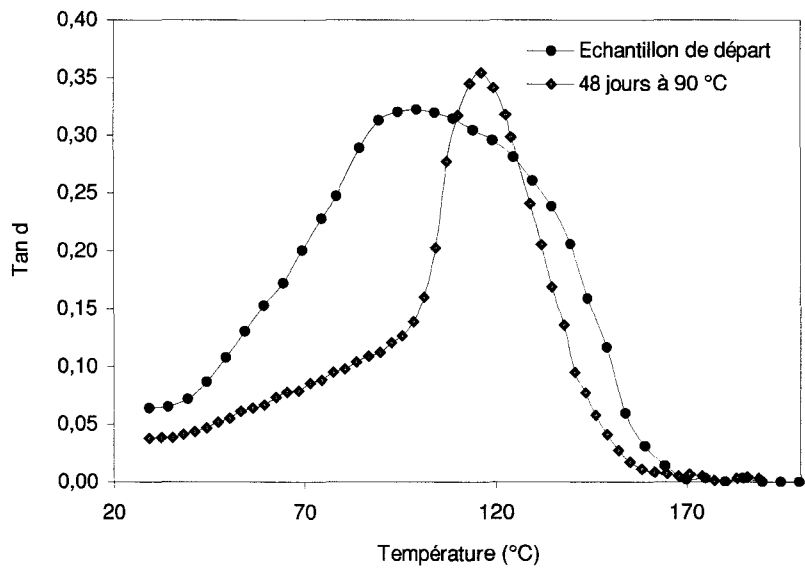


Figure 158 : Variation de $\tan \delta$ avec un traitement thermique. Résine AdEpAc. Générateur CB 150, 100 kGy, débit de dose : 225 kGy.s^{-1}

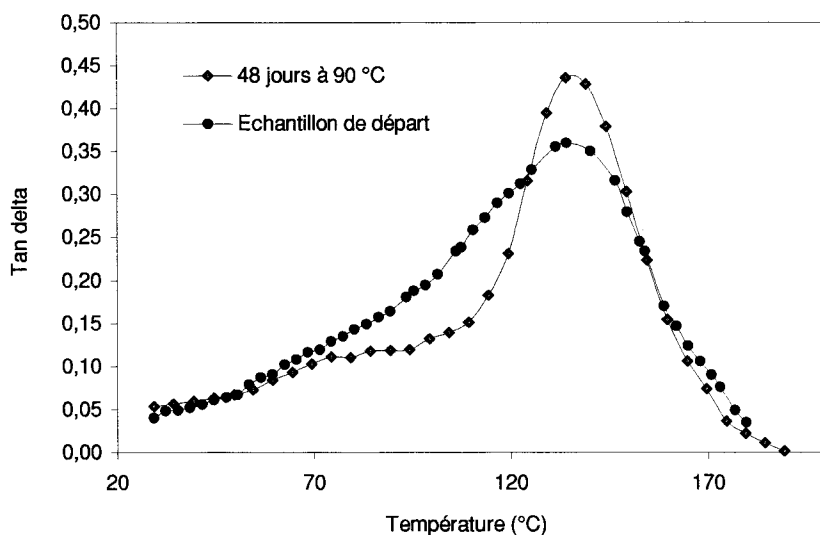


Figure 159 : Variation de $\tan \delta$ avec un traitement thermique. Résine AdUrMAc. Générateur CB 150, 50 kGy, débit de dose : 225 kGy.s⁻¹

Le traitement thermique a les mêmes conséquences sur les propriétés viscoélastiques des adhésifs comme le montrent les graphiques des figures 158 et 159. Nous avons volontairement utilisé un débit de dose élevé et déposé la dose en une ou deux fois pour la polymérisation des films afin d'obtenir des réseaux hétérogènes et de mieux analyser les conséquences du traitement thermique. Sur les films polymérisés avec des débits et incréments de dose plus faibles, les effets sont les mêmes mais bien sûr dans une moindre mesure.

Le traitement thermique effectué sur les films de résines ne provoque pas, ou peu, de réactions de thermo-oxydation décelables avec les méthodes d'analyse que nous avons utilisées. Par contre, les réactions de post-polymérisation mais aussi les réarrangements locaux du réseau tridimensionnel sont importantes. L'amplitude de ces derniers effets est, comme on pouvait s'y attendre, d'autant plus importante que le réseau est peu polymérisé ou si il est très hétérogène au départ.

Nous allons, dans une dernière partie, étudier le vieillissement hydrolytique des adhésifs. Nous nous référerons pour comparer nos résultats à l'étude réalisée sur l'hydrolyse de la résine du composite (2). Les phénomènes de post-polymérisation étudiés vont bien sûr avoir lieu lors du vieillissement hydrolytique à cause, d'une part, de l'élévation de

température mais aussi, d'autre part, à cause de la plastification du réseau induite par les molécules d'eau.

4. Vieillissement hydrolytique des adhésifs

4.1. Sorption d'eau dans les adhésifs

Nous allons présenter dans un premier paragraphe les données expérimentales concernant la sorption d'eau dans les adhésifs. Puis nous étudierons les particularités liées à la géométrie des échantillons utilisés pour notre étude.

4.1.1. Données générales sur les adhésifs

Les données caractéristiques fournies par EADS Launch Vehicles suite à une étude du programme industriel menée sur la sorption d'eau dans des plaques de résines AdEpAc et AdUrMAc de 2 mm d'épaisseurs sont rassemblées dans les tableaux 25 et 26 :

T (°C)	% HR	D (cm²/s)	Ms (%)
70	95	$2,07 \times 10^{-8}$	3,79
70	80	$2,17 \times 10^{-8}$	3,01
70	50	$1,79 \times 10^{-8}$	1,17
40	80	$2,39 \times 10^{-9}$	2,87
25	80	$2,18 \times 10^{-9}$	2,23

Tableau 25 : Coefficient de diffusion et masse à saturation de l'adhésif AdEpAc en fonction de la température et du pourcentage d'hygrométrie

T (°C)	% HR	D (cm²/s)	Ms (%)
70	95	$4,31 \times 10^{-8}$	3,21
70	80	$4,39 \times 10^{-8}$	2,59
70	50	$4,44 \times 10^{-8}$	1,61
40	80	$8,06 \times 10^{-9}$	2,61
25	80	$4,56 \times 10^{-9}$	2,75

Tableau 26 : Coefficient de diffusion et masse à saturation de l'adhésif AdUrMAc en fonction de la température et du pourcentage d'hygrométrie

Il apparaît que la masse à saturation augmente avec le pourcentage d'hygrométrie relative mais dépend peu de la température. Ce comportement a été observé sur la résine du composite (2) et sur des matrices vinylester / styrène (138). La concentration en eau n'est

cependant pas directement proportionnelle au taux d'humidité relative, l'expression généralement utilisée est une loi en puissance :

$$W_{\infty}=a[HR]^b \tag{Eq. 44}$$

où W_{∞} est le pourcentage en masse d'eau absorbée à l'équilibre, $[HR]$ le taux humidité et a et b sont des constantes.

Les deux constantes a et b peuvent aisément être déterminées en traçant $\ln [W_{\infty}]$ en fonction de $\ln [\%HR]$. Les valeurs pour les deux adhésifs sont rassemblées dans le tableau 27.

	a	b
AdEpAc	4,3	1,9
AdUrMAc	3,3	1,1

Tableau 27 : Valeur des paramètres a et b de l'équation 44 pour les adhésifs AdEpAc et AdUrMAc

Les valeurs trouvées pour l'adhésif AdEpAc sont très proches de celles de la résine du composite ($a = 4,5$ et $b = 1,9$), la nature chimique des réseaux est en effet très semblable. Par contre dans le cas de l'adhésif AdUrMAc, la concentration en eau est pratiquement directement proportionnelle au taux d'humidité relative (b proche de l'unité).

La diffusion dans les deux matrices adhésives est de type fickien, le coefficient de diffusion varie peu en fonction du pourcentage d'hygrométrie mais évolue suivant une loi arrhenienne en fonction de la température.

$$D=D_0\exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \tag{Eq. 45}$$

où E_a est l'énergie d'activation du mécanisme de diffusion, R la constante des gaz parfaits, T la température d'exposition en Kelvin et D_0 une constante dépendant de la matrice étudiée.

Nous avons rassemblé les valeurs de E_a et D_0 pour les deux adhésifs dans le tableau 28.

	E_a (kJ/mol)	D_0 (cm ² /s)
AdEpAc	46	0,17
AdUrMAc	44	0,18

Tableau 28 : Valeur des paramètres E_a et D_0 de la loi d'Arrhénius pour les adhésifs AdEpAc et AdUrMAc

Les valeurs trouvées sont assez proches pour les deux formulations. Nous n’avons pas effectué d’étude complémentaire quant à la dépendance de D avec l’avancement de la conversion dans les matériaux.

4.1.2. Etudes complémentaires relatives à nos échantillons

4.1.2.1. Adhésif AdEpAc

Les différents essais réalisés pour étudier les propriétés viscoélastiques de l’adhésif sur des films de 100 μm d’épaisseur nous ont montré que cette géométrie d’échantillon permet de bien contrôler les paramètres d’élaboration des films et d’obtenir un degré d’avancement contrôlé de la polymérisation. Des essais supplémentaires de reproductibilité nous ont convaincu de garder cette géométrie d’échantillon pour suivre le vieillissement hydrolytique. Nous avons rassemblé dans le tableau 29 les valeurs théoriques calculées de M_s , D et le temps caractéristique de diffusion (τ_D) pour nos conditions expérimentales.

65 % HR ; 70 °C			85 % HR ; 70 °C			100 % HR ; 70 °C		
M_s (%)	D (cm^2/s)	τ_D (h)	M_s (%)	D (cm^2/s)	τ_D (h)	M_s (%)	D (cm^2/s)	τ_D (h)
1,9	18×10^{-9}	0,83	3,2	18×10^{-9}	0,83	4,3	18×10^{-9}	0,83

Tableau 29 : Valeurs caractéristiques de sorption d’eau dans des films de 100 μm d’adhésif AdEpAc

Le temps pour atteindre la masse à saturation en eau dans le film ne dépasse pas une heure. Il n’a pas été possible de suivre la sorption d’eau dans les films.

Dans le but de déterminer le taux de conversion des monomères dans les échantillons destinés à l’étude de vieillissement hydrolytique, nous avons réalisé des analyses infrarouge sur de la poudre d’adhésif issue d’une structure composite réalisée et polymérisée par le partenaire industriel. Les spectres obtenus ont montré un taux de conversion moyen de 0,73. Nous avons choisi deux conditions de polymérisation pour suivre le vieillissement hydrolytique : une dose permettant d’obtenir une conversion nominale autour de 0,73 et une dose plus faible pour obtenir un film sous-polymérisé.



Conditions de polymérisation	Conversion	Tg
35 kGy ; 75 kGy/s	0,65	70 °C
100 kGy ; 75 kGy/s	0,72	85 °C

Tableau 30 : Conditions de polymérisation et caractéristiques des échantillons suivis en vieillissement hydrolytique. Générateur CB 150

Avant d’étudier la sorption d’eau dans nos films, nous avons placé les échantillons dans une étuve sous vide à 50 °C après les avoir préalablement séchés.

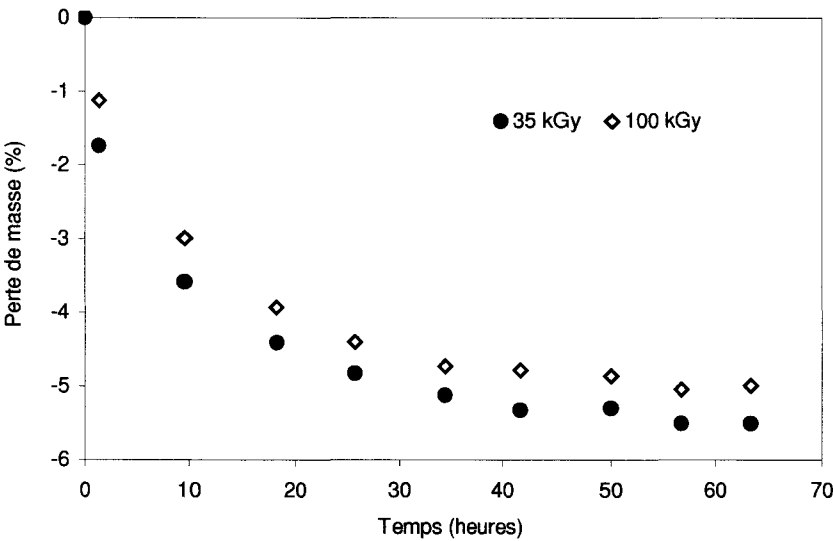


Figure 160 : Suivi gravimétrique des échantillons secs placés dans une étuve à 50 °C sous vide. Résine AdEpAc

La perte de masse des échantillons est importante et est en accord avec les taux de gel réalisés au soxhlet qui ont donné des valeurs de 92 % et 93 % pour les doses respectives de 35 et 100 kGy. La partie volatile peut correspondre aux monomères qui n’ont pas polymérisé mais aussi à du solvant résiduel qui n’aurait pas été évaporé avant la polymérisation du film d’adhésif. Nous avons représenté la perte de masse d’un film de résine AdEpAc (qui est diluée à 50 % dans l’acétone) avant la polymérisation sous bombardement électronique.

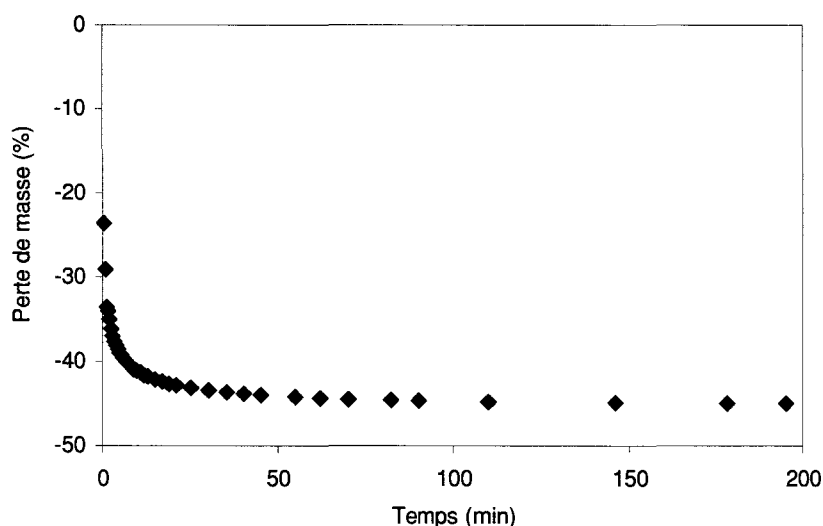


Figure 161 : Evaporation de l'acétone d'un film de 100 μm de résine AdEpAc avant la polymérisation

Il semble qu'il reste, même en attendant des temps assez long, une quantité non négligeable de l'ordre de 5 % d'acétone dans le film. L'acétone qui est dissous dans le matériau polymérisé s'évapore lorsque nous plaçons le film dans une étuve à 50°C sous vide. Le même phénomène va se produire lorsque nous allons placer les films à 70 °C en atmosphère humide.

4.1.2.1 Adhésif AdUrMAc

L'étude des propriétés viscoélastiques sur des films de 100 μm de cet adhésif nous a montré que la morphologie du réseau, et notamment la présence de plusieurs phases est difficile à contrôler sur le générateur CB 150. Il s'est révélé impossible d'obtenir une série homogène de films de 100 μm avec les mêmes propriétés viscoélastiques. Nous avons donc travaillé sur des plaques de 1 mm d'épaisseur polymérisée sur le générateur industriel. Ces plaques de morphologie uniforme sont ainsi découpées en une série de bandelettes de 5 mm de largeur que nous avons placé en atmosphère humide. Nous avons rassemblé dans le tableau 31 les valeurs de M_s , D et le temps caractéristique de diffusion (τ_D) (calculées à partir des données du § 4.1.1.) pour nos conditions expérimentales.

65 % HR ; 70 °C			85 % HR ; 70 °C			100 % HR ; 70 °C		
Ms (%)	D (cm²/s)	τ _D (h)	Ms (%)	D (cm²/s)	τ _D (h)	Ms (%)	D (cm²/s)	τ _D (h)
2,1	40 × 10 ⁻⁹	16	2,8	40 × 10 ⁻⁹	16	3,3	40 × 10 ⁻⁹	16

Tableau 31 : Valeurs caractéristiques de sorption d’eau dans des plaques de 2 mm d’adhésif AdUrMAc

Nous avons effectué des essais supplémentaires sur l’influence de l’avancement de la polymérisation dans les plaques polymérisées avec des doses respectives de 25, 50, 75, 100, 150 et 200 kGy sur le gain en d’eau à saturation à 85 % HR.

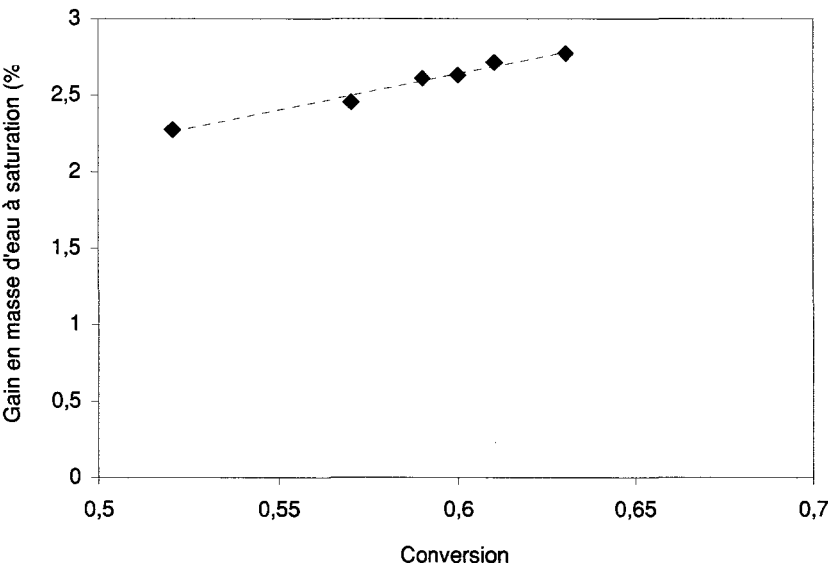


Figure 162 : Gain en masse à saturation dans des plaques de 1 mm d’épaisseur de résine AdUrMAc. 85 %HR, 70 °C.

Le gain en masse augmente nettement avec le conversion des doubles liaisons méthacrylates. Ce comportement a déjà été observé pour des matrices de type époxy acrylates et a été attribué à l’augmentation du paramètre de solubilité δ avec la conversion des doubles liaisons (2).

Nous avons retenu pour notre étude deux doses de polymérisation de 20 et 100 kGy. Les échantillons préalablement séchés ont été placés à 50°C sous vide.

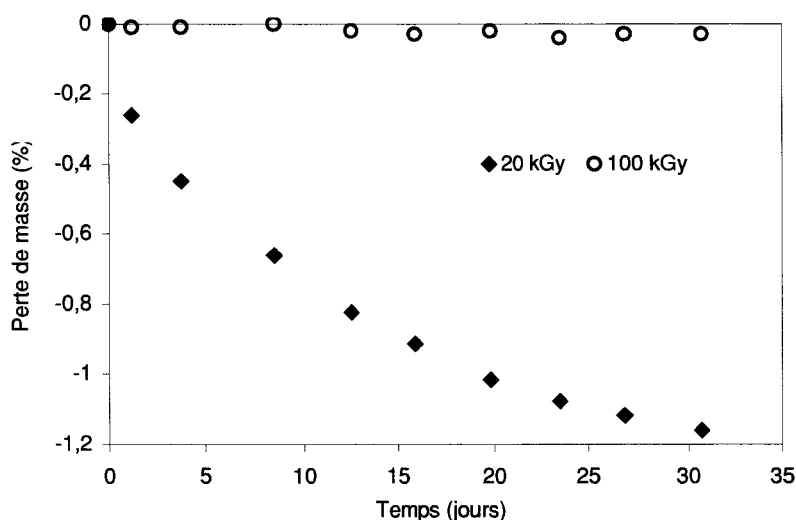


Figure 163 : Suivi gravimétrique des échantillons secs placés dans une étuve à 50 °C sous vide. Résine AdUrMAC

La masse de l'échantillon polymérisé avec 100 kGy ne varie quasiment pas alors que celle de la dose de 20 kGy diminue lentement jusqu'à une perte de masse d'environ 1,2 %. La formulation de l'adhésif AdUrMAC est sans solvant, la perte de masse ne peut être due qu'à des monomères non polymérisés (d'après nos analyses, l'adhésif contient 7 % d'hydroxyalkyl méthacrylate). Le processus se poursuit sur plusieurs dizaines de jours dans ce matériau, qui présente une T_g est de l'ordre de 140°C. La diffusion des petites molécules est lente à travers le réseau tridimensionnel peu mobile à la température des essais de diffusion (50°C).

Cette étude préliminaire de nos échantillons s'est avérée utile puisque dans les conditions des essais de vieillissement hydrolytique à mener, on peut s'attendre à une perte de masse supplémentaire, attribuable à l'extraction de monomères ou de solvant résiduel.

4.2. Vieillissement hydrolytique des adhésifs

Les résultats exposés dans le paragraphe précédent ont montré que nos matrices acryliques peuvent absorber une quantité importante d'eau. On peut craindre l'hydrolyse, plus ou moins rapide, du maillon le plus faible du matériau, à savoir les fonctions ester des unités acrylate du réseau.

L'hydrolyse d'une fonction ester du réseau peut se produire sur une branche pendante d'un acrylate résiduel (le taux de conversion n'est pas maximum dans le cas de nos matrices)

ou sur une chaîne élastiquement active du réseau. Le premier acte se traduira par la libération de petites molécules (pouvant favoriser après accumulation la formation de cloques ou fissures) mais aura probablement peu d'influence sur les propriétés viscoélastiques du réseau. Ces petites molécules peuvent migrer à l'extérieur du matériau si elles sont suffisamment petites entraînant ainsi une perte de masse du matériau. Le second acte entraîne la formation de deux extrémités pendantes, et la rupture d'une chaîne élastiquement active du réseau, ce qui se traduira par une diminution de la densité de réticulation et une prise de masse équivalente à 18 g.mol^{-1} correspondant à la masse de la molécule d'eau intégrée dans le réseau. Ces chaînes pendantes, créées lors de l'hydrolyse, vont pouvoir à leur tour subir des réactions d'hydrolyse.

Les suivis gravimétriques nous ont permis d'évaluer la quantité d'eau intégrée par l'hydrolyse dans le réseau. L'infrarouge donnant des informations sur la disparition des acrylates résiduels et des fonctions ester, a été complété par une étude des propriétés viscoélastiques du réseau au cours de l'hydrolyse.

4.2.1. Vieillissement hydrolytique de l'adhésif AdEpAc

4.2.1.1. Suivis de la masse des échantillons vieillis en atmosphère humide

Les figures 164 à 166 représentent les courbes de gravimétrie pour différents taux d'humidité relative.

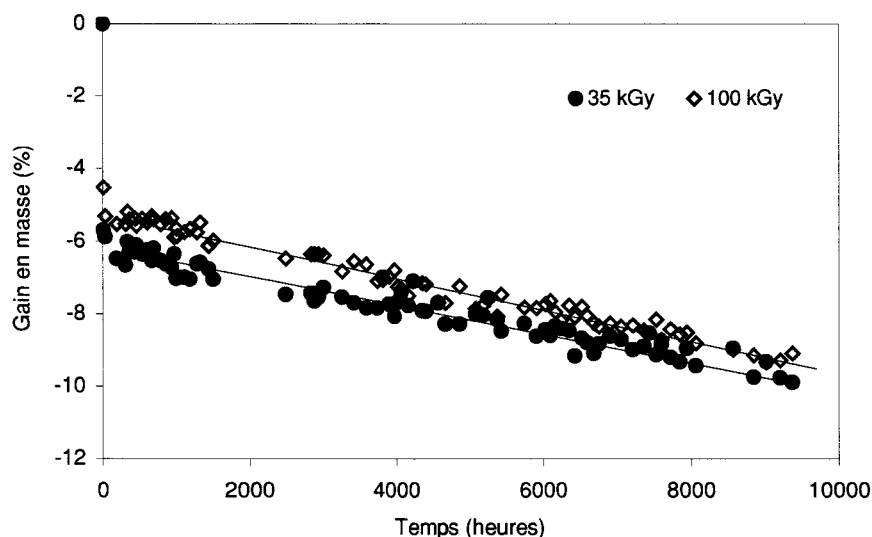


Figure 164 : Courbe de gravimétrie de films d'adhésifs AdEpAc vieillis à 70 °C avec 65 % d'humidité relative

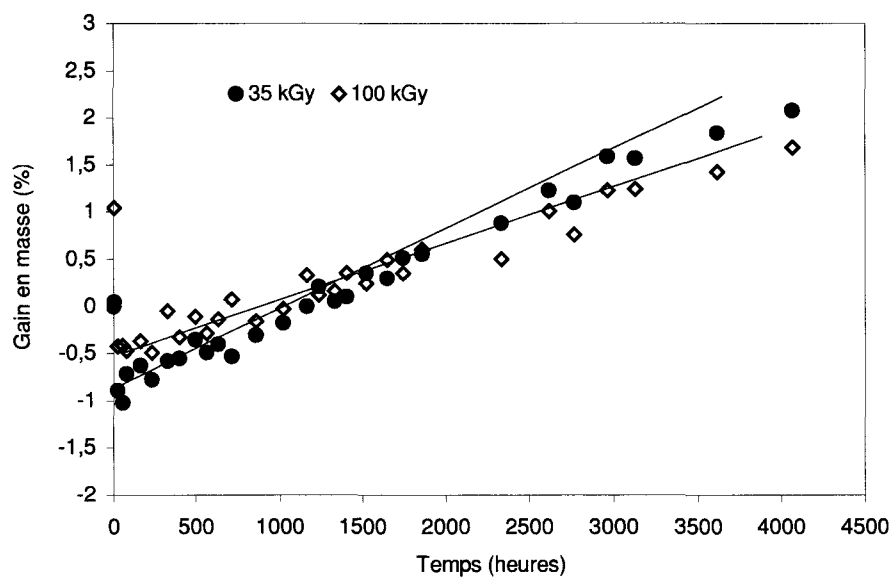


Figure 165 : Courbe de gravimétrie de films d'adhésifs AdEpAc vieillis à 70 °C avec 85 % d'humidité relative

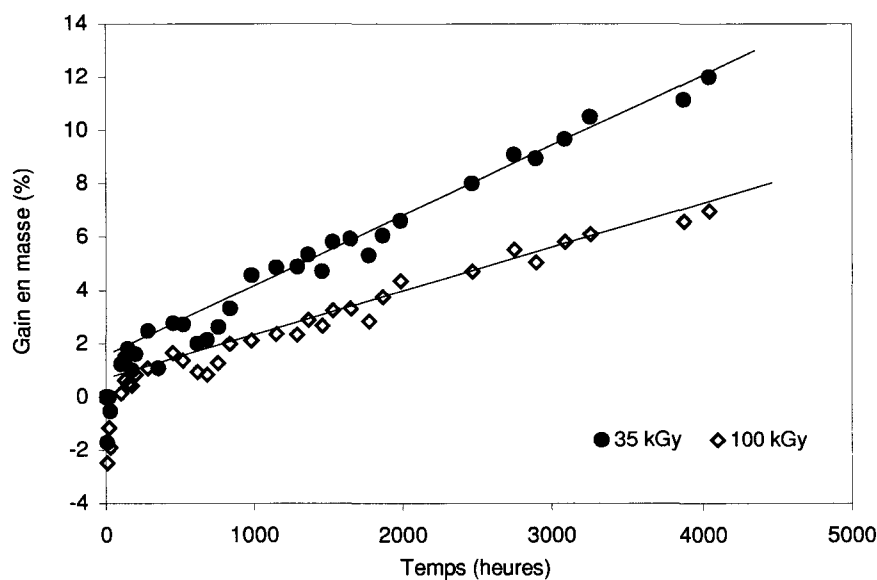


Figure 166 : Courbe de gravimétrie de films d'adhésifs AdEpAc vieillis à 70 °C avec 100 % d'humidité relative

• *Comportement initial (0- 50 heures)* : deux phénomènes entrent en compétition durant les toutes premières heures d'exposition, la migration d'espèces non liées au réseau (solvant ou monomères n'ayant pas réagi) et la diffusion de l'eau à l'intérieur du matériau. Le bilan est négatif pour les taux d'humidité de 65 et 85 % HR (environ -5 % et -1 %) et il est quasiment nul pour le taux d'humidité de 100 % HR.

• *Comportement à long terme* : une fois l'équilibre de sorption atteint, la masse de l'échantillon croît ou décroît à un rythme plus lent et de façon sensiblement linéaire. La vitesse dépend de la dose d'irradiation et du taux d'humidité.

Nous avons rassemblé dans le tableau 32 les valeurs de vitesse de prise en masse dans les échantillons de matrices en fonction des conditions de vieillissement.

Conditions de polymérisation	Vitesse de prise en masse (10^{-7} h^{-1})		
	65 %HR ; 70 °C	85 %HR ; 70 °C	100 %HR ; 70 °C
35 kGy	-36	77	286
100 kGy	-44	52	178

Tableau 32 : Vitesse de prise en masse en fonction des conditions de vieillissement (500 – 5000 h de vieillissement)

L'amplitude des variations en fonction du pourcentage d'hygrométrie est très importante puisque la vitesse est négative pour 65 %HR alors qu'elle est assez importante pour une atmosphère saturée en humidité. Plusieurs processus ont lieu durant le vieillissement hydrolytique et vont avoir une incidence sur la masse de l'échantillon.

L'extraction de monomères qui n'ont pas réagi et de l'acétone résiduel dans le film. Ce processus semblait assez rapide dans nos essais préliminaires. Il doit prendre place dans les premières heures de vieillissement.

La vitesse d'hydrolyse, v , pouvant s'exprimer par une relation du type : $v = k \times [H_2O]^r \times [ester]^p$, plus $[H_2O]$ est élevé (soit plus le pourcentage d'hygrométrie augmente), plus la vitesse d'hydrolyse augmente, ce que l'on observe expérimentalement.

L'extraction de fragments dus à l'hydrolyse, des molécules d'acide acrylique si l'hydrolyse a lieu sur l'extrémité d'une chaîne pendante ou des molécules de plus haut poids moléculaire extraites suite à l'hydrolyse du réseau. Ce processus est sans doute responsable de la variation négative de la masse des échantillons vieillis à 65 %HR, la vitesse d'hydrolyse est lente par rapport à la migration des segments moléculaires libérés. Ceci est d'autant plus vrai que l'on travaille sur des films minces de 100 μm .

La réaction d’hydrolyse d’une fonction ester entraîne la formation d’une fonction alcool et d’une fonction acide, toutes deux hydrophiles. Au cours de l’hydrolyse, la matrice voit donc son hydrophilie augmenter progressivement, engendrant une sorption supplémentaire d’eau. Le tableau 33 permet de comparer les valeurs de W_{∞} pour les matrices vieilles.

	65 %HR ; 70 °C		85 %HR ; 70 °C		100 %HR ; 70 °C	
	35 kGy	100 kGy	35 kGy	100 kGy	35 kGy	100 kGy
Temps (h)	9400	9400	4150	4150	4150	4150
W_{∞} initial (%) (théorique)	1,9	1,9	3,2	3,2	4,3	4,3
W_{∞} vieilli (%)	2,7	2.4	6,1	5,7	10,2	8,7

Tableau 33 : Comparaison de W_{∞} avant et après vieillissement humide

La prise en masse observée des échantillons lors des suivis gravimétriques ne peut donc être exclusivement attribuée à l’augmentation de la masse de la matrice initiale par l’incorporation d’eau au cours de l’hydrolyse. L’augmentation de W_{∞} provoque aussi une sorption supplémentaire d’eau au cours du vieillissement hydrolytique.

~ *Influence du taux de conversion des doubles liaisons :*

La masse de l’échantillon irradié avec seulement 35 kGy semble augmenter plus vite au cours du vieillissement hydrolytique à 85 et 100 % HR que pour celui irradié avec 100 kGy, ce qui traduirait une vitesse d’hydrolyse plus importante. De plus, la quantité d’eau absorbée à saturation augmente plus pour les échantillons sous-polymérisés vieillis, ce qui traduit une hydrophilie plus importante des réseaux. Nous verrons dans le paragraphe suivant si le suivi spectroscopique de l’hydrolyse confirme ces observations.

4.2.1.2. Suivi du vieillissement par spectroscopie infrarouge

Les zones spectrales qui peuvent être affectées de manière significative dans le cas de notre résine par les processus d’hydrolyse sont les suivantes :

la chute des bandes caractéristiques des doubles liaisons acrylates (1640 , 1410 et 810 cm^{-1}) qui correspond à l'hydrolyse puis extraction des acrylates pendants et, éventuellement, à une post-polymérisation.

la chute de la bande à 1295 cm^{-1} (esters aliphatiques) permet de quantifier la vitesse d'hydrolyse de tous les esters de la matrice. Dans le même temps, une bande moins intense à 879 cm^{-1} apparaît correspondant au groupe $\text{-CH}_2\text{-OH}$ formé à chaque acte d'hydrolyse.

L'évolution du spectre infrarouge lors du vieillissement $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmosphère saturée d'humidité du film d'adhésif AdEpAc polymérisé avec 35 kGy est représentée sur les figures 167 et 168.

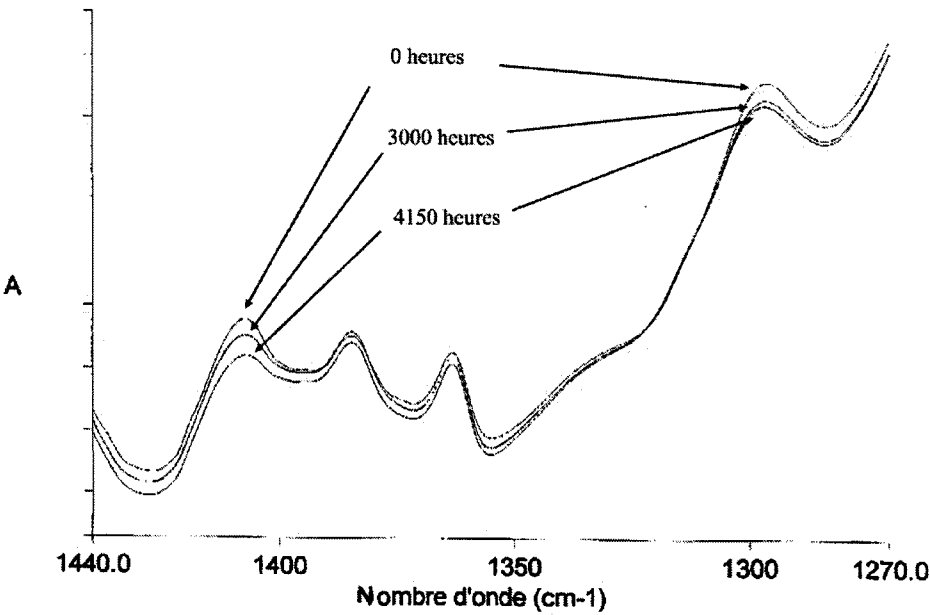


Figure 167 : Evolution du spectre infrarouge de films d'adhésif AdEpAc (35 kGy) au cours du vieillissement en atmosphère saturée en humidité à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

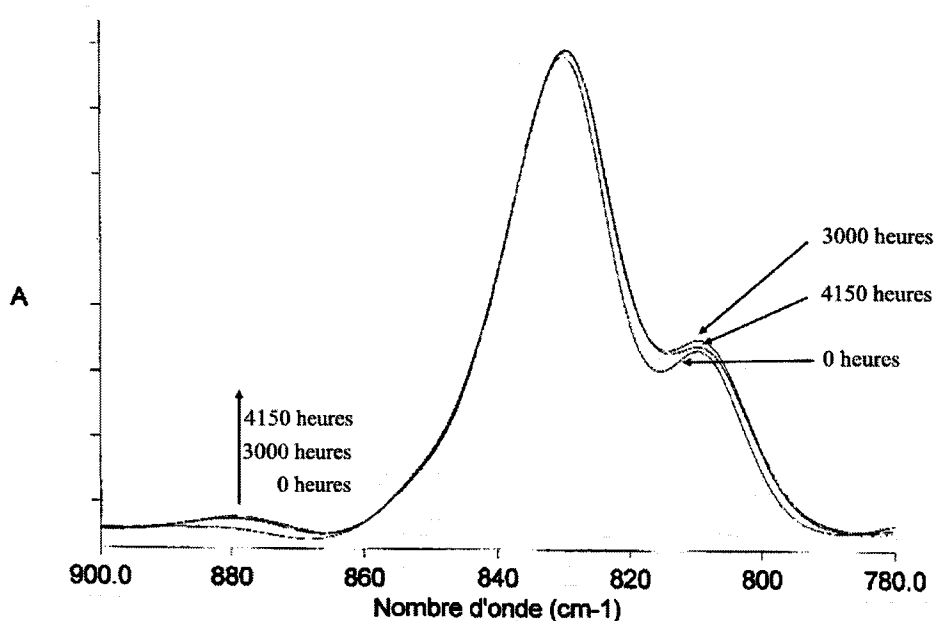


Figure 168 : Evolution du spectre infrarouge de films d'adhésif AdEpAc (35 kGy) au cours du vieillissement en atmosphère saturée en humidité à 70 °C.

L'exploitation de ces données spectroscopiques a pu être réalisée sur les bases de travaux antérieurs sur l'hydrolyse de matrices vinylester (2,138). Les différents spectres infrarouges obtenus à partir de pastilles KBr sont normalisés par rapport à la hauteur de la bande à 830 cm^{-1} (attribuée aux doubles liaisons aromatiques) et la hauteur de l'épaulement relatif à l'absorption des fonctions ester à 1295 cm^{-1} est suivie au cours du vieillissement hydrolytique. L'évolution des fonctions acrylate résiduelles est calculée à partir de la bande à 810 cm^{-1} . Les modifications spectrales mesurées sont de faibles amplitudes, les résultats présentés sur les figures 169 et 170 sont donc à prendre avec beaucoup de précautions.

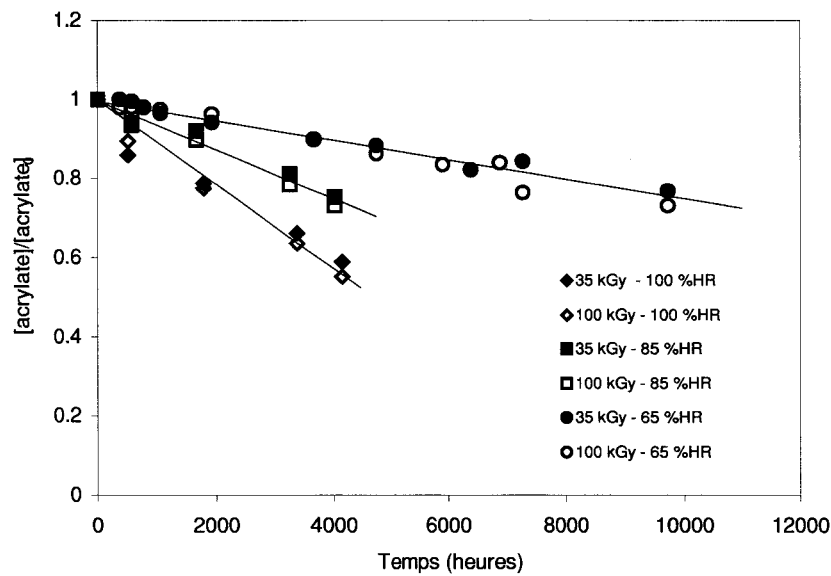


Figure 169 : Evolution de la concentration en doubles liaisons acryliques de films d'adhésif AdEpAc au cours du vieillissement hydrolytique à 70 °C

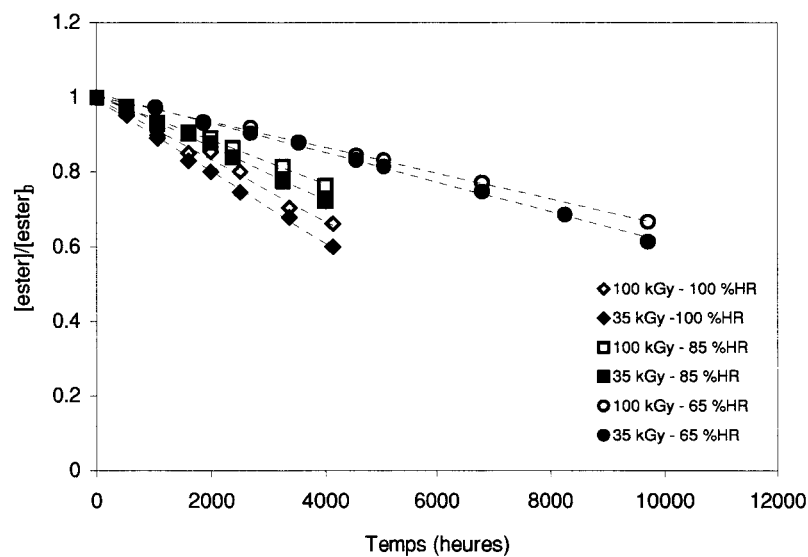


Figure 170 : Evolution de la concentration en fonction ester de films d'adhésif AdEpAc au cours du vieillissement hydrolytique à 70 °C

La concentration en acrylates diminue au cours du vieillissement, il peut s'agir de l'hydrolyse des fonctions acrylates pendants du réseau, suivie d'une extraction, mais il peut se produire aussi des processus de post-polymérisation dus à l'élévation de température et la plastification induite par les molécules d'eau. La vitesse de disparition des fonctions acrylate dépend essentiellement du pourcentage d'hygrométrie et assez peu du taux de conversion initial, ce qui signifie que l'hydrolyse des fonctions acrylate pendants se produit lors du

vieillissement en milieu humide. Mais nous ne pouvons, pour autant, exclure les réactions de post-polymérisation.

La concentration en fonction ester du réseau diminue d'autant plus vite que le pourcentage d'hygrométrie augmente, ce qui était attendu puisque la vitesse d'hydrolyse dépend de la concentration en eau dans le réseau. La décroissance semble linéaire au début du vieillissement, il est donc possible de déterminer la vitesse initiale de disparition des fonctions esters pour un temps proche de 0 selon l'équation :

$$v_{ester}(t=0)=k_{ester}\times[H_2O]_{t=0}=-\frac{1}{[ester]_{t=0}}\times\frac{d[ester]_{t=0}}{dt}$$

Eq. 46

où v_{ester} est la vitesse de disparition initiale des fonctions ester et k_{ester} la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse.

Nous avons rassemblé dans le tableau 34 les valeurs v_{ester} , k_{ester} et $[H_2O]_{t=0}$ pour les différentes conditions de vieillissement.

	65 %HR ; 70 °C		85 %HR ; 70 °C		100 %HR ; 70 °C	
	35 kGy	100 kGy	35 kGy	100 kGy	35 kGy	100 kGy
$[H_2O]_{t=0}$ (théorique) (10^3 mol.g^{-1})	1,1	1,1	1,8	1,8	2,4	2,4
v_{ester} (10^6 h^{-1})	40	34	70	58	96	83
k_{ester} ($10^3 \text{ g.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	36	31	39	32	40	35

Tableau 34 : Valeurs v_{ester} , k_{ester} et $[H_2O]_{t=0}$ pour les différentes conditions de vieillissement de la résine AdEpAc.

La constante de vitesse d'hydrolyse est plus élevée dans le cas du film polymérisé avec 35 kGy, ce qui confirme les résultats obtenus par les suivis gravimétriques. Nous discuterons ces résultats après avoir exposé les essais viscoélastiques effectués au cours du vieillissement hydrolytique.

4.2.1.3. Suivi du vieillissement par viscoélasticimétrie

Les essais se sont avérés difficiles à réaliser sur les films de 100 µm d'épaisseur notamment, avec ceux qui se trouvent dégradés par le vieillissement hydrolytique. Nous n'avons malheureusement pas pu exploiter les valeurs des modules au plateau caoutchoutique

qui auraient pu fournir des résultats intéressants quant à l'évolution de la masse entre nœuds de réticulation au cours de l'hydrolyse des matériaux.

L'évolution de la température de transition vitreuse des matériaux au cours du vieillissement à 70°C et 65 %HR est représentée sur le graphique de la figure 171. L'eau ayant un effet plastifiant sur les matrices, les mesures sont réalisées sur des échantillons vieillis dans des conditions humides, puis séchés en atmosphère anhydre jusqu'à une masse constante.

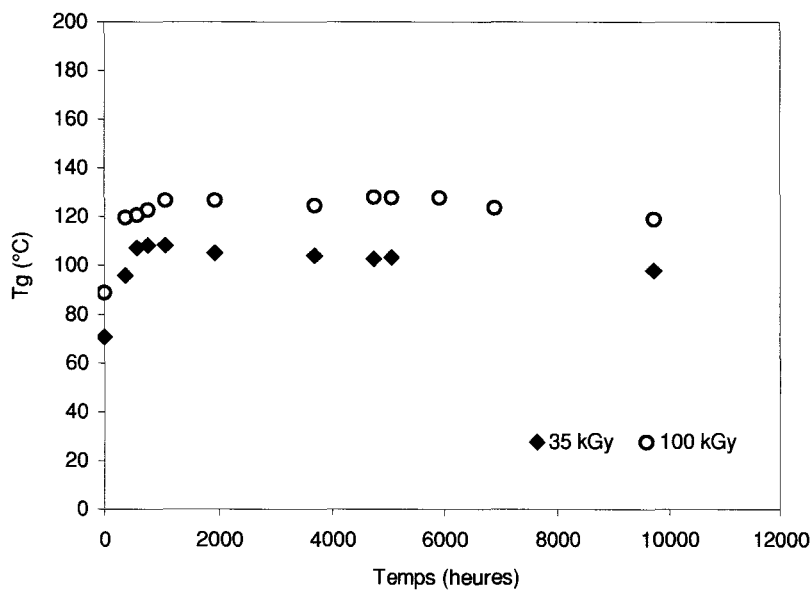


Figure 171 : Evolution de la température de transition vitreuse des films d'adhésif AdEpAc au cours du vieillissement à 70 °C et 65 %HR

L'augmentation rapide de la transition vitreuse au début du vieillissement hydrolytique peut être la conséquence de plusieurs processus.

Nous avons montré qu'une partie de la matrice représentant environ 6 % de la masse totale de l'échantillon migrait rapidement à l'extérieur du matériau au début du vieillissement humide. La perte de ces molécules (acétone et monomères résiduels) diminue la plastification réseau tridimensionnel et provoque une augmentation de la T_g .

L'exposition des films à des températures proches de la température de transition vitreuse couplée à la plastification du réseau par les molécules d'eau induit probablement des réactions de post-polymérisation dans la matrice.

La température de transition vitreuse diminue ensuite légèrement au cours du vieillissement hydrolytique, mais cette évolution est très lente (de l'ordre de $- 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C.h}^{-1}$).

4.2.1.4. Discussion des résultats : Adhésif AdEpAc

L'évolution des films d'adhésifs AdEpAc semble assez rapide au cours de vieillissement. Nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus sur la matrice du composite (plaques de 2 mm d'épaisseur (2)), dont la composition chimique est assez proche, pour le vieillissement à 70 °C en atmosphère saturée en humidité.

	Adhésif AdEpAc		Résine EpAc		
	35 kGy	100 kGy	50 kGy	100 kGy	200 kGy
Vitesse de prise de masse (10^{-7} h^{-1})	286	178	21	32	44
k_{ester} ($10^3 \text{ g.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	40	35	14		

Tableau 35 : Comparaison des vitesses de prise en masse et constante d'hydrolyse pour les résine AdEpAc et EpAc (2) à 70 °C et 100 % HR.

Les vitesses de prise en masse et les constantes d'hydrolyse des fonctions esters sont beaucoup plus élevés pour l'adhésif. Les deux formulations sont constituées à 90 % en masse du même prépolymère, la différence de comportement observé peut s'expliquer par des considérations chimiques (nature des 10 % en masse restant) ou physico-chimiques.

Le diluant multifonctionnel utilisé dans la résine du composite est remplacé par un élastomère acrylique dans le cas de l'adhésif. Cet élastomère composé de 90 % en masse d'un acrylate d'alkyle contient beaucoup de fonctions esters sensibles à l'hydrolyse. La concentration en fonction ester est donc plus élevée dans le cas de l'adhésif. Ces groupements esters situés sur des chaînes pendantes se trouvent dans un environnement probablement moins encombré et plus accessible par les molécules d'eau, ce qui expliquerait la constante de vitesse d'hydrolyse plus élevée. La présence de silice dans le cas de l'adhésif pourrait aussi jouer un rôle dans les processus hydrolytique.

la température de transition vitreuse de l'adhésif est nettement inférieure à taux de conversion égal à celle de la résine du composite, comme nous l'avons montré au § 2. Les températures de transition vitreuse des films d'adhésif

étudiés (initialement de 70 et 85°C) sont assez proches de la température de vieillissement de 70 °C même si l'on prend en compte l'augmentation au début de l'exposition humide. Nous avons montré que la diminution de T_g induite par la plastification de l'eau au cours du vieillissement se produit avec une amplitude qui augmente avec le gain en masse d'eau à l'équilibre. La mobilité moléculaire est donc probablement beaucoup plus importante dans les échantillons d'adhésif qui favorise à la fois l'accessibilité aux fonctions d'ester (effet cinétique), mais aussi le déplacement de l'équilibre de la réaction d'hydrolyse vers la dissociation (effet thermodynamique).

Cette étude a permis de montrer que l'hydrolyse de l'adhésif est beaucoup plus rapide que celle de la résine du composite. Ainsi, une liaison collée contenant cet adhésif structural sera probablement fragilisée davantage que la résine et pourra constituer un point faible en cas d'exposition à des conditions de dégradation hydrolytique suffisantes pour provoquer une évolution notable des matériaux.

4.2.2. Vieillissement hydrolytique de l'adhésif AdUrMAc

4.2.2.1. Suivis de la masse des échantillons vieillis en atmosphère humide

Le suivi gravimétrique de bandelettes (dimensions de 1×5×50 mm) à base d'adhésif AdUrMAc a été réalisé dans les mêmes conditions que pour l'adhésif AdEpAc. Les relevés sont représentés sous forme de graphes dans les figures 172 et 173.

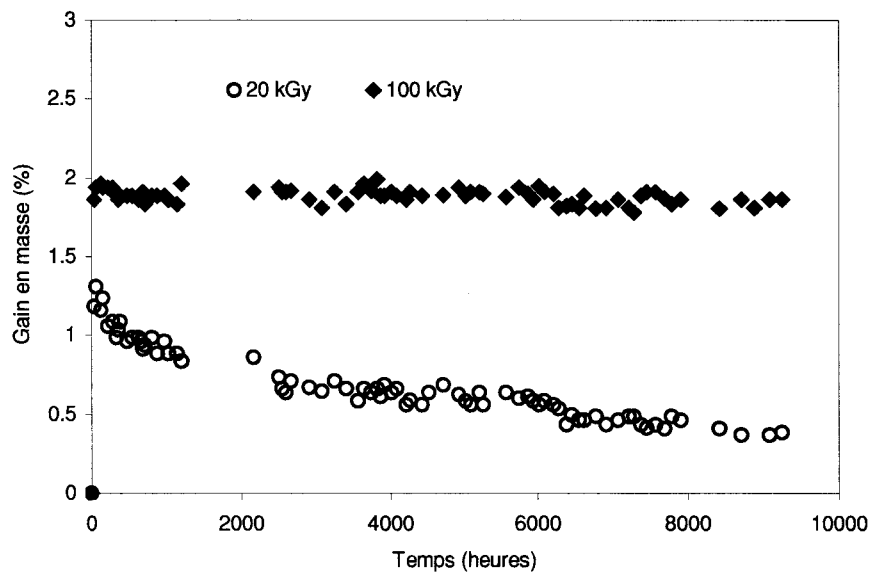


Figure 172 : Courbe de gravimétrie de bandelettes d'adhésif AdUrMAc vieillis à 70 °C avec 65 % d'humidité relative

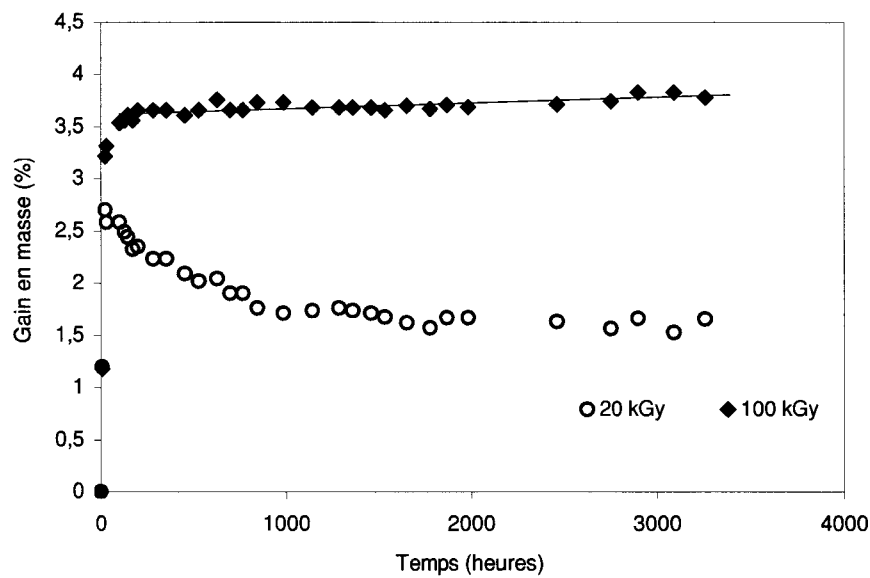


Figure 173 : Courbe de gravimétrie de bandelettes d'adhésif AdUrMAc vieillis à 70 °C avec 100 % d'humidité relative

L'augmentation rapide de la masse au début du vieillissement est due à l'absorption d'eau par diffusion dans l'adhésif. Le gain en masse à saturation est plus élevé pour la dose d'irradiation de 100 kGy, ce que nous avons déjà observé au § 2. La masse de l'échantillon ionisé avec 20 kGy décroît ensuite lentement, la perte de l'ordre de 1 % en masse déjà observée lors du séchage sous vide des échantillons s'interprète par la migration lente des monomères n'ayant pas réagi. Pour l'adhésif polymérisé avec 100 kGy, la masse augmente

très légèrement au cours du vieillissement en atmosphère saturé en humidité, la vitesse de prise en masse est l'ordre de $4 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$, cette valeur est très faible en comparaison de celle obtenue pour l'autre adhésif ($\sim 250 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$).

Nous avons rassemblé les valeurs de gain en masse initial et après vieillissement pour les différentes conditions étudiées.

	65 %HR ; 70 °C		100 %HR ; 70 °C	
	35 kGy	100 kGy	35 kGy	100 kGy
Temps (h)	9300	9300	3300	3300
W_{∞} initial (%)	1,4	1,9	2,9	3,5
W_{∞} vieilli (%)	1,4	2,0	3,0	3,4

Tableau 36 : Comparaison de W_{∞} avant et après vieillissement humide

Le gain en masse à saturation n'augmente pas dans le temps dans les conditions de vieillissement étudiées. L'hydrophilie de la matrice n'augmente pas, ce qui semble indiquer que la matrice s'hydrolyse peu.

Nous avons complété ces essais par un suivi en spectroscopie infrarouge et par des méthodes viscoélastiques.

4.2.2.2. Suivis du vieillissement par d'autres méthodes

Le spectre infrarouge de l'adhésif polymérisé varie peu au cours du vieillissement. L'apparition de produits d'hydrolyse n'a pas pu être mise en évidence par l'apparition de fonctions carboxyliques ou d'alcools, par contre l'intensité des bandes d'absorption correspondant aux méthacrylates varie au cours du vieillissement comme le montre le graphique de la figure 174.

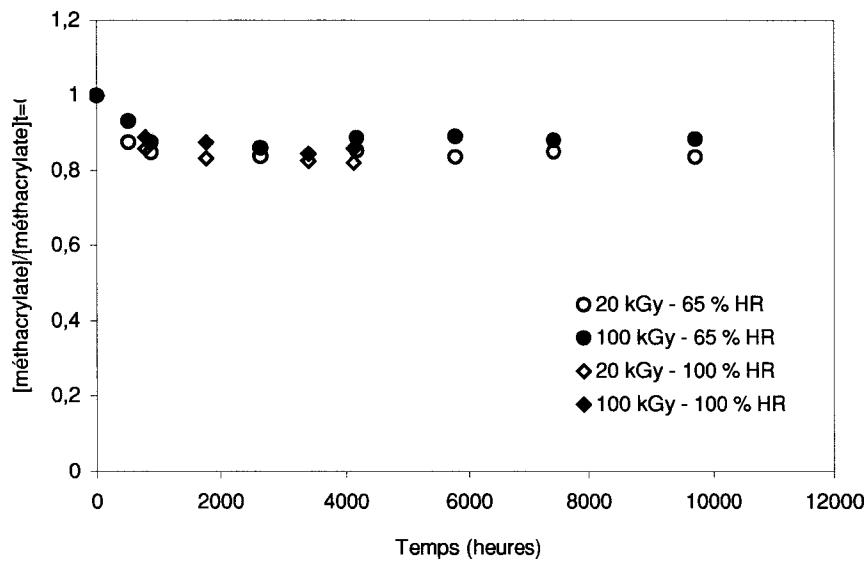


Figure 174 : Evolution de la concentration en fonctions méthacrylate de l'adhésif AdUrMAc au cours du vieillissement hydrolytique à 70 °C

La concentration diminue rapidement au début de l'exposition dans des conditions de vieillissement hydrolytique. Il s'agit probablement de processus de post-polymérisation puisque le taux d'hygrométrie n'a pas d'influence sur l'évolution de la conversion et la concentration en fonctions méthacrylates résiduels diminue légèrement plus dans le cas de la résine polymérisée avec seulement 20 kGy. De plus, les phénomènes d'extraction des monomères résiduels, mis en évidence sur les suivis des gravimétriques pour la dose d'ionisation de 20 kGy, sont aussi responsables de la diminution plus importante de la concentration en fonctions méthacryliques dans le matériau sous polymérisé.

Les propriétés thermomécaniques de l'adhésif n'évoluent pas de la même façon suivant la dose d'irradiation appliquée à chaque série d'échantillons, comme le montrent les graphiques des figures 175 et 176.

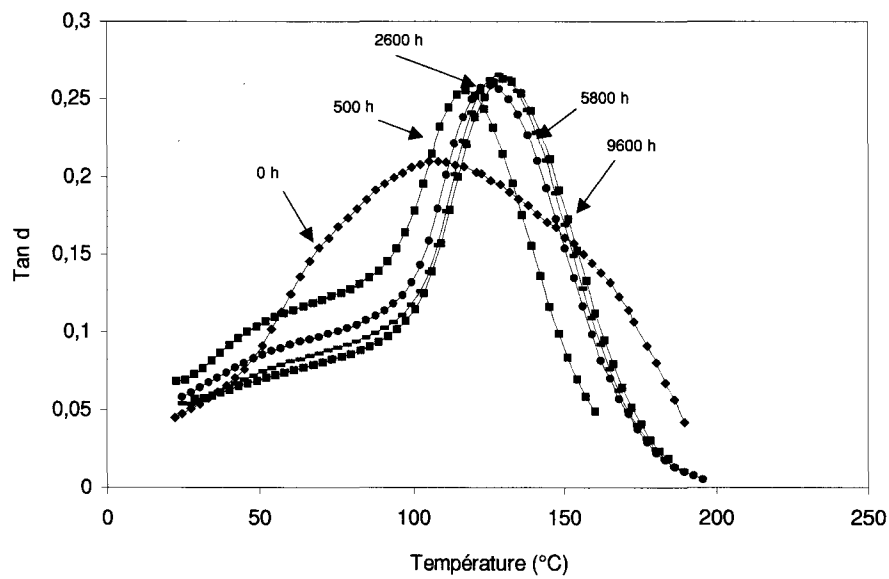


Figure 175 : Evolution de la température de transition vitreuse des bandelettes d'adhésif AdUrMAc au cours du vieillissement à 70 °C et 65 %HR. Dose : 20 kGy

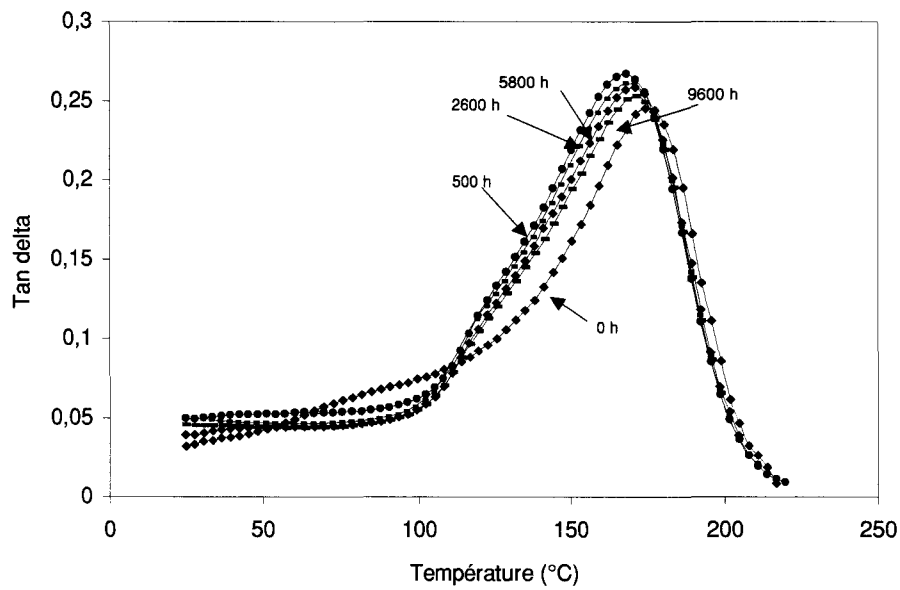


Figure 176 : Evolution de la température de transition vitreuse des bandelettes d'adhésif AdUrMAc au cours du vieillissement à 70 °C et 65 %HR. Dose : 100 kGy

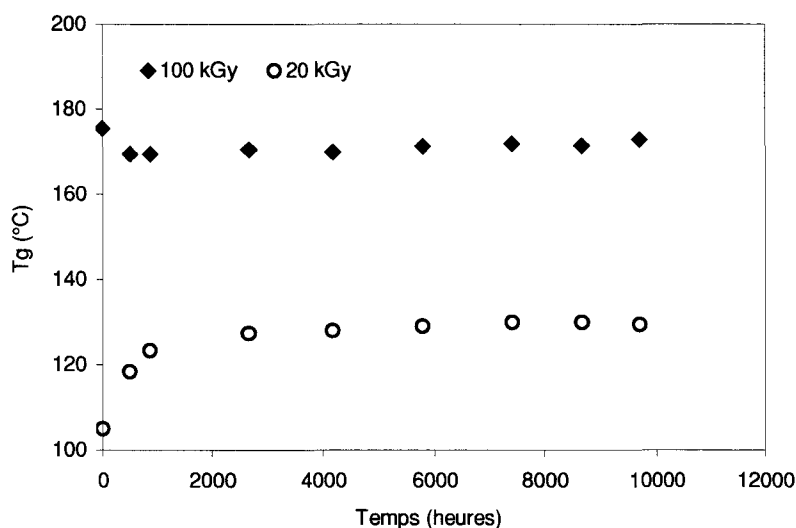


Figure 177 : Evolution de la température de transition vitreuse des bandelettes d'adhésif AdUrMAc au cours du vieillissement à 70 °C et 65 %HR.

L'enveloppe de $\tan \delta$ pour la dose de 20 kGy est initialement très large. Nous avons attribué ce comportement à la présence de deux phases dans le matériau. Dès la mise en vieillissement humide, plusieurs processus ont lieu dans le matériau :

l'extraction des monomères non liés au réseau, ce qui diminue la plastification du matériau (T_g augmente),

à l'inverse les molécules d'eau qui diffusent plastifient le matériau (T_g diminue),

les réactions de post-polymérisation dont nous avons vu au paragraphe 3 qu'elles ont pour effet d'augmenter la T_g et de diminuer l'hétérogénéité du réseau qui tend au niveau morphologique à ne former plus qu'une seule phase.

Les changements de morphologie et la post-polymérisation sont les deux processus qui ont le plus d'influence sur les propriétés viscoélastiques du matériau sous-polymérisé.

Par contre, dans le cas de l'adhésif polymérisé avec une dose de 100 kGy, le matériau est plus homogène au départ et il n'y a pas de processus de migration de monomère, on peut voir alors la diminution de la T_g causée par la plastification du réseau par les molécules d'eau. A plus long terme, la T_g augmente à nouveau légèrement à cause des réactions de post-polymérisation dans le matériau.

Pour les deux doses, aucune dégradation due à l'hydrolyse du réseau n'est décelable par les méthodes d'analyses spectroscopiques utilisés.

4.2.2.3. Discussion des résultats : Adhésif AdUrMAC

Nous avons pu mettre en évidence que les principaux phénomènes induits dans l'adhésif AdUrMAC soumis aux conditions de vieillissement choisies sont la post-polymérisation des fonctions méthacrylates et la plastification du réseau par l'eau qui produisent un réarrangement morphologique dans le cas d'un matériau sous polymérisé. Par contre, la vitesse d'hydrolyse est très lente même en atmosphère saturée en humidité. La vitesse de prise en masse de l'adhésif AdUrMAC est plus faible que celle de la résine du composite dans les mêmes conditions (respectivement $4 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ et $32 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$). Ce comportement résistant face à l'hydrolyse peut s'expliquer du point de vue chimique et physico-chimique :

si l'on considère que le point faible du réseau est essentiellement constitué par les fonctions ester, leur concentration est assez faible puisque la masse moléculaire du prépolymère est assez élevée et celui-ci ne contient pas de fonctions esters sauf aux deux extrémités. La vitesse d'hydrolyse est directement reliée à la concentration en fonction ester dans le réseau. De plus, l'encombrement stérique peut jouer un rôle sur la réactivité des fonctions esters. En effet, Launikitis, lors d'une étude menée sur des résines méthacryliques, a montré l'effet protecteur du méthyle du groupement méthacrylate vis à vis des attaques de l'eau sur la fonction ester (176).

la température de transition vitreuse des matériaux étudiés se situe à un niveau élevé, largement supérieur à la température de vieillissement humide choisi (70 °C). La mobilité moléculaire très réduite dans les conditions de travail, ne favorise pas le déplacement de l'équilibre vers l'hydrolyse lors de l'attaque d'une molécule d'eau sur une fonction ester.

5. Conclusions

La réactivité sous faisceau d'électrons des adhésifs structuraux et le comportement à plus long terme, dans des conditions sèches et humides, ont été étudiés dans cette partie. La conversion des fonctions acrylate ou méthacrylate n'est pas complète pour aucune des trois formulations réactives, même dans les conditions de polymérisations industrielles. Nous avons montré que ces doubles liaisons résiduelles sont susceptibles de réagir au cours du vieillissement thermique ou hydrolytique. De plus, l'adhésif structural de type polyuréthane méthacrylate possède une morphologie complexe à plusieurs phases qui tend à évoluer vers un état plus stable et moins hétérogène lors d'une élévation de température.

Dans les conditions de vieillissement thermique retenues, nous n'avons pas pu mettre en évidence de réactions de thermo-oxydation dans les réseaux polymères. Par contre, des processus de post-polymérisation ont lieu et ont pour conséquence l'augmentation de la conversion des fonctions acryliques et de la température de transition vitreuse des matériaux ainsi que la diminution de l'hétérogénéité des réseaux formés au cours de la polymérisation.

L'adhésif de type époxy acrylate semble assez sensible au vieillissement humide. La vitesse d'hydrolyse élevée peut s'expliquer, d'une part, par une concentration et une réactivité importante des fonctions esters et, d'autre part, par une température de transition vitreuse relativement faible du matériau. Au contraire, l'adhésif de type uréthane méthacrylate qui possède peu de fonctions esters, qui sont moins réactives car encombrées stériquement, et qui possèdent une T_g élevée, présente une vitesse d'hydrolyse beaucoup plus lente.

Néanmoins, si l'on revient à l'objectif de nos travaux, qui était de déterminer l'influence du mode de polymérisation sur la durée à long terme des matériaux, nous n'avons pas mis en évidence de sensibilité particulière des matériaux provoquée par la polymérisation sous faisceaux d'électrons. La conversion incomplète des fonctions réactives sous rayonnement ionisant peut tout de même être à l'origine d'une évolution lente des matériaux à long terme.

**V. ETUDE DU VIEILLISSEMENT D'UN SYSTEME
BIMATERIAUX :
Adhésif AdEpAc – Elastomère NBR-I**

Les liaisons entre des matériaux de propriétés aussi différentes qu'un élastomère et un thermo- ou un radio-durcissable peuvent se révéler les points faibles les plus fragiles d'un assemblage au sein d'une structure composite.

Après avoir étudié l'évolution des monomatériaux dans des conditions variées, cette dernière partie concerne l'étude de la tenue au vieillissement thermique d'une liaison constituée de l'élastomère de type caoutchouc nitrile (NBR-I) et d'un adhésif de type époxyacrylate (AdEpAc). La qualité d'un assemblage collé peut dépendre notamment de la quantité d'adhésif déposé et de sa pénétration dans les constituants perméables ou poreux de la liaison. Nous avons donc choisi de réaliser cette étude préliminaire du vieillissement de liaisons modèles NBR-I – AdEpAc – NBR-I en faisant varier le temps de diffusion de l'adhésif dans l'élastomère. Pour évaluer les modifications induites par le vieillissement thermique, nous avons mesuré la résistance au pelage à 180° de ces éprouvettes.

L'étude bibliographique présentée dans une première partie (phénomènes d'adhésion et processus chimiques induits par les rayonnements ionisants dans les mélanges monomères acrylate – élastomères) nous a permis de dégager deux aspects importants de l'adhésion dans le cas de notre système bimatériaux : la diffusion de l'adhésif dans l'élastomère avant la polymérisation ainsi que la morphologie des réseaux induits par la polymérisation dans l'interphase. Ces deux aspects ont été étudiés dans les paragraphes suivants. La dernière partie concerne le vieillissement thermique des liaisons sous forme d'éprouvettes de pelage.

1. Analyse bibliographique

Nous présenterons dans une première partie les principales approches possibles des phénomènes d'adhésion et notamment dans le cas particulier des élastomères. Cette partie de l'analyse bibliographique reste très générale et n'est bien sûr pas exhaustive quant aux avancées ressenties de la recherche sur les phénomènes d'adhésions. Puis, nous nous intéresserons à la chimie sous rayonnement du mélange élastomère – monomères de type acrylates.

1.1. Généralités sur les phénomènes d'adhésions

1.1.1. Théorie de l'adhésion

Au cours de ces dernières années, les phénomènes d'adhésion et, plus largement, les phénomènes interfaciaux ont acquis une importance particulière, tant d'un point de vue scientifique que technique. L'adhésion est très fortement associée à l'assemblage par collage à l'aide d'adhésifs, qui en est l'application principale, et qui remplace au moins partiellement, les techniques d'assemblage classiques que sont le boulonnage, le rivetage et la soudure (177). Le collage est particulièrement utilisé dans de nombreux secteurs, notamment dans les industries automobile, électronique, aéronautique et aérospatiale, mais aussi en chirurgie et en dentisterie (178).

Cependant, le terme adhésion recouvre une grande variété de concepts et d'approches, selon qu'il est considéré d'un point de vue moléculaire, microscopique ou macroscopique. Compte-tenu de l'aspect pluridisciplinaire des phénomènes mis en jeu, des approches théoriques différentes ont été développées suivant les « écoles » (physique, chimie, mécanique).

Avant de détailler les théories ou modèles de l'adhésion découlant d'une telle multiplicité d'approches et la complexité même des phénomènes, un bref rappel sera tout d'abord effectué sur les forces intermoléculaires fondamentales responsables de l'adhésion. Finalement, les tests mécaniques les plus couramment utilisés et permettant de déterminer la résistance adhésive des interfaces (énergie de rupture ou contraintes ultimes) seront brièvement présentés.

1.1.1.1. Interactions fondamentales

Les interactions interfaciales jouent un rôle fondamental dans le domaine de l'adhésion, mais surtout dans le cas des systèmes solide-solide, et notamment les matériaux composites. Ces interactions peuvent être regroupées sous le terme générique d'interactions moléculaires (179). Ce sont :

les interactions de Van des Waals : interactions universelles à longue portée (quelques dizaines, voire une centaine de nanomètres). Elles recouvrent les interactions purement dispersives de London (dipôle induit-dipôle induit), mais aussi des interactions polaires mettant en jeu des dipôles permanents : interactions de Debye et de Keesom.

les interactions plus spécifiques que sont les interactions acide-base au sens de Lewis et particulièrement de type liaison hydrogène : interactions de courte portée (quelques nanomètres tout au plus).

les liaisons chimiques : interactions à très courte portée (de l'ordre de l'Angström). Les liaisons chimiques sont généralement considérées comme des liaisons primaires par opposition aux interactions physiques, que sont les interactions de Van der Waals ou acide-base, appelées parfois liaisons secondaires.

Les termes primaires et secondaires font référence au niveau de l'énergie de liaison de chaque type d'interactions : de l'ordre de 100 à 1000 kJ/mol pour un lien covalent et n'excédant pas quelques 50 kJ/mol pour des interactions de Van der Waals ou des liaisons hydrogène.

1.1.1.2. Mécanismes d'adhésion

Les six modèles suivants, censés traduire chacun à leur manière, l'ensemble des phénomènes d'adhésion, sont proposés.

Modèle de l'ancrage mécanique

Ce modèle fait appel à l'existence d'ancrage du polymère dans les pores, les aspérités et rugosités du substrat. Cette approche est applicable seulement dans quelques cas pour lesquels le substrat présente une porosité importante : bois , tissus, papier ou métaux. L'aire de contact entre deux matériaux peut être multipliée par 100 par rapport à l'aire de contact apparente.

Théorie électrique

Dans ce modèle, il est considéré qu'un mécanisme de transfert électronique entre le substrat et l'adhésif, possédant des structures de bandes différentes, peut intervenir pour ajuster leurs niveaux de Fermi. Ce phénomène conduirait alors à la formation d'une double couche électrique à l'interface et les forces électrostatiques résultantes contribueraient de façon significative à la résistance adhésive du joint (exemple : verre / polymère).

Théorie des couches de faible cohésion et concept d'interphase.

Il est bien connu que des altérations ou des modifications de l'adhésif et/ou de l'adhéré peuvent exister au voisinage de l'interface conduisant ainsi à la formation d'une zone interfaciale ayant des propriétés (ou des gradients de propriétés) différentes de celles des matériaux en volume. Cette constatation est à la base de la théorie dite de la couche de faible cohésion, correspondant en fait à la règle du maillon le plus faible : la fracture se propage là où la cohésion est la plus faible.

Théorie thermodynamique de l'adhésion

Cette approche suppose que les forces interatomiques et intermoléculaires sont suffisantes pour assurer l'adhésion entre deux surfaces (si contact intime effectué). Les plus communes étant celles de Van der Waals et les liaisons acide-bases. L'amplitude de ces forces peut être reliée à des quantités thermodynamiques fondamentales, telles que les énergies libres de surface de l'adhésif et du substrat. En règle générale, la formation d'un assemblage passe par une étape de contact entre un liquide et un solide et, dès lors, les critères de bonne adhésion deviennent des critères de bonne mouillabilité, bien que cette dernière soit une condition nécessaire mais non suffisante.

Théorie de la diffusion et de l'interdiffusion

Cette approche explique l'autohésion et l'adhésion entre deux matériaux macromoléculaires. Elle résulte de l'interdiffusion des macromolécules dans les plans superficiels. Ainsi, il y a création d'une zone de transition (interphase ou interface épaisse) dont la structure et les caractéristiques (épaisseur, ...) dépendent de la température et de la durée du contact. La formation d'une interphase s'exprime dans les mêmes termes que les phénomènes de diffusion. Cette approche requiert certaines conditions : les adhérents doivent être mutuellement solubles (compatibles) et les macromolécules doivent avoir une mobilité suffisante. La force nécessaire pour produire une rupture est proportionnelle au nombre de chaînes qui ont traversé l'interface et à la profondeur moyenne de la pénétration des macromolécules.

Les phénomènes d'interdiffusion ont beaucoup été étudiés ces dernières années aussi bien sur les systèmes homogènes (par exemple autohésion de l'élastomère EPDM (180,181)) que sur l'interface de deux polymères (par exemple interdiffusion d'un copolymère EVA et du PVC (182)).

Théorie de la liaison chimique

La formation de liaisons chimiques dépend de la réactivité intrinsèque des deux matériaux en contact. Par exemple, la plupart des adhésifs performants (époxy notamment) conduisent à des résistances interfaciales élevées en raison de la création de liaisons chimiques. L'un des domaines de l'adhésion le plus important, où des liaisons chimiques sont mises en jeu, est celui de l'utilisation de promoteurs d'adhésion, ou agent de couplage et, notamment, dans le cas des matériaux composites fibre de verre/matrice polymère.

Chacune de ces théories est valable dans un domaine précis dépendant de la nature des solides en contact et des conditions de formation des systèmes. En aucun cas elles ne s'excluent l'une l'autre, mais leur importance respective dépend largement du système étudié.

1.1.1.3. Mesure de la résistance des joints

L'étude expérimentale et quantitative des joints adhésifs est le plus souvent destructive, l'approche non destructive restant essentiellement qualitative dans la mesure où elle sert surtout à la mise en évidence de défauts de collage. La résistance d'un joint adhésif fait intervenir non seulement les propriétés de surface et d'interface mais également les propriétés massiques des matériaux sollicités, ainsi que les conditions dans lesquelles le test mécanique est effectué.

L'adhérence est définie par l'énergie nécessaire à rompre l'interface. Celle-ci est déterminée à partir de la force de séparation mesurée à l'aide de tests basés sur différents types de contraintes :

- la traction directe dans laquelle les forces sont normales à l'interface,
- le cisaillement dans le cas où les forces sont parallèles à l'interface.
- le clivage qui résulte de l'application de la force à l'extrémité d'un assemblage d'un matériau rigide,
- le pelage qui ne s'applique que dans le cas où l'un des matériaux au moins est souple et flexible.

Le choix de l'une de ces sollicitations dépend de la nature des matériaux constitutifs de l'assemblage, de la géométrie de cet assemblage et des conditions propres à son usage. Par ailleurs, à la force mesurée, il est indispensable d'associer la localisation de la rupture qui peut se produire entre les deux matériaux (rupture adhésive) ou dans la masse de l'un d'eux (rupture cohésive), dans une zone plus ou moins proche de l'interface.

Malgré les nombreuses théories existantes pour interpréter les phénomènes d'adhésion, ceux-ci sont complexes et dépendent beaucoup des matériaux en présence. Nous allons présenter, dans le paragraphe suivant, l'adhésion dans le cas particulier du collage structural des élastomères.

1.1.2. Collages structuraux des élastomères

Dans les pièces ou les systèmes industriels, les élastomères sont le plus souvent associés (par assemblage ou en mélanges) à de nombreux autres matériaux tels que les métaux, les plastiques, les composites, les verres ou encore d'autres élastomères et charges par exemple (183).

Bien que les études portant sur l'adhésion des polymères soient nombreuses, certains aspects spécifiques aux élastomères ne permettent pas l'extrapolation des résultats. Dans les assemblages contenant un élastomère, contrairement à ce qui se passe pour la plupart des autres polymères, les pièces travaillent dans la zone de comportement caoutchoutique et la dissipation d'énergie est élevée. La contribution de la résistance intrinsèque de l'interface, c'est à dire celle des liaisons interfaciales formées, physiques ou chimiques, est difficile à évaluer. La quantité d'énergie dissipée est telle qu'il est difficile d'en extraire les contributions respectives des mécanismes d'absorption, d'ancrage mécanique, d'interdiffusion et de la formation de liaisons chimiques.

De plus, il y a souvent formation d'une interphase épaisse en raison de la mobilité des espèces chimiques du matériau en regard de l'élastomère ou bien du système de vulcanisation de l'élastomère. Ces interphases macroscopiques présentent souvent un gradient de propriétés.

Des travaux récents ont été effectués sur l'adhésion directe d'un élastomère sur un support. En effet, cette technologie présente de nombreux avantages tels que la réduction des cycles de fabrication, la diminution des causes de non-qualité durant les cycles de production ou encore la robustesse accrue des liaisons. Des études ont été menées sur l'adhésion directe d'un élastomère (mélange polyisoprène (IR) – polybutadiène-acrylonitrile (XNBR)) à un composite époxyde (184). L'immiscibilité du XNBR avec le IR provoque la migration à la surface du XNBR, qui devient ainsi accessible à la résine tout en s'intégrant au réseau de vulcanisation. Ces interactions chimiques fortes entre la résine et la phase élastomère stabilisent l'interface composite/élastomère. Il a notamment été montré que la diffusion de la résine époxy dans le caoutchouc peut mener dans certaines conditions à la formation d'une interphase épaisse de 250 μm . Cette interphase apparaît comme un ensemble de structures de coréticulation résine/XNBR stables et résistantes, formant un continuum entre les matrices.

Ces travaux présentent plusieurs points communs avec le système que nous souhaitons étudier. La diffusion de l'adhésif dans l'élastomère avant la polymérisation sera un paramètre important à prendre en compte afin d'évaluer l'épaisseur de l'interphase formée. D'autres

travaux réalisés sur l'adhésion d'un caoutchouc nitrile avec un adhésif de type époxy ont montré que la diffusion de l'adhésif dans l'élastomère peut s'avérer néfaste pour la résistance de l'interface (185). En effet, l'un des deux constituants principaux de l'adhésif diffuse davantage dans l'élastomère, ce qui se traduit par une perte de la stœchiométrie initiale de l'adhésif à l'interface, diminuant ainsi les propriétés mécaniques de l'assemblage.

Nous avons fait ressortir dans ce paragraphe, les paramètres importants à prendre en compte lors de l'étude de l'adhésion des polymères et notamment dans le cas particulier des élastomères. Chaque système présente des caractéristiques spécifiques qui permettent de déterminer quels seront les mécanismes d'adhésion qui vont gouverner de manière prépondérante la tenue de l'interface formée. Il semble que, dans notre cas, les paramètres importants à étudier seront, d'une part la diffusion de l'adhésif dans l'élastomère vulcanisé (avec une attention particulière portée sur la diffusion des différents constituants) et d'autre part la nature chimique ou physique des interactions formées dans l'interphase lors de la polymérisation de l'adhésif sous rayonnement ionisant. Une étude bibliographique sur ce dernier point est d'ailleurs présentée dans le paragraphe suivant.

1.2. Réactions des monomères acryliques sur les élastomères

Les travaux concernant le greffage de monomères acryliques sur les élastomères sont nombreux. L'équipe de Bhowmick a étudié la modification des propriétés de surface d'élastomères de type EPDM par greffage de monomères acrylates sous faisceau d'électrons (186,187). Le greffage améliore les propriétés d'adhésion des élastomères mais aussi la résistance aux huiles et les propriétés barrières en augmentant l'hydrophilie à la surface (188,189,190). Du point de vue des propriétés mécaniques, l'allongement à la rupture diminue tandis que le module augmente puisque la densité de réticulation est beaucoup plus importante lorsque les monomères sont greffés à la surface (191,192,193). Le greffage de monomères diéniques sur les EPDM a aussi été étudié par Garnett et al. afin d'améliorer la biocompatibilité du polymère (194).

La photopolymérisation de monomères acryliques en solution aqueuse à la surface de polyoléfines a été étudiée par Decker et améliore l'adhésion des revêtements durcissant sous UV (195). Le greffage s'effectue en quelques secondes sous irradiation lumineuse.

Les copolymères acrylonitrile-butadiène ont aussi fait l'objet de nombreuses études. Il a été montré que la compatibilité entre une résine de DGEBA époxy (durcisseur diamine) et un caoutchouc nitrile augmente avec le pourcentage en acrylonitrile dans le copolymère (196). Des réseaux interpénétrés de caoutchouc nitrile et de polyméthacrylates d'alkyle ont été obtenus par polymérisation thermique (197). L'étude des propriétés viscoélastiques des réseaux montre une augmentation du module au plateau caoutchoutique par rapport à l'élastomère pur, causée par une augmentation importante de la densité de réticulation. Même pour des concentrations en masse de 50 % de polyacrylate dans l'élastomère, aucune séparation de phase macroscopique n'est observée en suivant l'évolution de l'enveloppe de $\tan \delta$ (198).

Wilkes et al. ont étudié la polymérisation sous faisceau d'électrons de monomères DGEBA diméthacrylate dans un élastomère NBR réticulé sous faisceau d'électrons (199). Les films d'élastomères, placés dans des solutions de résine diluée dans l'acétone, sont gonflés par les monomères, la polymérisation est effectuée après séchage sous vide des films afin d'éliminer le solvant. Le gonflement par la résine est important et peut atteindre plus de 100 % en masse dans l'élastomère. Les morphologies susceptibles de se former sont représentées schématiquement sur la figure 178.

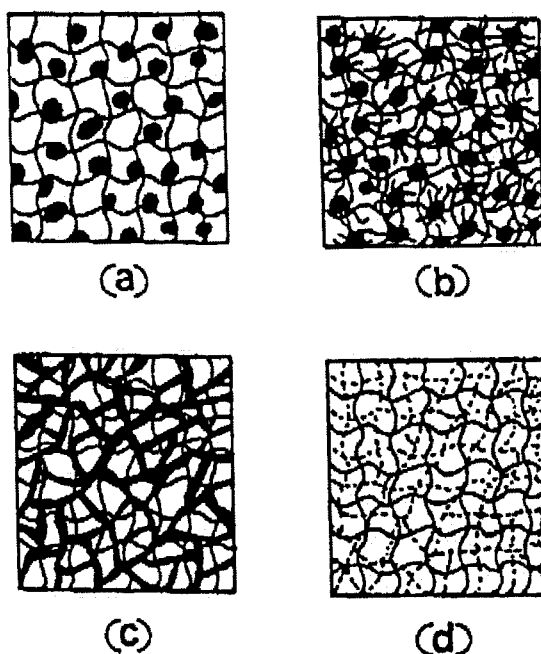


Figure 178 : Illustration schématique des morphologies possibles pour le système NBR/Bis GMA diméthacrylate (199)

- (a) Le système gonflé est initialement homogène mais, pour un certain taux de conversion, les oligomères deviennent non miscibles et des domaines riches en résine ont le temps de se former avant la vitrification du système. En polymérisation sous rayonnement, la séparation de phases est très dépendante du système puisque la polymérisation est très rapide et provoque une élévation de température (exothermie de la réaction et énergie du rayonnement) jusqu'à la vitrification du système où les espèces ne pourront plus diffuser.
- (b) La séparation de phase est similaire au premier cas mais les domaines de bis-GMA sont interconnectés entre eux par un réseau de même nature.
- (c) Dans ce cas, la phase amorphe vitreuse est connectée de manière continue par des réticulations mais on n'observe pas de régions distinctes de résine sous forme de particule.
- (d) Dans ce dernier cas, on observe la formation de réseaux interpénétrés et aucune séparation de phase n'intervient.

L'équipe de Wilkes a mis en évidence une séparation de phase par analyse viscoélastique pendant la polymérisation pour des pourcentages en masse de monomères dans l'élastomère supérieurs à 40 %. De plus, l'élargissement de la transition vitreuse correspondant à l'élastomère pur a été interprété par l'existence de réactions de greffage des monomères sur le caoutchouc nitrile.

L'étude bibliographique présentée dans ce paragraphe a permis d'identifier les différents aspects que nous devons considérer pour l'étude de notre système adhésif-élastomère :

la diffusion de l'adhésif dans l'élastomère avant la polymérisation sous faisceau d'électrons : l'épaisseur ainsi que la composition de l'interphase vont jouer un rôle important sur les propriétés mécaniques du collage,

le mécanisme de polymérisation de l'adhésif qui va gouverner la morphologie des réseaux dans l'interphase.

Nous allons présenter, dans le paragraphe suivant, les différents essais réalisés sur la diffusion de l'adhésif dans l'élastomère.

2. Etude de l'absorption de l'adhésif dans l'élastomère

Afin d'obtenir un maximum de renseignements sur la diffusion des constituants de l'adhésif dans l'élastomère mais aussi sur l'influence de la formulation du caoutchouc, nous avons étudié plusieurs systèmes.

Résine EB600 (DGEBA diacrylate) diluée dans l'acétone – films de 100 μm d'élastomère modèle Krynac réticulés avec 50 kGy sous faisceau d'électrons. L'adhésif AdEpAc est constitué de 90 % en masse de résine EB600, c'est pourquoi nous avons choisi d'étudier la diffusion de ce constituant seul. De plus, nous nous sommes affranchis de la formulation et la vulcanisation du NBR-I en utilisant l'élastomère seul.

Résine EB600 (DGEBA diacrylates) diluée dans l'acétone – plaques de NBR-I de 2 mm d'épaisseur. L'influence de la formulation complète du NBR-I est ajoutée par rapport au système précédent.

Adhésif AdEpAc dilué dans l'acétone – plaques de NBR-I de 2 mm d'épaisseur. Ce système correspond aux conditions industrielles, l'adhésif étant dilué à 33 % en masse dans l'acétone lors de l'application.

Nous allons présenter les résultats concernant l'absorption de la résine par l'élastomère pour chacun des systèmes étudiés.

2.1. Elastomère modèle Krynac – Résine EB 600

Les films de 100 μm d'épaisseur d'élastomère NBR obtenus par casting sont réticulés sous faisceau d'électrons avec une dose de 50 kGy pour obtenir un taux de gel très proche de 100 % dans l'acétone. Les films sont ensuite plongés dans des solutions de résine de concentrations variées. Le volume de solution est grand par rapport à celui du film de sorte que l'on pourra négliger la variation de composition de la solution au cours du gonflement. Les films gonflés sont retirés de la solution et sont pesés immédiatement après l'imprégnation, puis après évaporation complète de l'acétone.

Nous avons calculé les augmentations de la masse du film selon les formules suivantes :

$$\text{Gain en masse total (\%)} : G_{\text{total}} = \frac{(m_{\text{échantillon gonflé}} - m_{\text{échantillon initial}})}{m_{\text{échantillon initial}}} \times 100 \quad \text{Eq. 47}$$

$$\text{Gain en masse de résine (\%)} : G_{\text{résine}} = \frac{(m_{\text{échantillon gonflé puis séché}} - m_{\text{échantillon initial}})}{m_{\text{échantillon initial}}} \times 100 \quad \text{Eq. 48}$$

Tous les pourcentages de résine ou d'adhésif dans l'élastomère donnés dans ce chapitre seront calculés en prenant 100 comme référence pour l'élastomère.

L'équilibre est atteint dans le film en moins d'une heure. L'augmentation de la masse du film à saturation est représentée sur le graphique de la figure 179 en fonction de la teneur en résine dans le solvant.

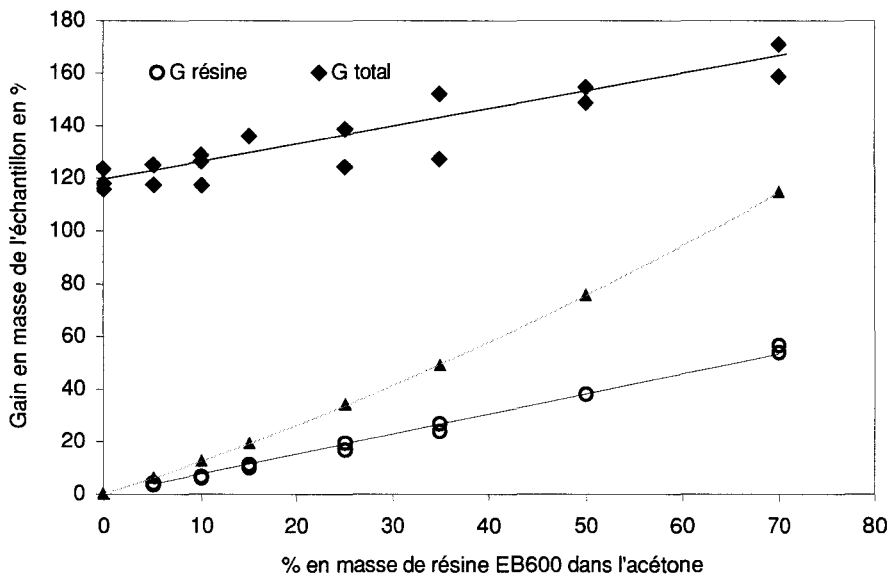


Figure 179 : Gain en masse à saturation dans le film de Krynac en fonction de la teneur en résine EB600.

Le gonflement de l'élastomère par la solution est important puisque le gain en masse total est supérieur à 100 %. Il atteint même 160 % pour une solution composée de 70 % en masse de résine EB600. Si l'on considère que la composition de la solution qui diffuse dans le caoutchouc ne change pas, il est possible de calculer à partir du gain en masse total, le gain en masse de résine correspondant après évaporation de l'acétone. Ces valeurs, qui sont représentées par des triangles noirs sur la figure 179, sont nettement au dessus des gains en

masse de résine expérimentaux. La solution de liquide de gonflement à l'équilibre dans l'élastomère à donc une teneur plus faible en résine EB 600. Nous avons représenté sur le graphique de la figure 180 cette teneur en fonction de la concentration de la solution dans le bain.

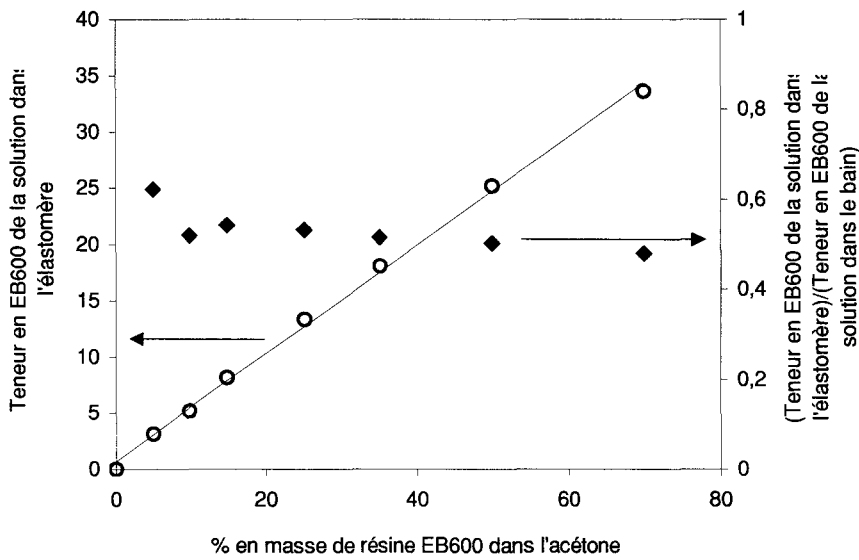


Figure 180 : Teneur en résine EB600 de la solution en équilibre dans l'élastomère

La solution en équilibre à l'intérieur de l'élastomère a une teneur jusqu'à environ 2 fois moins concentrée en EB600 que la solution dans le bain. La résine semble donc avoir moins d'affinité pour l'élastomère que pour le solvant. Nous avons calculé les paramètres de solubilité des trois constituants afin d'analyser ces résultats. Nous nous sommes intéressés à la valeur du paramètre global δ pour lequel il existe plusieurs méthodes de détermination basées sur des lois d'additivité de contributions partielles des groupes structuraux de la molécule. Nous avons utilisé la méthode de Small, qui consiste à appliquer les principes d'additivité à F, la constante d'attraction molaire (200).

F est relié à l'énergie cohésive par l'expression suivante :

$$F = \sqrt{V \times E_{coh}} \text{ et } F = \sum_i F_i \tag{Eq. 49}$$

où les F_i sont les contributions partielles des groupes structuraux, V le volume molaire et E_{coh} l'énergie de cohésion. Le paramètre de solubilité se déduit alors de :

$$\delta = \frac{F}{V} \text{ avec } V = \frac{M}{\rho} \tag{Eq. 50}$$

où V est le volume molaire, M la masse molaire et ρ la densité. Les valeurs de contributions F_i de Hoy ont été utilisées pour les calculs (200,201). Les valeurs de paramètres de solubilité calculées sont reportées dans le tableau 37.

	Acétone	Copolymère butadiène-acrylonitrile (66/34)	DGEBA diacrylates
$\delta_{Hoy} (MPa^{1/2})$	20,1	20,8	19,5

Tableau 37 : Paramètres de solubilité des constituants.

Les valeurs ainsi calculée sont cohérentes avec nos résultats, le paramètre de solubilité de la résine est plus proche de celui de l'acétone. Toutefois toutes les valeurs sont assez proches et sont à analyser de manière qualitative puisqu'il existe de nombreuses autres méthodes de calcul des paramètres de solubilité qui prennent en compte de manière plus précise les divers facteurs d'interaction (paramètre de Hansen).

Nous allons présenter dans le paragraphe suivant l'absorption de la résine par le matériau industriel.

2.2. Elastomères industriel NBR-I – Résine EB 600

Les plaques de 2 mm de NBR-I sont immergées dans les solutions de EB 600. Le gain en masse à saturation est représenté sur le graphique de la figure 181.

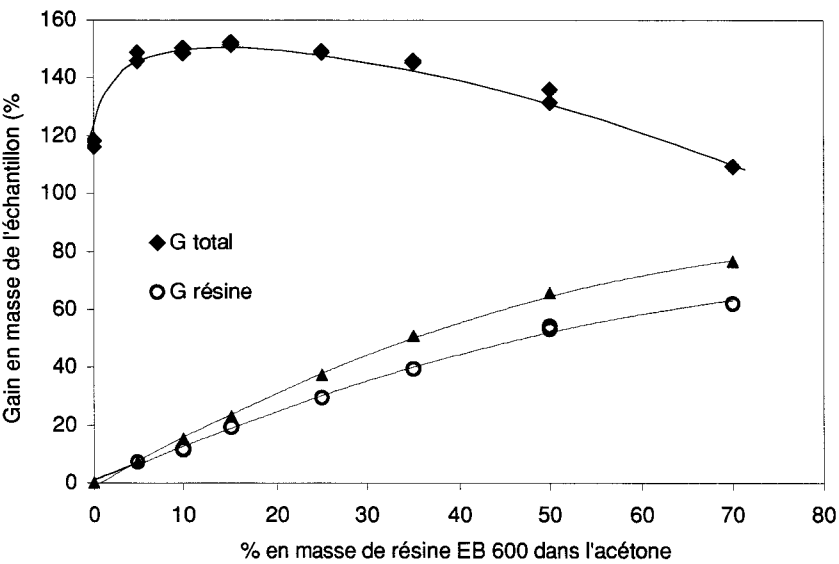


Figure 181 : Gain en masse à saturation dans le NBR-I en fonction de la teneur en résine EB600.

Le gonflement de l'élastomère par la solution est encore important puisque le gain en masse total est supérieur à 100 %. Il passe par un maximum pour une teneur en EB 600 dans la solution de 10 à 20 %. La composition de la solution qui diffuse dans le caoutchouc ne change quasiment pas, les gains en masse de résine calculés pour une concentration qui n'aurait pas variée (représentés par des triangles noirs sur la figure 182) sont légèrement supérieurs aux gains en masse de résine expérimentaux. De plus, les gains en masse de résine sont nettement supérieurs à ceux que l'on avait obtenus pour les films de Krynac. Ce qui semble indiquer que l'affinité de la résine est plus importante pour l'élastomère industriel.

Les courbes de diffusion sont représentées sur les graphiques des figures 182 et 183 en fonction de la racine carrée du temps.

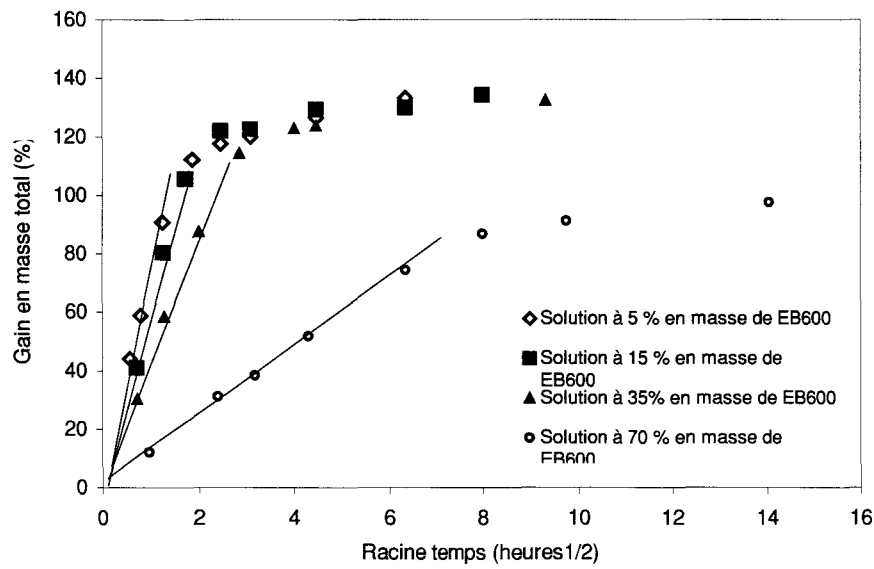


Figure 182 : Courbes de diffusion des solutions diluées de résine EB600 dans le NBR-I

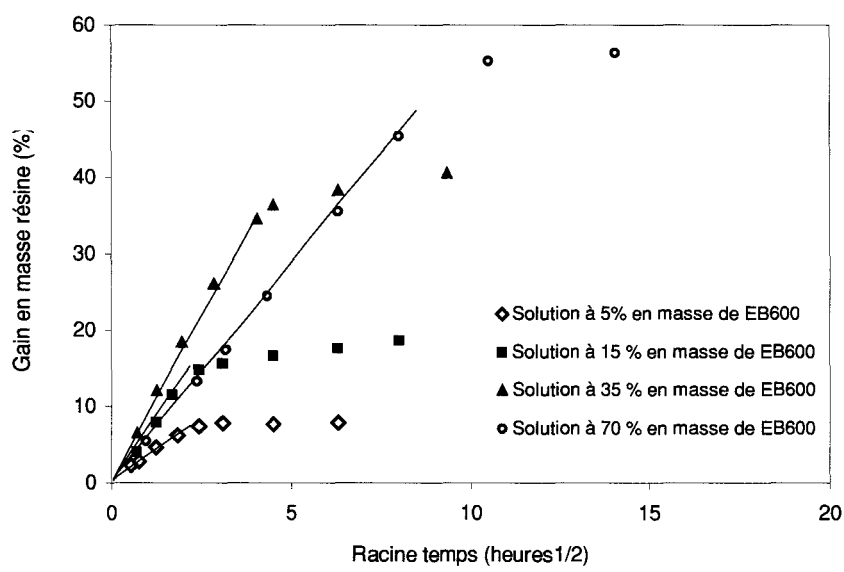


Figure 183 : Courbes de diffusion des solutions diluées de résine EB600 dans le NBR-I

La diffusion du mélange et de la résine dans le caoutchouc nitrile semble suivre en première approximation un processus de type Fickien. Néanmoins, nous sommes en présence d’une solution binaire qui diffuse dans un élastomère chargé de formulation complexe. Nous ne pouvons donc conclure que les lois de Fick qui sont établies pour la diffusion d’un constituant unique dans un solide sont respectées dans notre cas. Dans la mesure où la concentration de la solution qui diffuse varie peu de celle du bain de gonflement, nous allons faire l’approximation que le mélange diffuse de manière relativement homogène dans la matériau. Les coefficients de diffusion que nous avons calculés ne sont donc que des valeurs apparentes qui ne prennent pas en compte la complexité du système étudié.

% en masse de résine EB 600 de la solution	5 %	15 %	25 %	35 %	50 %	70 %
Coefficient de diffusion du mélange (10 ⁷ cm ² .s ⁻¹)	5,19	3,50	2,44	1,79	0,73	0,27
Coefficient de diffusion de la résine (10 ⁷ cm ² .s ⁻¹)	4,56	2,35	1,62	1,19	0,50	0,18

Tableau 38 : Coefficient de diffusion de la solution et de la résine EB600 dans le NBR-I

La valeur des coefficients de diffusion apparents diminue lorsque la concentration en résine EB600 augmente comme le montre le graphique de la figure 184.

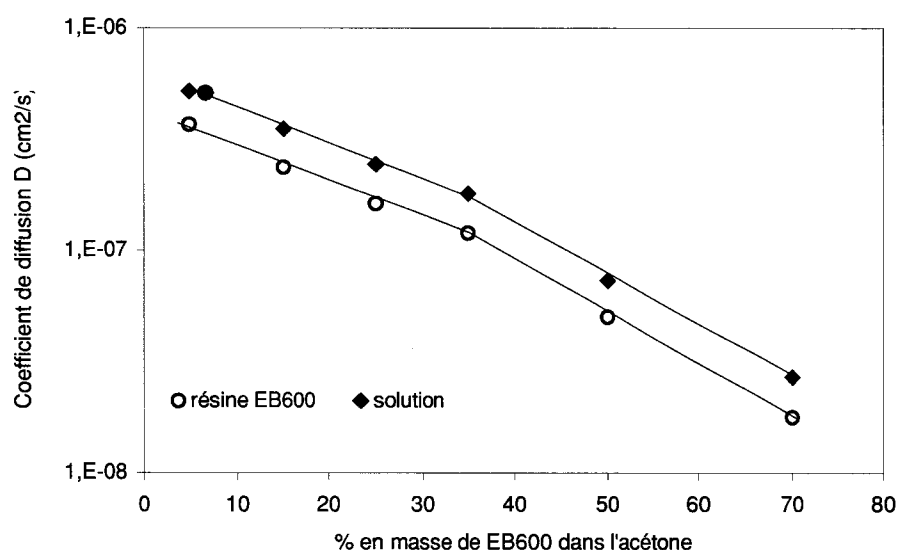


Figure 184 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la concentration de la solution en résine EB600

Plus la solution est enrichie en résine EB600, plus la viscosité augmente et plus le coefficient de diffusion apparent diminue. Sous réserve que les lois de Fick soient respectées dans le cas de notre système binaire, ces valeurs nous permettent d'estimer à l'aide de ce modèle les profils de diffusion du mélange et de la résine après évaporation du solvant, dans l'élastomère en fonction du temps et de la concentration initiale de la solution. Le graphique de la figure 185 représente les profils de diffusion estimés calculés à partir des coefficients de diffusion pour le NBR-I immergé dans une solution à 35 % en EB600 pendant 7 minutes.

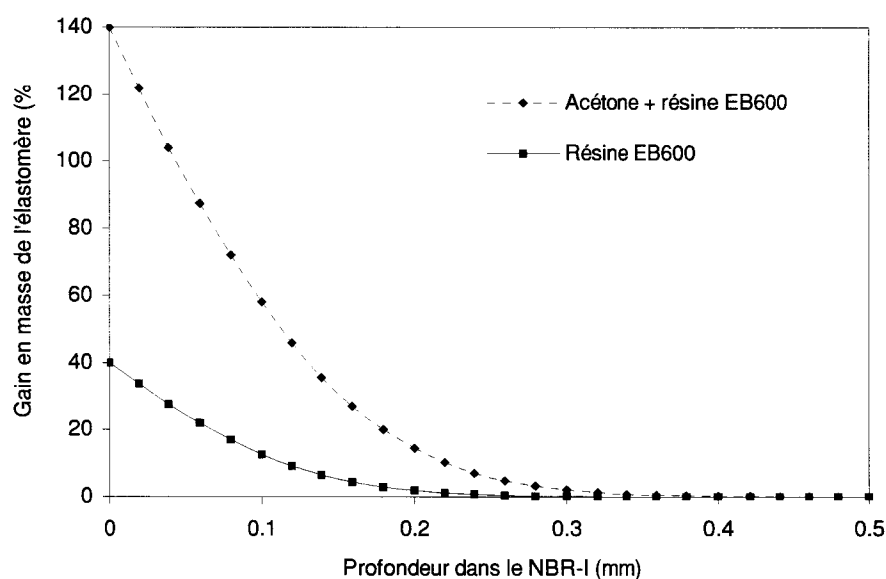


Figure 185 : Profils de diffusion du mélange acétone + EB600 dans le NBR-I. Solution à 35% en masse de résine EB600. 7 minutes de diffusion.

La solution diffuse de manière importante dans le caoutchouc nitrile puisque l'on peut estimer à 300 μm l'épaisseur dans laquelle la solution à 35 % en masse de résine diffuse au bout de 7 minutes.

Afin d'étudier l'influence de la formulation complète de l'adhésif AdEpAc, nous avons effectué les mêmes essais en remplaçant la résine EB600 par celui-ci.

2.3. Elastomère industriel NBR-I – Adhésif AdEpAc

Nous avons comparé les gains en masse à saturation pour la résine EB600 et l'adhésif AdEpAc sur le graphique de la figure 186.

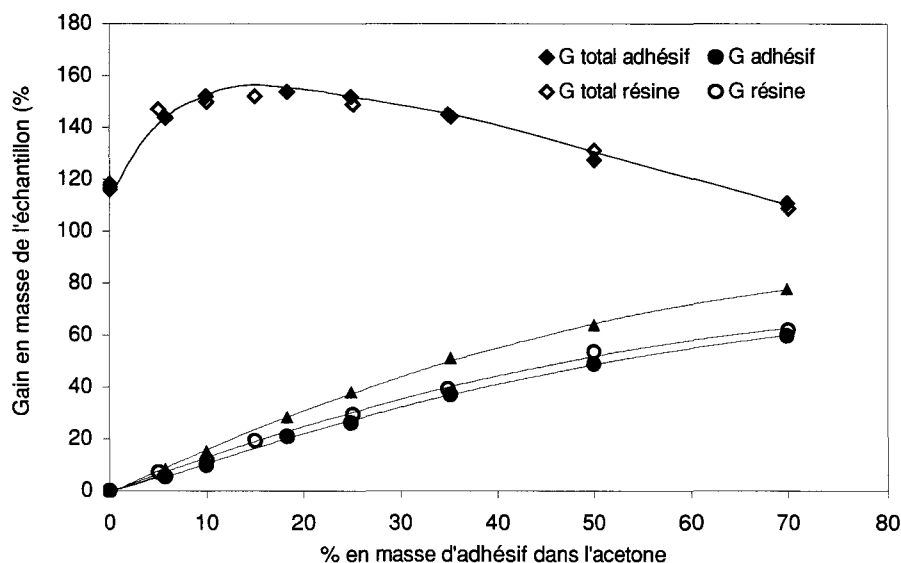


Figure 186 : Gain en masse à saturation dans le NBR-I en fonction de la concentration de la solution en adhésif

Les résultats sont très proches de ceux obtenus pour des solutions diluées de résine. Le gonflement de l'élastomère par la solution est tout aussi important et l'affinité du caoutchouc pour l'adhésif est importante puisque la composition de la solution dans l'élastomère est peu différente de celle dans le bain (triangles noir). Néanmoins, les gains en masse à saturation sont légèrement plus faibles dans le cas de l'adhésif par rapport à la résine. Ceci pourrait s'expliquer en analysant la formulation de l'adhésif qui est constituée de 90 % de résine EB600, de 10 % d'élastomère acrylique dont nous avons estimé la masse molaire par CES à plus de 1000 g.mol^{-1} et de 3 % de particules de silice. Il est exclu que la silice puisse pénétrer

dans le caoutchouc nitrile industriel et il est fort probable que cet élastomère pénètre mal dans le NBR-I à cause de la taille importante des molécules, ce qui expliquerait les gains en masse légèrement plus faibles dans le cas de l'adhésif.

Comme pour la résine EB600, on observe un profil apparent de diffusion de type Fickien, à la fois pour la solution et l'adhésif seul, comme le montre le graphique de la figure 187.

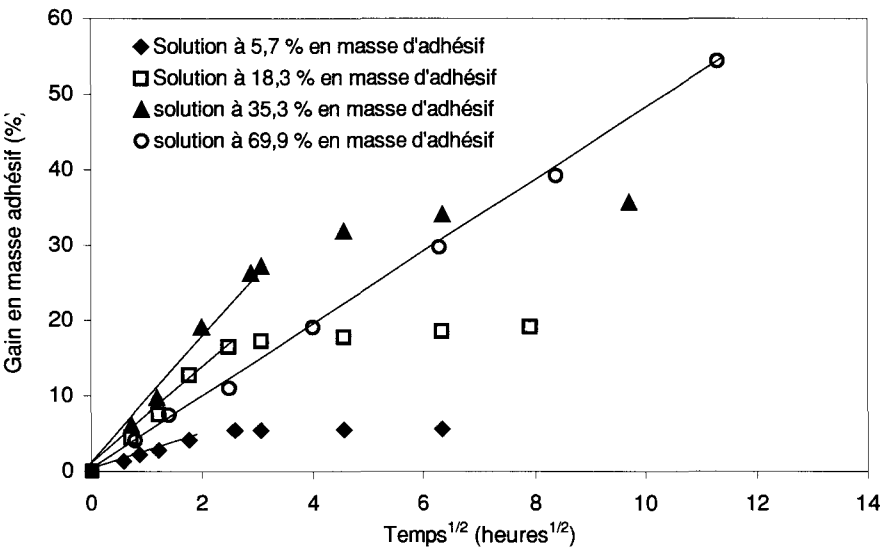


Figure 187 : Courbes de diffusion des solutions diluées d'adhésif AdEpAc dans le NBR-I

Nous avons rassemblé les coefficients de diffusion apparents de la solution ainsi que de l'adhésif dans le tableau 39.

% en masse de résine EB 600 de la solution	5,7 %	18,3 %	35,3 %	50 %	70 %
Coefficient de diffusion du mélange (10 ⁷ cm ² .s ⁻¹)	5,37	3,31	2,17	0,84	0,20
Coefficient de diffusion de la résine (10 ⁷ cm ² .s ⁻¹)	3,56	2,27	1,30	0,53	0,14

Tableau 39 : Coefficients de diffusion de la solution et de l'adhésif AdEpAc dans le NBR-I

Les coefficients de diffusion observés sont très proches de ceux obtenus pour la résine.

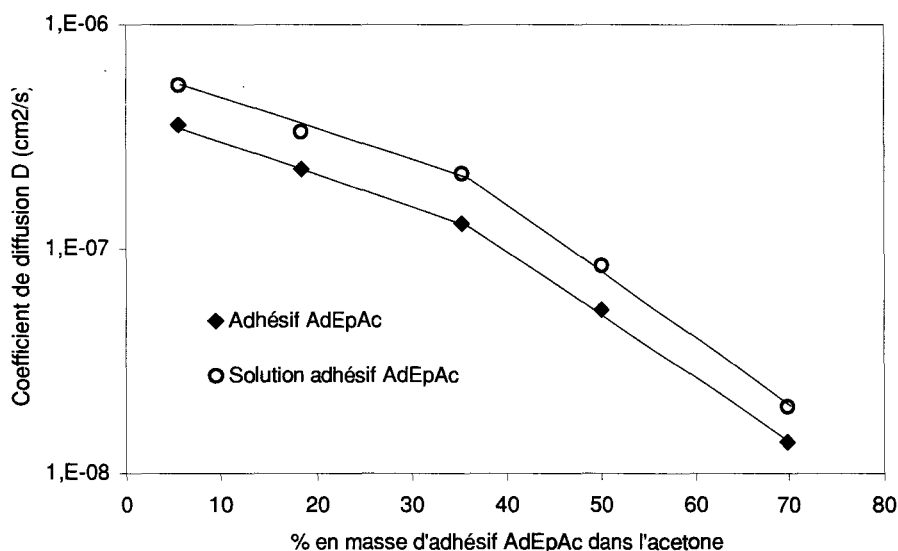


Figure 188 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la concentration de la solution en adhésif AdEpAc

Le comportement est identique à celui que nous avons décrit au paragraphe précédent. Les coefficients de diffusion sont quasiment équivalents à ceux de la résine, ce qui conforte l'hypothèse que seule la résine EB600 diffuse dans le caoutchouc et que l'élastomère acrylique reste en surface. Ce phénomène pourrait se traduire au niveau de la liaison par un enrichissement de l'interface en élastomère acrylique au fur et à mesure que les molécules de EB600 diffusent dans le caoutchouc.

Cette étude a permis de mettre en évidence le processus de diffusion complexe de l'adhésif dans le NBR-I. Plusieurs particularités peuvent être soulignées :

- le gonflement de l'élastomère par l'adhésif est important et dépend fortement de la concentration de l'adhésif dans le solvant,

- la résine EB600 présente une affinité supérieure pour l'élastomère industriel que pour la gomme de base,

- tous les constituants de l'adhésif ne pénètrent pas dans le caoutchouc de manière homogène. L'élastomère acrylique présent à hauteur de 10 % dans la formulation semble diffuser assez peu dans le caoutchouc.

Ces considérations vont être importantes lors de la mise en œuvre industrielle de l'adhésif puisque celui-ci est dilué à 33 % en masse dans l'acétone. Les coefficients de diffusion correspondant à cette concentration sont assez élevés. Le joint adhésif sera probablement constitué par une interphase épaisse. Nous avons étudié dans le paragraphe

suivant les processus intervenant lors de la polymérisation sous faisceau d'électrons de l'adhésif dans l'élastomère.

3. Polymérisation sous faisceau d'électrons de l'adhésif dans l'élastomère

Nous avons gardé les trois systèmes précédemment décrits au deuxième paragraphe. Les élastomères sont gonflés jusqu'à saturation dans les solutions de résines avant évaporation de l'acétone afin d'obtenir des systèmes présentant plusieurs compositions uniformes en résine EB600 et adhésif AdEpAc.

3.1. Elastomère modèle Krynac – Résine EB 600

3.1.1. Suivi de la polymérisation par spectroscopie IRTF

Les films d'élastomère Krynac contenant divers pourcentages de résine EB600 sont polymérisés sous faisceau d'électrons. L'analyse par spectroscopie infrarouge du film permet de suivre la disparition des doubles liaisons pendantes 1,2 butadiène (920 cm^{-1}) ainsi que les fonctions acrylates de la résine (810 cm^{-1}).

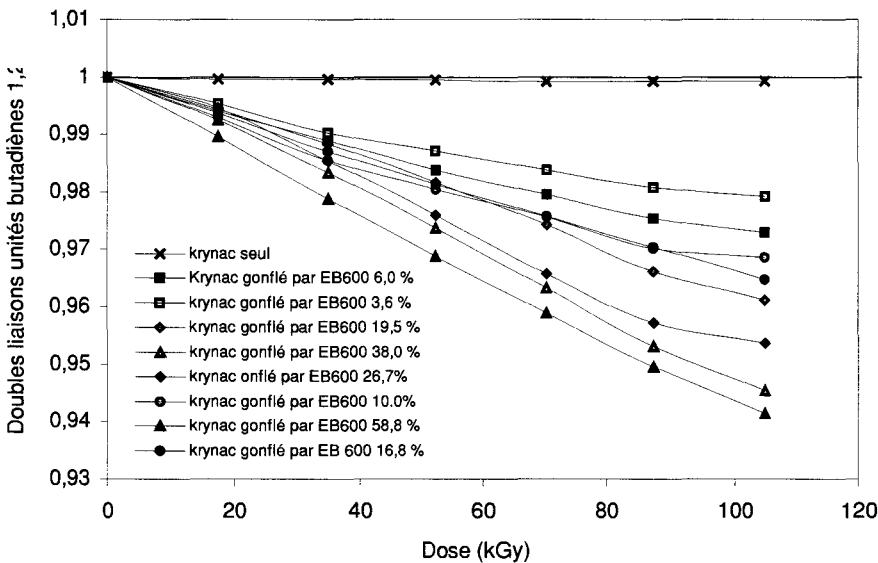


Figure 189 : Consommation des doubles liaisons butadiène 1,2 lors de la polymérisation de la résine EB600. Générateur CB 150. Débit de dose : 75 kGy/s.

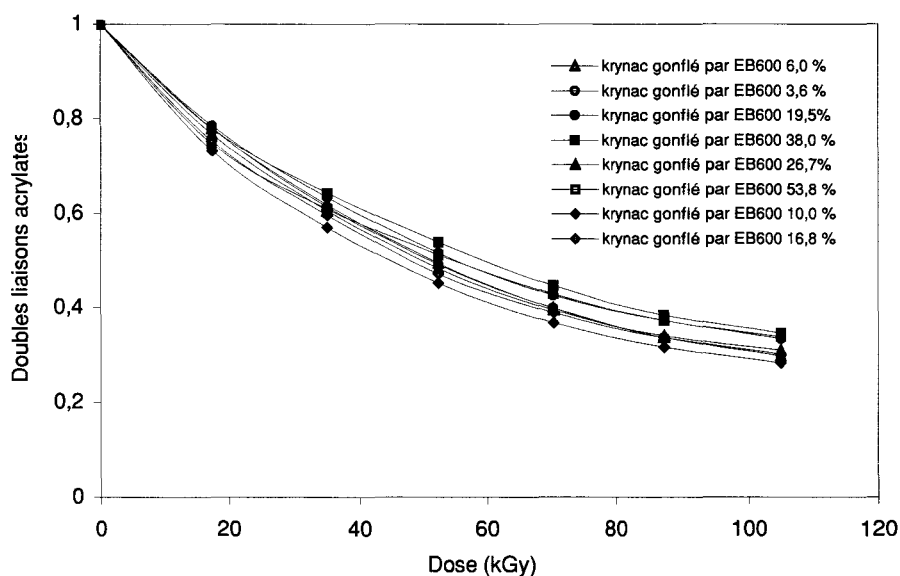


Figure 190 : Consommation des doubles liaisons acrylates lors de la polymérisation de la résine EB600. Générateur CB 150. Débit de dose : 75 kGy/s.

Plus le pourcentage de résine EB600 est important dans les films, plus les doubles liaisons de l'élastomère diminuent lors du passage sous faisceau d'électrons. La disparition des doubles liaisons est liée à la présence de la résine et peut provenir du fait que les doubles liaisons résiduelles de l'élastomère copolymérisent mieux avec les fonctions acrylates qu'elles n'homopolymérisent sous rayonnement ionisant.

Certaines chaînes en croissance de résine réagissent probablement avec les doubles liaisons de l'élastomère à proximité. La polymérisation de la résine est, en revanche, peu perturbée par la présence du caoutchouc comme le montre la figure 191.

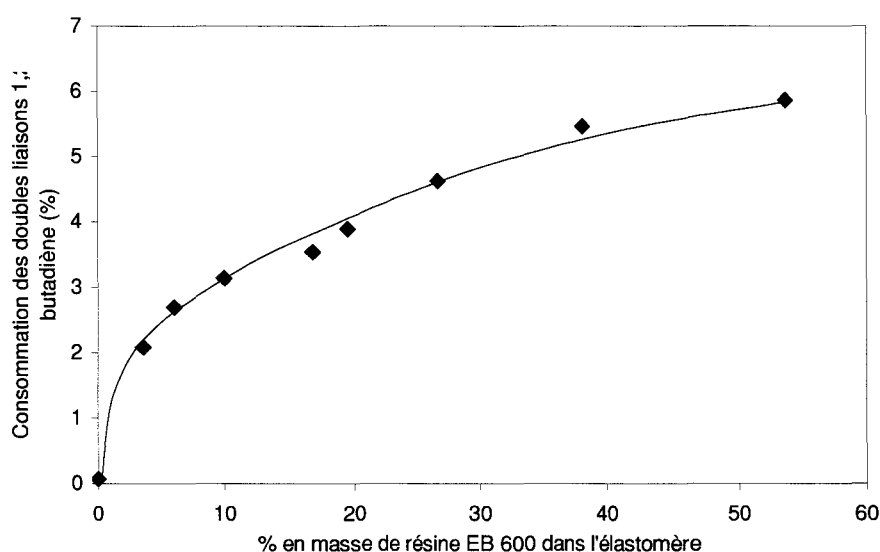


Figure 191 : Consommation des doubles liaisons butadiène 1,2 pour 105 kGy lors de la polymérisation de la résine EB600. Générateur CB 150. Débit de dose : 75 kGy/s.

L'effet positif de la teneur globale en doubles liaisons acryliques sur la vitesse de consommation des doubles liaisons de l'élastomère s'atténue lorsque la proportion de résine absorbée augmente. Si l'on considère que les doubles liaisons 1,2 butadiène réagissent avec les fonctions acrylates à proximité, le ralentissement semble relié à la saturation du mélange en ses deux constituants. De plus, il est possible que des phases riches en résine apparaissent à partir d'une certaine concentration, la proportion de fonctions acrylates se situant à proximité des doubles liaisons de l'élastomère n'augmente plus de façon proportionnelle à la concentration de résine dans la caoutchouc. Afin d'étudier de manière plus approfondie les réseaux formés lors de la polymérisation, les propriétés viscoélastiques des films ont été étudiées.

3.1.2. Suivi de la polymérisation par viscoélasticimétrie

Les films de 100 µm d'épaisseur gonflés par la résine EB600 et polymérisés avec une dose de 100 kGy ont été étudiés par analyse thermo-mécanique dynamique. Les évolutions du module de conservation E' et de tan δ sont représentées sur les graphiques des figures 192 et 193.

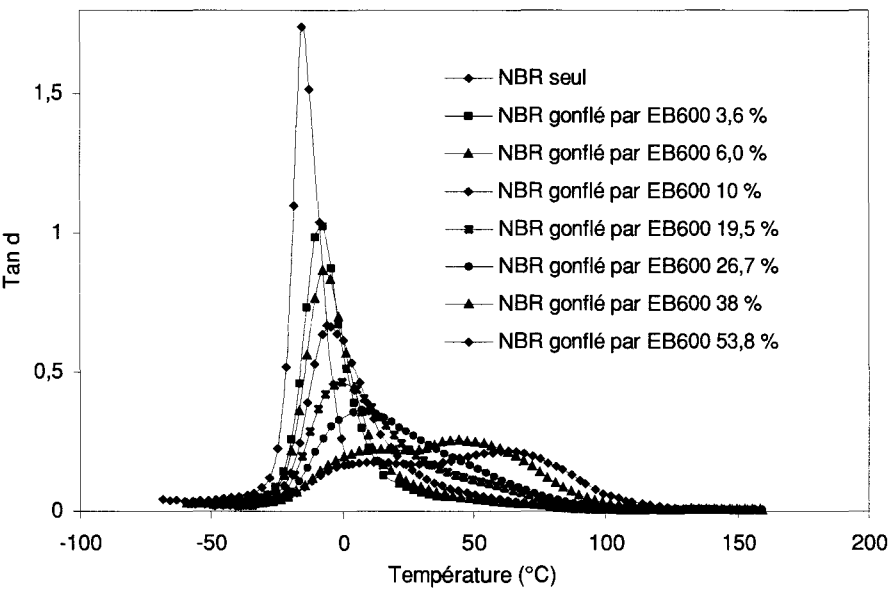


Figure 192 : Evolution de tan δ avec le gonflement de l'élastomère Krynac par la résine EB600 (films de 100 µm). Générateur CB 150. Dose : 100 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s.

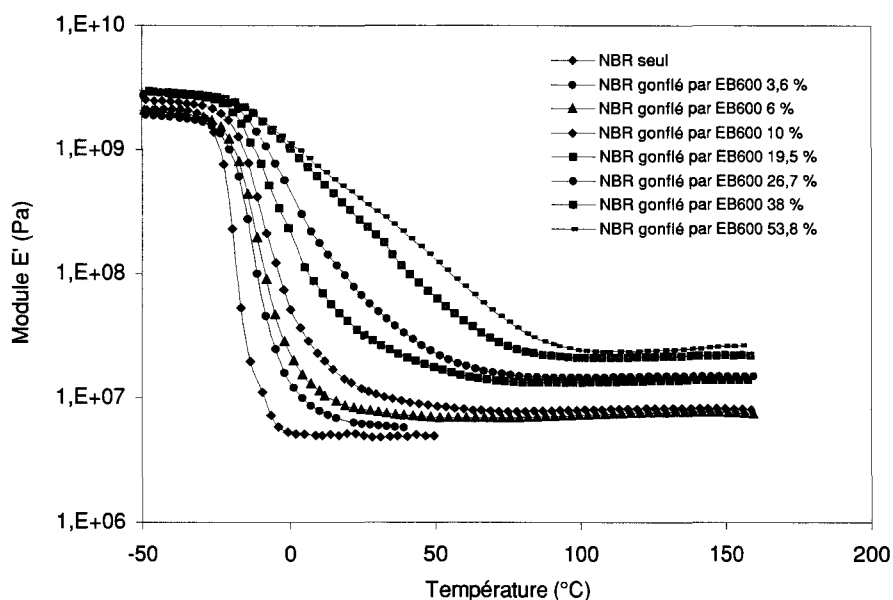


Figure 193 : Evolution du module E' avec le gonflement de l'élastomère krynac par la résine EB600 (films de 100 μm). Générateur CB 150. Dose : 100 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s.

L'enveloppe de $\tan \delta$ est fortement modifiée par la présence de la résine. Deux types d'évolution apparaissent avec l'augmentation de la concentration en résine EB600 :

aux faibles teneurs en résine, l'augmentation de la T_g avec un élargissement limité de l'enveloppe de $\tan \delta$ semble dû à la réticulation par greffage de l'élastomère (molécules formant des pontages, réseaux mixtes intimes). Ce comportement est observé jusqu'à un pourcentage en masse de résine dans l'élastomère d'environ 20 %. Jusqu'à cette concentration, la séparation de phases n'apparaît pas de manière nette pendant la polymérisation.

au delà d'une concentration de 20 % de résine dans l'élastomère, on observe l'apparition d'un second mode de relaxation situé vers 60 à 80 °C qui correspond probablement aux domaines riches en EB600. La séparation de phases se produit pendant la polymérisation lorsque la quantité de résine est importante. Elle ne concerne qu'une partie des molécules puisque l'élargissement du pic de la relaxation principale de la phase riche en élastomère continue à se produire simultanément.

Ces résultats offrent une explication possible à l'augmentation et au plafonnement de la réactivité des doubles liaisons observée par spectroscopie. Les réactions de greffage mettant

en jeu les insaturations du butadiène augmentent de manière moins importante lorsqu'une séparation de phases commence à intervenir.

Comme nous l'avons représenté sur la figure 195, le module au plateau caoutchoutique augmente de monotone, comme l'on pouvait s'y attendre puis que la densité de réticulation augmente beaucoup lorsque l'on introduit les oligomères difonctionnels. Nous avons représenté sur le graphique de la figure 194 l'évolution de E'_c en fonction de la concentration en résine dans l'élastomère.

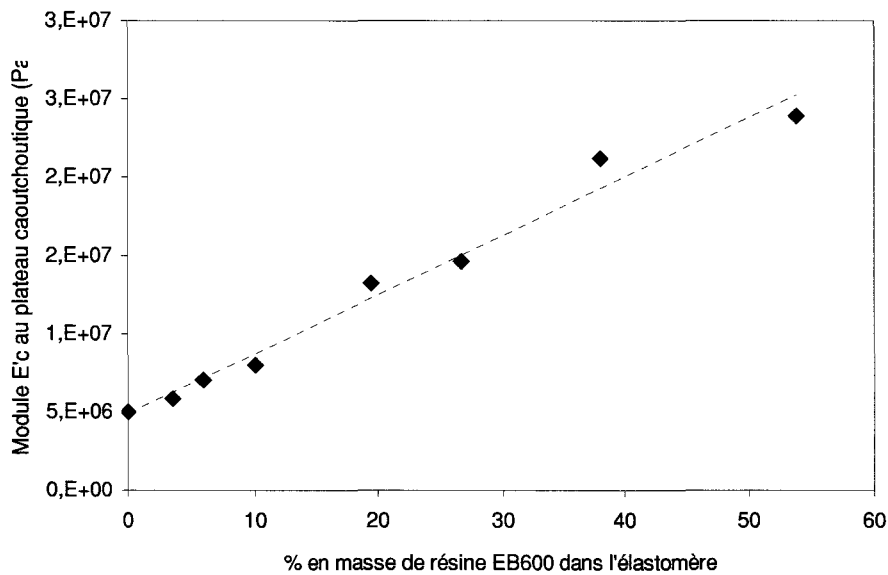


Figure 194 : Evolution du module E'_c avec le gonflement de l'élastomère Krynac par la résine EB600 (films 100 μ m). Générateur CB 150. Dose : 100 kGy. Débit de dose : 75 kGy/s.

L'élastomère seul soumis à une dose de 100 kGy est très peu réticulé sans la présence de molécules de l'EB600. L'addition de molécules de DGEBA diacrylate dans le mélange provoque une augmentation progressive du module au plateau caoutchoutique. La diminution de la masse entre nœud de réticulation qui en découle provient d'une part, des points de greffage créés entre la résine et l'élastomère qui jouent le rôle de nœuds de réticulation et augmentent la densité du réseau caoutchoutique et d'autre part, de la participation des phases riches en résine EB600 très denses qui sont greffées au réseau élastomère.

Nous avons mis en évidence dans cette partie les réactions de greffage entre l'élastomère et la résine d'une part, et l'apparition d'une séparation de phases entre les deux constituants qui doit se produire pendant la polymérisation sous faisceau d'électrons, lorsque la concentration en EB600 est élevée dans les films. Néanmoins, tous les essais ont été

réalisés sur films fins de 100 μm d'élastomère très peu réticulé et non chargé. Nous avons souhaité étudier, dans le paragraphe suivant, l'influence de la formulation complète de l'élastomère ainsi que la vulcanisation.

3.2. Elastomères industriel NBR-I – Résine EB 600

Les bandelettes de 2 mm d'épaisseur gonflées par la résine EB600 et polymérisées avec une dose de 100 kGy sont étudiées par analyse thermo-mécanique dynamique. Les évolutions du module de conservation E' et de $\tan \delta$ sont représentées sur les graphiques des figures 195 et 196.

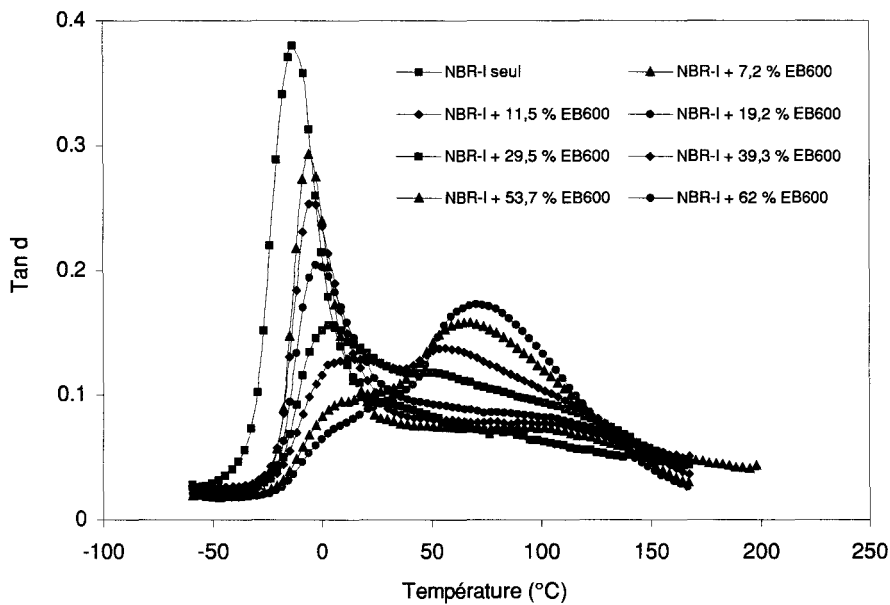


Figure 195 : Evolution de $\tan \delta$ avec le gonflement de l'élastomère NBR-I par la résine EB600. Unipolis. Dose : 100 kGy.

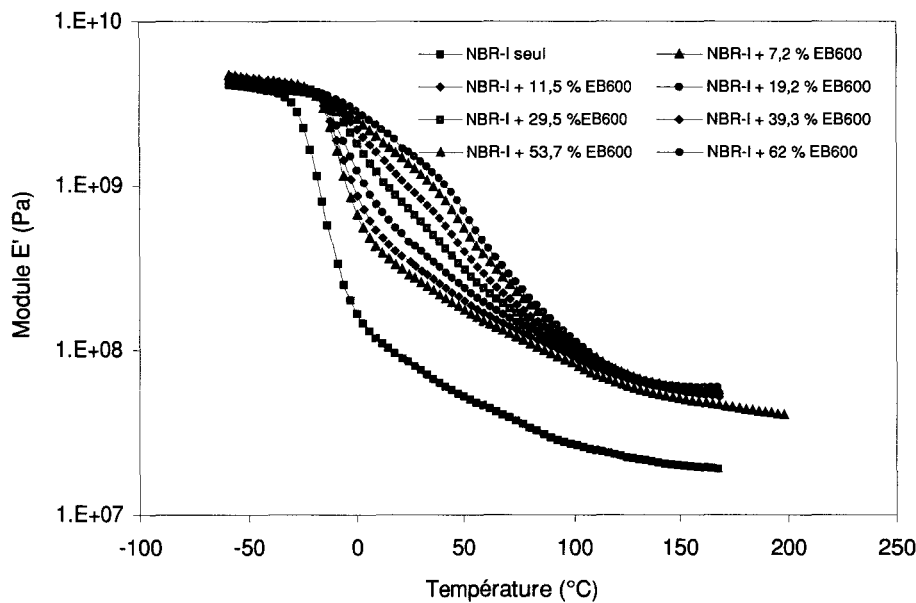


Figure 196 : Evolution du module E' avec le gonflement de l'élastomère NBR-I par la résine EB600. Unipolis.
Dose : 100 kGy.

Les propriétés viscoélastiques évoluent de façon similaire au système précédemment étudié. La séparation de phases semble toutefois intervenir même pour les faibles concentrations en résine. De plus, la transition mécanique vers 80 °C apparaît très nettement et devient plus importante (appréciation de l'aire sous la courbe de $\tan \delta$) que celle de l'élastomère, pour des compositions supérieures à 40 % en masse de résine. L'élargissement de l'enveloppe de $\tan \delta$ de l'élastomère semble indiquer que des réactions de greffages interviennent entre la résine et l'élastomère. La séparation de phase intervient plus tôt et de façon plus marquée puisque la densité du NBR-I qui est vulcanisé est beaucoup plus importante que celle de l'élastomère Krynac qui était très peu réticulé. Les modules au plateau caoutchoutique sont d'ailleurs plus importants comme l'indique le graphique de la figure 197.

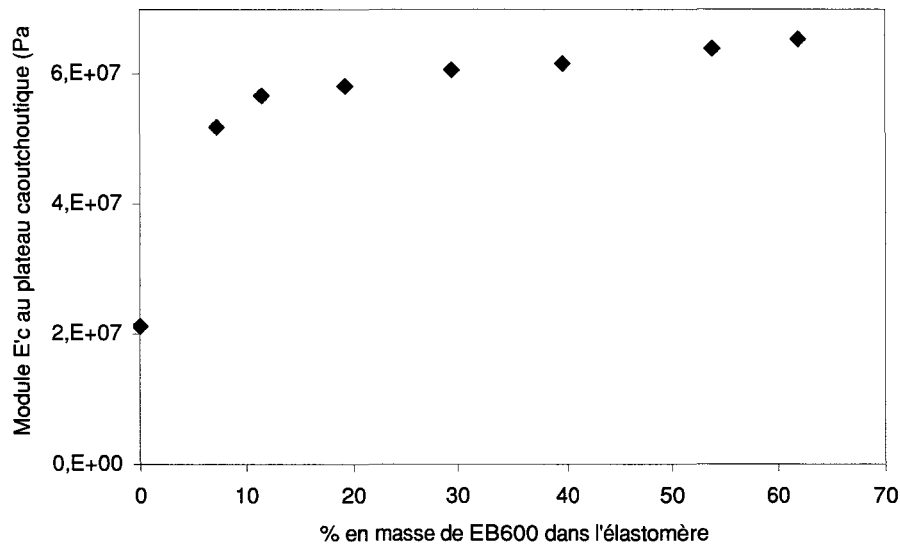


Figure 197 : Evolution du module E'_c avec le gonflement de l'élastomère NBR-I par la résine EB600. Unipolis.
Dose : 100 kGy.

En effet, le module du caoutchouc industriel (2×10^7 Pa) est largement supérieur à celui de l'élastomère Krynac que nous avons très peu réticulé (5×10^6 Pa). Le module augmente rapidement lorsque l'on ajoute le monomère diacrylate dans le mélange traduisant la diminution rapide de la masse moyenne entre nœud de réticulation. Cette évolution rapide est due à la densification supplémentaire du réseau caoutchoutique et à l'apparition de phases à haut module, riches en résine EB600. Des essais réalisés sur des échantillons de résine pure ont montré un module au plateau caoutchoutique de l'ordre de 6×10^7 Pa pour une dose d'ionisation de 100 kGy. Cette valeur explique le ralentissement observé sur l'évolution du module avec le pourcentage de résine EB600 dans l'élastomère. En effet, à partir d'une concentration de l'ordre de 20 % en masse de résine dans l'élastomère, la valeur du module observée pour le mélange est déjà très proche de celle de la résine pure, bien que la proportion en masse de l'élastomère soit largement majoritaire. Ces résultats montrent que le réseau caoutchoutique est très fortement rigidifié et immobilisé par le greffage avec les phases riches en résine. La transition mécanique de l'élastomère disparaît d'ailleurs quasiment totalement quand la concentration en EB600 augmente, comme nous l'avons montré sur la figure 197.

La dernière étape de cette partie à consister à remplacer la résine EB600 par l'adhésif AdEpAc.

3.3. Elastomère industriel NBR-I – Adhésif AdEpAc

Les bandelettes de 2 mm d'épaisseur gonflées par l'adhésif AdEpAc et polymérisées avec une dose de 100 kGy sont étudiées par analyse thermo-mécanique dynamique. Les évolutions du module de conservation E' et de $\tan \delta$ sont représentées sur les graphiques des figures 198 et 199.

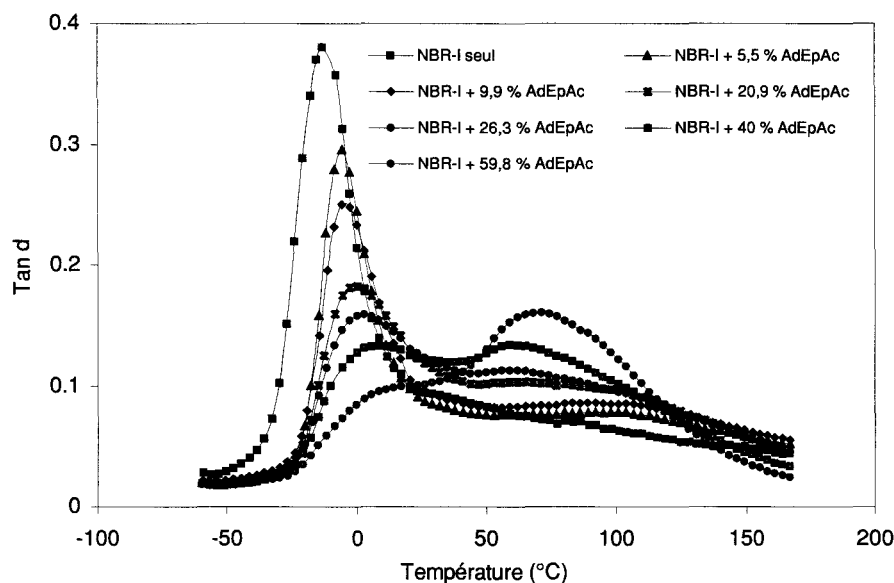


Figure 198 : Evolution de $\tan \delta$ avec le gonflement de l'élastomère NBR-I par l'adhésif AdEpAc. Unipolis.
Dose : 100 kGy

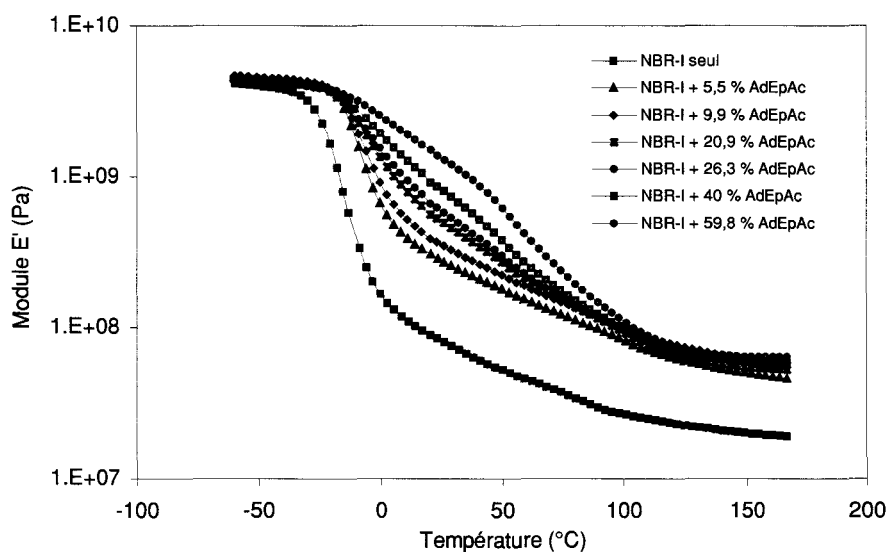


Figure 199 : Evolution du module E' avec le gonflement de l'élastomère NBR-I par l'adhésif AdEpAc. Unipolis.
Dose : 100 kGy.

L'étude concernant la diffusion de l'adhésif dans le NBR-I nous avait permis de montrer que le constituant minoritaire composé d'élastomère acrylique pénètre probablement assez peu dans le caoutchouc. Si l'acétone et la résine EB600 diffusent seules dans le matériau, le système étudié est donc similaire à celui du paragraphe précédent. Les figures 200 et 201 montrent d'ailleurs une évolution semblable des propriétés viscoélastiques. La séparation de phases est très nette et apparaît dès les faibles concentrations en adhésif. La transition mécanique du réseau de l'élastomère révélée par le pic de $\tan \delta$ à basse température tend à disparaître. Le module au plateau caoutchoutique évolue aussi de la même manière comme le montre le graphique de la figure 200.

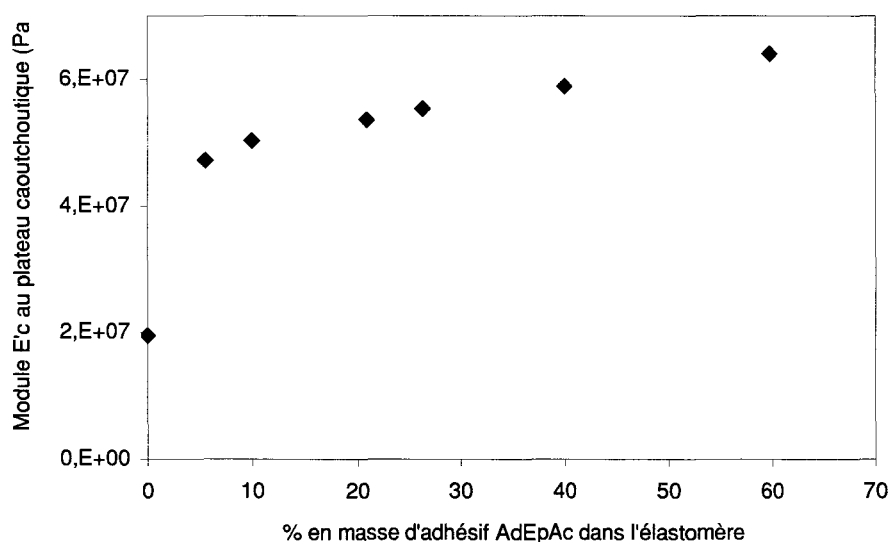


Figure 200 : Evolution du module E'_c avec le gonflement de l'élastomère NBR-I par l'adhésif AdEpAc. Unipolis.
Dose : 100 kGy.

La réactivité sous faisceau d'électrons de mélanges monomères diacrylate – élastomère a été étudié dans cette partie. D'un point de vue chimique, la polymérisation de la résine sous faisceau d'électrons est peu perturbée par la présence de l'élastomère, mais des réactions de greffages ont lieu avec le caoutchouc nitrile. Les propriétés viscoélastiques des mélanges polymérisés sont complexes : aux réactions de greffage s'ajoutent une séparation de phase de la résine pendant la polymérisation. Dans le cas de l'élastomère industriel, la présence de plus de 50 % en masse de résine ou d'adhésif dans le caoutchouc se traduit par la disparition quasi-complète de la transition mécanique de l'élastomère.

Tous ces résultats vont nous être très utiles pour étudier les propriétés mécaniques des liaisons notamment dans l'interphase entre les deux constituants.

4. Etude mécanique et vieillissement thermique des systèmes bimatériaux

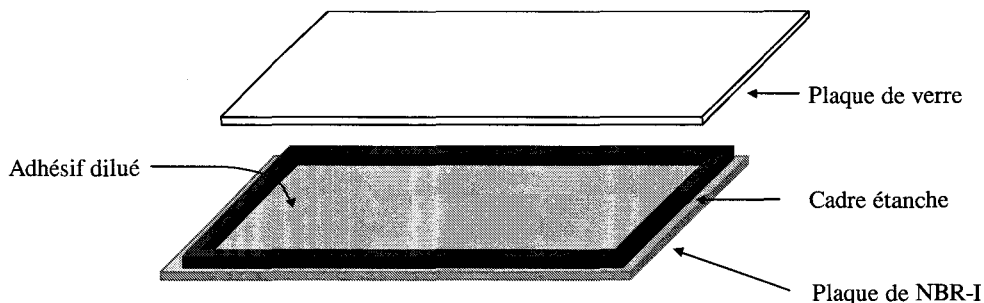
4.1. Conditions expérimentales de réalisation des éprouvettes

Les essais présentés dans les paragraphes précédents ont permis de montrer que la diffusion de l'adhésif dans l'élastomère est importante si celui-ci est dilué et que la morphologie de l'interphase est très dépendante de la quantité locale d'adhésif dans le réseau élastomère. Il était donc nécessaire de bien maîtriser la diffusion de l'adhésif dans le NBR-I afin d'obtenir des éprouvettes de pelage avec un gradient de propriétés contrôlé à l'interface.

La réalisation des éprouvettes de pelage a été décrite au chapitre II (§ 2.2.3.), nous avons optimisé l'étape d'application de l'adhésif sur l'élastomère. Cinq conditions ont été retenues :

afin d'obtenir des éprouvettes de référence se rapprochant au maximum des conditions industrielles, l'adhésif (dilué à 33 % en masse dans l'acétone) est appliqué au pinceau sur le caoutchouc (200 g/m² d'adhésif sec). L'acétone s'évapore très rapidement lors de l'application et l'adhésif diffuse probablement très peu .

afin de contrôler la profondeur de diffusion de l'adhésif, le volume de solution (33 % en masse dans l'acétone), nécessaire pour obtenir 200 g/m² d'adhésif sec, est déposé sur le NBR-I dans un montage hermétique de façon à ce que l'acétone ne s'évapore pas.



La plaque de verre est retirée au bout d'un temps t . L'acétone s'évapore alors rapidement et la diffusion devient très lente. Afin de représenter la profondeur

d'élastomère affectée par la diffusion de l'adhésif, nous avons utilisé le modèle Fickien avec le coefficient de diffusion apparent déterminé au § 2.3. Le graphique de la figure 201 représente les profils de diffusion calculé (adhésif après évaporation de l'acétone) qui pourraient être obtenus pour les temps que nous avons choisis (5, 10, 30 et 60 min).

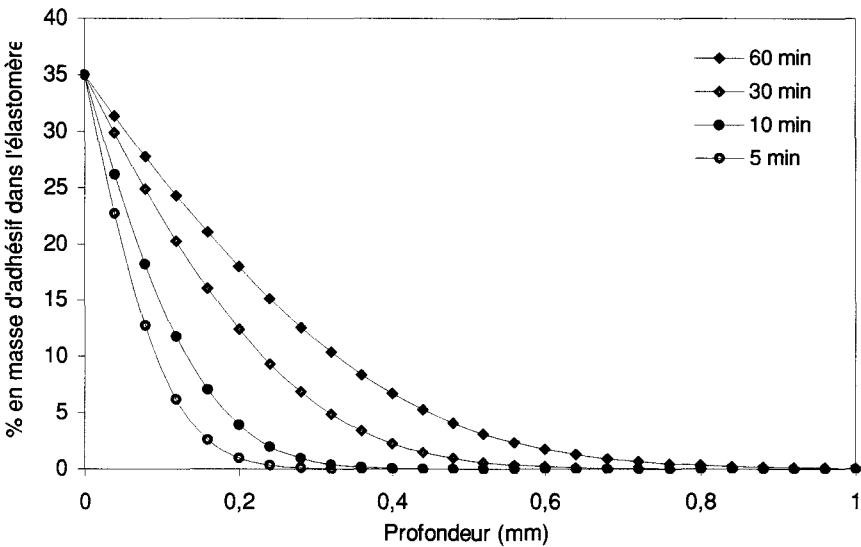


Figure 201 : Profils de diffusion de l'adhésif calculés. Solution à 33 % en masse d'adhésif dans l'acétone.

Avec les temps d'imprégnation choisis, les profondeurs estimées de diffusion vont de 300 μm à 800 μm . La méthode d'élaboration des éprouvettes retenue devrait permettre d'obtenir une gamme de profils de diffusion bien contrôlés. Nous avons, dans un premier temps, regardé l'influence du temps de diffusion sur les propriétés mécaniques du joint adhésif.

4.2. Essais de pelage avant vieillissement thermique

Nous avons représenté une courbe de pelage typique obtenue pour les essais réalisés sur les éprouvettes issues de l'application au pinceau sur la figure 202.

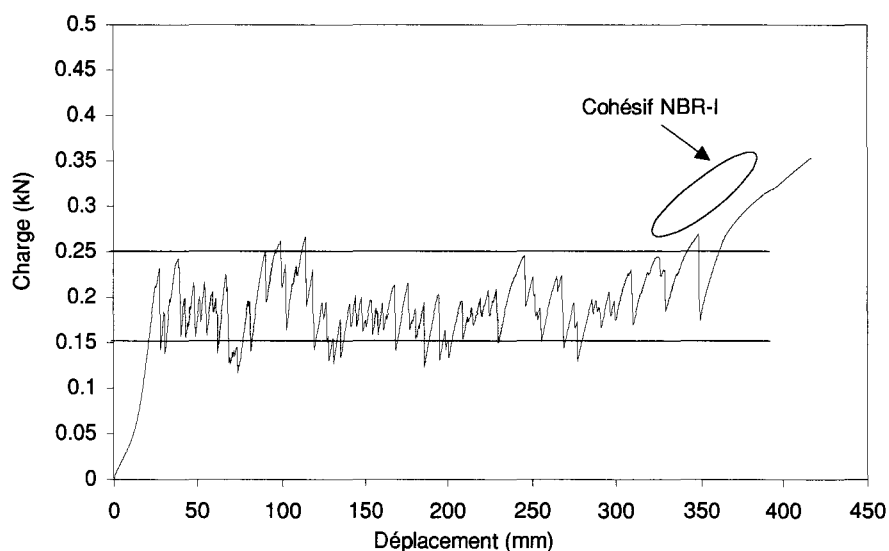


Figure 202 : Courbe de pelage. Epreuve réalisée par application de l'adhésif au pinceau.

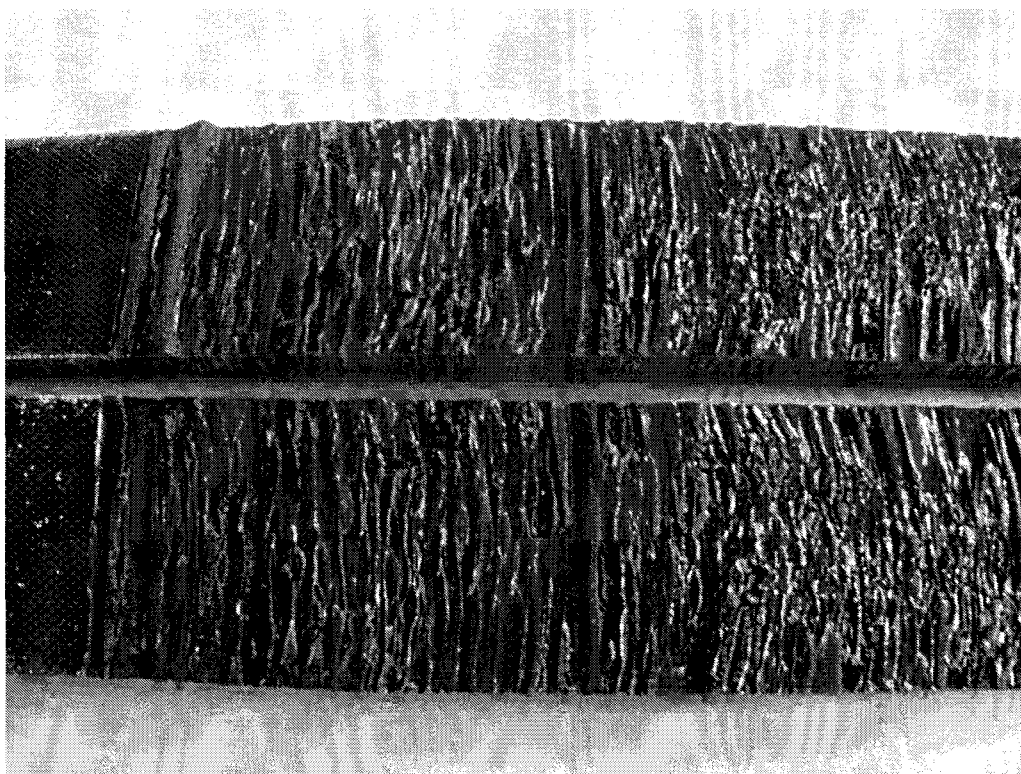


Figure 203 : Faciès de rupture. Epreuve réalisée par application de l'adhésif au pinceau.

Les flux de pelage obtenus sont relativement peu élevés, la moyenne sur 6 essais est de 7 N/mm. La contrainte nécessaire pour peler l'éprouvette oscille entre 0,15 et 0,25 MPa. L'adhésif est retrouvé sur les deux faces du caoutchouc, la rupture semble se propager majoritairement dans l'adhésif.

Nous avons représenté l'évolution du flux de pelage en fonction du temps de diffusion pour les autres séries d'éprouvettes sur le graphique de la figure 204. L'essai concernant l'application au pinceau est arbitrairement placé à un temps de diffusion nul.

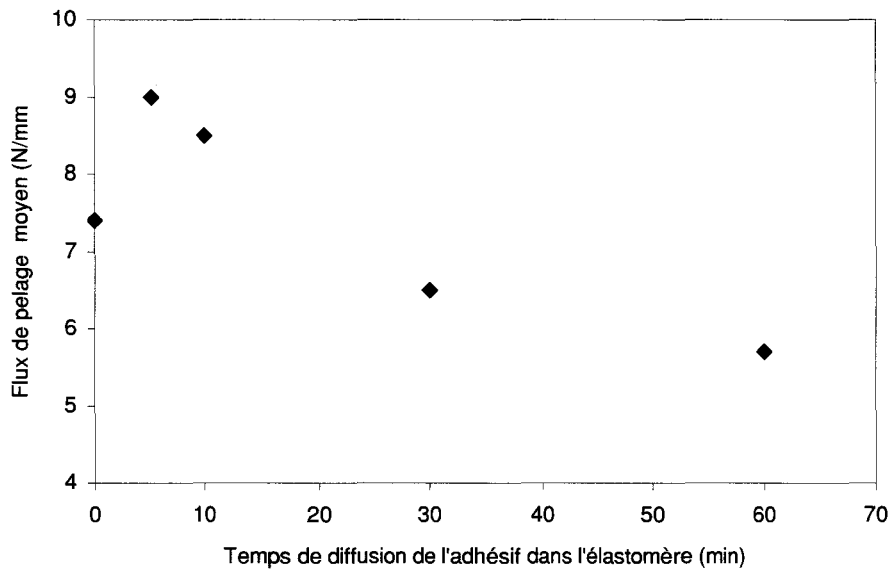


Figure 204 : Flux de pelage moyen en fonction du temps de diffusion de l'adhésif dans l'élastomère.

La diffusion de l'adhésif dans le NBR-I semble améliorer la tenue au pelage de la liaison jusqu'à 5 min puis le flux de pelage diminue. En effet, pour un temps de diffusion de 5 min, le type de rupture est le même que celui précédemment décrit mais la force nécessaire pour peler l'éprouvette oscille entre 0,2 et 0,25 kN (contre 0,15 et 0,25 kN pour l'application au pinceau). L'application par diffusion permet une répartition plus homogène de l'adhésif sur la surface du caoutchouc et la création d'une interphase d'une épaisseur de l'ordre de 200 μm semble améliorer la tenue de l'interface entre les deux matériaux.

Les essais réalisés pour des temps de diffusion de 30 et 60 min font apparaître un nouveau type de rupture nécessitant une force de 0,1 à 0,15 kN.

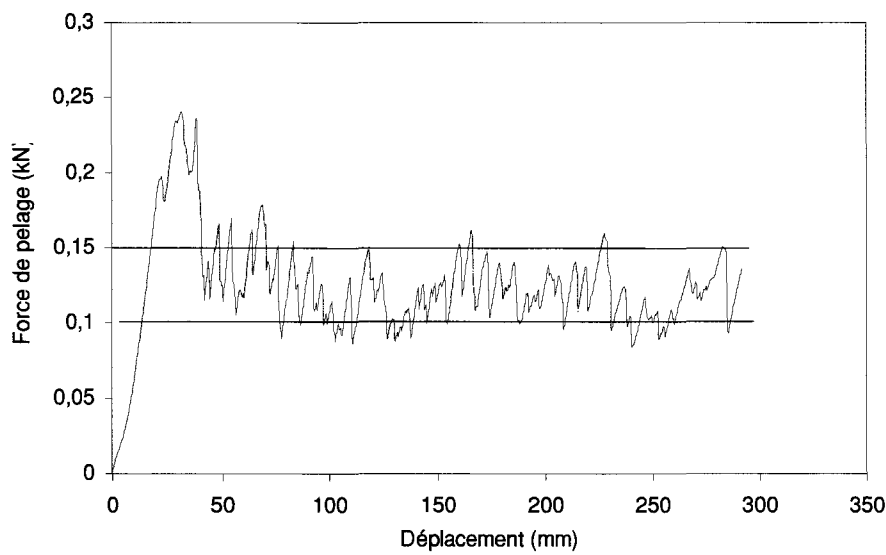


Figure 205 : Courbe de pelage. Epreuve réalisée par diffusion de l'adhésif pendant 60 min.

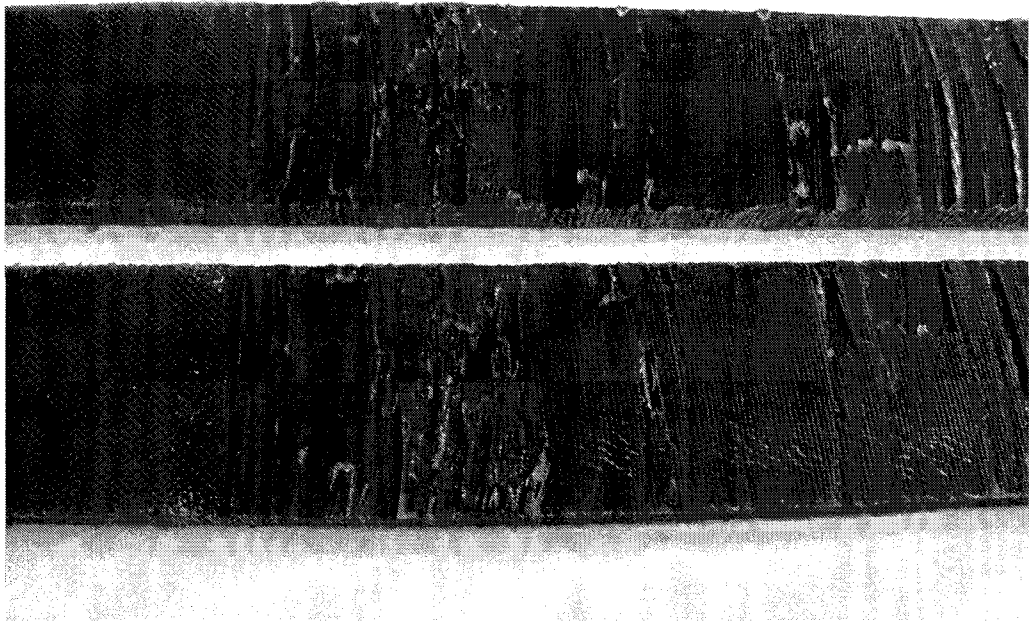


Figure 206 : Faciès de rupture. Epreuve réalisée par application de l'adhésif au pinceau

La rupture qualifiée d'adhésive se propage dans une zone à l'interface entre l'adhésif et le caoutchouc. Ce type de rupture qui n'apparaît que pour les temps de diffusion supérieurs à 30 min est probablement lié à la présence d'une interphase épaisse que nous avons estimée entre 600 et 800 μm . La zone interfaciale ainsi créée doit présenter un gradient de propriétés

différentes de celles des matériaux en volume et la fracture peut se propager dans une couche de plus faible cohésion de l'interphase épaisse.

Le contrôle de la profondeur de diffusion de l'adhésif dans l'élastomère avant la polymérisation du joint semble jouer un rôle important sur la tenue mécanique de l'assemblage. Nous avons dans un deuxième temps étudié les propriétés des éprouvettes de pelage au cours du vieillissement thermique.

4.3. Vieillissement thermique des éprouvettes de pelage

Les éprouvettes de pelage, réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, ont été placées dans des enceintes thermiques à 90 °C et 110 °C.

Nous avons rassemblé, sur les graphiques des figures 207 et 208, l'évolution du flux de pelage des différentes séries d'éprouvettes aux deux températures étudiées.

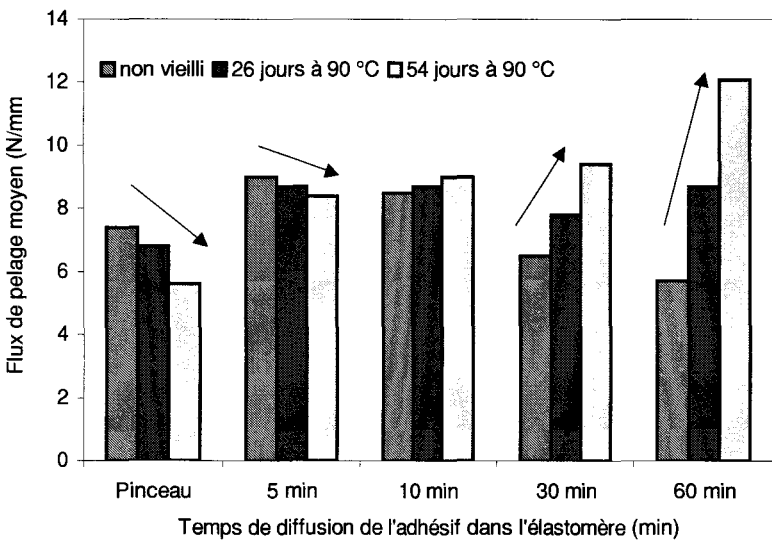


Figure 207 : Evolution du flux de pelage des différentes séries d'éprouvettes vieilles à 90 °C

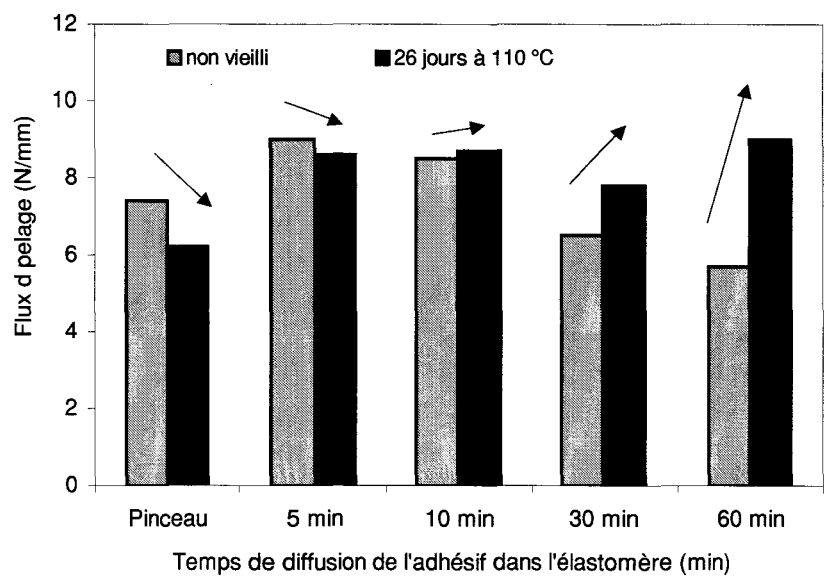


Figure 208 : Evolution du flux de pelage des différentes séries d'éprouvettes à vieilles à 110 °C.

Les histogrammes présentés montrent clairement que le flux de pelage n'évolue pas dans le même sens au cours du vieillissement thermique pour les différentes séries d'éprouvettes. Nous n'avons pas représenté la valeur de flux de pelage des séries vieillis 54 jours à 110 °C puisque le mode de rupture devient cohésif dans le NBR-I et l'éprouvette casse avant la fin de l'essai comme le montre la photo de la figure 209.

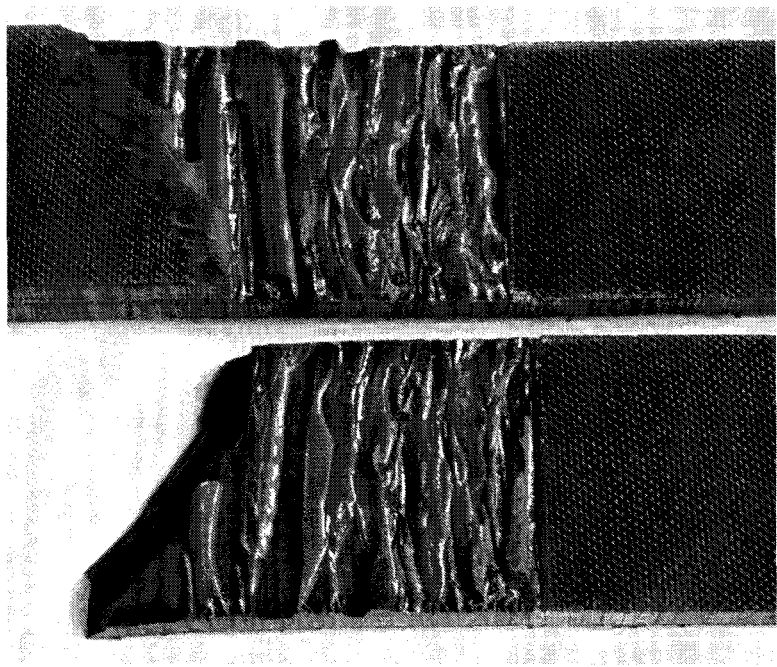


Figure 209 : Faciès de rupture. Eprouvette réalisé après diffusion de l'adhésif dans l'élastomère pendant 10 min et vieilli 54 jours à 110 °C.

En effet, nous avons montré lors de l'étude du vieillissement thermique du NBR-I, qu'un traitement thermique de plus de 50 jours à 110 °C se traduit par un allongement à la rupture qui devient inférieur à 50 %. La rupture se propage dans le NBR-I pour nos essais de 54 jours à 110 °C parce que celui-ci est fortement dégradé et devient plus fragile que l'adhésif et l'interface entre les deux matériaux. De plus, nos éprouvettes de pelage représentant une épaisseur totale de 8 mm, il est fort probable que la dégradation soit limitée par la diffusion de l'oxygène dans l'épaisseur de l'échantillon.

Les figures 207 et 208 mettent en évidence deux tendances quant à l'évolution du flux de pelage avec le vieillissement :

pour les éprouvettes réalisées par application de l'adhésif au pinceau ou par diffusion pendant des temps inférieurs à 10 min, le flux de pelage diminue avec le traitement thermique.

pour les éprouvettes réalisées par diffusion de l'adhésif pendant des temps supérieurs à 10 min, le flux de pelage augmente avec le traitement thermique. De plus, l'augmentation est d'autant plus importante que la diffusion de l'adhésif dans l'élastomère est grande.

Afin d'interpréter plus avant ces résultats, nous avons regardé plus en détail les courbes de pelage ainsi que les modes de rupture des éprouvettes.

Pour les éprouvettes réalisées par application de l'adhésif au pinceau, la force nécessaire pour peler l'éprouvette oscillait entre 0,15 et 0,25 MPa et la rupture semblait se propager majoritairement dans l'adhésif. Nous avons représenté sur les figures 210 et 211, une courbe de pelage typiquement obtenue et une reproduction des faciès de rupture pour la même série d'éprouvette vieillie 54 jours à 90 °C.

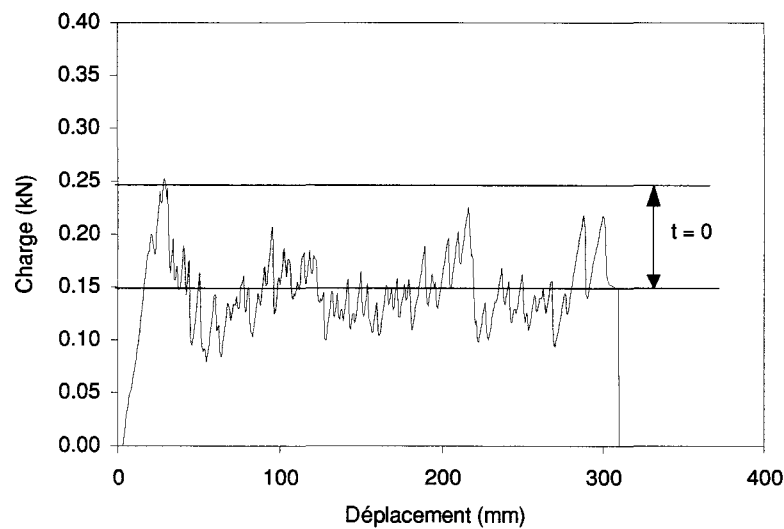


Figure 210 : Courbe de pelage. Epreuve réalisée par application de l'adhésif au pinceau et vieillie 54 jours à 90 °C.

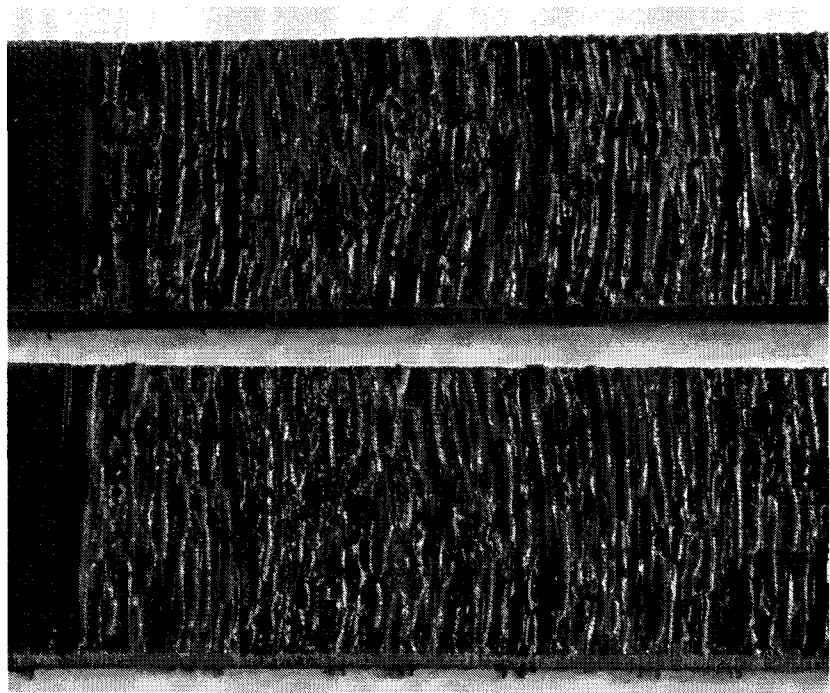


Figure 211 : Faciès de rupture. Epreuve réalisée par application de l'adhésif au pinceau et vieillie 54 jours à 90 °C.

Après un traitement thermique, la force nécessaire pour peler l'éprouvette est inférieure à celle nécessaire initialement. Par contre, le mode de rupture reste identique, des fragments d'adhésifs sont retrouvés de part et d'autre de l'éprouvette et reste donc majoritairement cohésif dans l'adhésif. La fragilisation de la liaison avec le vieillissement est donc probablement liée à celle de la couche adhésive. Les phénomènes susceptibles de se produire dans l'adhésif au cours du traitement thermique que nous avons réalisé sont

vraisemblablement de la post-polymérisation et des réarrangements morphologiques. Toutefois, il est difficile d’avancer une interprétation sans études complémentaires qui auraient dépassé le cadre de cette thèse.

En ce qui concerne les séries d’éprouvettes réalisées par diffusion de l’adhésif pendant des temps supérieurs à 10 min, le flux de pelage augmente avec le vieillissement thermique comme le montre la courbe de pelage représentée sur la figure 212. De plus, le mode de rupture dans l’interphase épaisse mis en évidence au paragraphe précédent change avec le vieillissement.

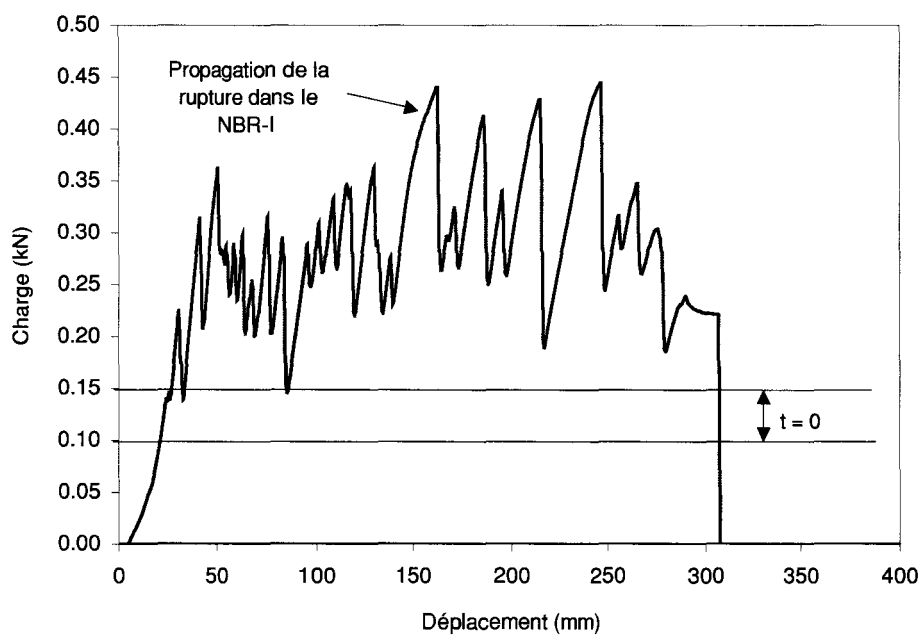


Figure 212 : Courbe de pelage. Epreuve réalisée par diffusion de l’adhésif pendant 1 heure et vieillie 54 jours à 90 °C.

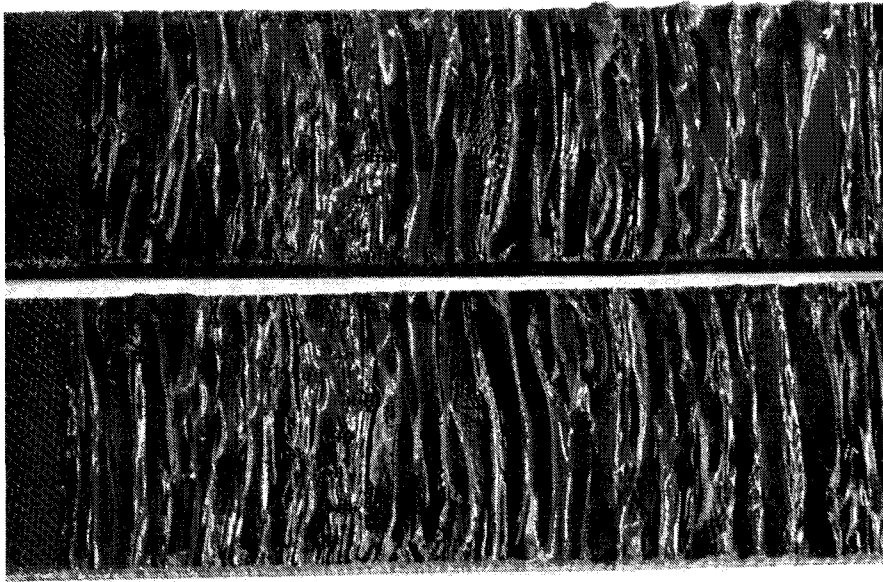


Figure 213 : Faciès de rupture. Epreuve réalisée par diffusion de l'adhésif pendant 1 heure et vieillie 54 jours à 90 °.

La rupture dans l'interphase épaisse qui nécessitait une force entre 0,1 et 0,15 kN disparaît au cours du vieillissement thermique. Le flux de pelage augmente de manière importante et la rupture se produit dans une zone plus proche de l'adhésif puisqu'elle se propage de part et d'autre de celui-ci avec des zones d'arrachement de l'élastomère. Ces essais montrent donc que la zone fragile de l'interphase épaisse doit se modifier avec l'élévation de température et devient plus résistante face au pelage. De plus, la présence de cette interphase joue un rôle important au cours du vieillissement puisque, plus elle est épaisse, plus le flux augmente au cours du vieillissement.

Cette première approche du vieillissement des liaisons sous forme d'éprouvettes de pelage nous a permis de mettre en évidence les principaux facteurs qui vont avoir une influence sur l'évolution du flux de pelage. Une profondeur de diffusion de l'adhésif dans l'élastomère de l'ordre de 200 μm , semble permettre d'améliorer les propriétés mécaniques initiales de la liaison, alors qu'une profondeur de diffusion supérieure tend à diminuer la force de la liaison. Le comportement en vieillissement des liaisons est différent puisque le flux de pelage diminue pour les éprouvettes présentant une interphase de faible épaisseur alors qu'il augmente pour celle où nous avons permis à l'adhésif de fortement diffuser dans l'élastomère.

Cette dernière partie de l'étude constitue une première approche du vieillissement d'un système simple bimatériaux constitué d'un adhésif de type epoxyacrylate polymérisé par ionisation (AdEpAc) et d'un élastomère industriel de type caoutchouc nitrile (NBR-I).

Notre premier souci a été d'évaluer quantitativement les paramètres de la diffusion de l'adhésif dans l'élastomère avant la polymérisation. Les quantités d'adhésif qui pénètrent dans le caoutchouc sont d'ailleurs importantes et dépendent de la dilution de l'adhésif dans son solvant.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à étudier les mécanismes de polymérisation de l'adhésif dans l'élastomère (gomme de base ou élastomère chargé) pour comprendre la morphologie du réseau à l'interface adhésif-élastomère (greffage, réseaux interpénétrés ...). Cette morphologie dépend de la proportion de l'adhésif dans le caoutchouc nitrile. En effet, aux réactions de greffages des monomères acryliques sur l'élastomère s'ajoute une séparation de phases de la résine lorsque la proportion augmente.

La dernière étape fut finalement la transposition des données acquises sur l'interface au système industriel, pour lequel des tests mécaniques (essais de pelage) ont été réalisés lors du vieillissement thermique de la liaison. Le contrôle de la diffusion de l'adhésif à l'interface joue un rôle important sur les propriétés mécaniques initiales de la liaison et leurs évolutions au cours du vieillissement. Les essais réalisés constituent une première approche et méritent d'être validés et approfondis afin de déterminer les mécanismes chimiques et physico-chimiques responsables de la fragilisation ou au contraire l'amélioration de la tenue de la liaison qui se produisent dans l'interphase au cours du vieillissement.

CONCLUSION GENERALE

L'emploi de rayonnements ionisants (faisceau d'électrons ou rayons X) pour élaborer des matériaux composites de haute performance est une technologie nouvelle qui présente de nombreux avantages (en terme de procédés et de performances). Compte tenu des applications envisagées dans les domaines de haute technologie (aérospatiale, aéronautique), ce procédé doit démontrer qu'il conduit à des matériaux présentant une durabilité suffisante. L'objet de cette étude était d'identifier les risques spécifiques induits par l'ionisation au cours de l'évolution à long terme des matériaux constitutifs de structures représentatives pour les applications envisagées afin d'étudier et de modéliser les mécanismes de dégradation.

Nous avons décomposé notre approche du problème industriel posé en trois axes principaux :

L'étude du vieillissement thermique des élastomères ionisés. Deux familles d'élastomères ont été étudiées : un caoutchouc nitrile (NBR) et un terpolymère éthylène-propylène-monomère diénique (EPDM).

L'étude du vieillissement thermique et humide des formulations radiodurcissables. Trois formulations ont été étudiées : la résine du composite et un adhésif de type époxyacrylate et un adhésif de type polyuréthane méthacrylate.

Une première approche portant sur l'étude du vieillissement thermique d'un système simple bimatériaux constitué d'un adhésif polymérisé par ionisation (type époxyacrylate) et d'un élastomère (type NBR).

La démarche adoptée a consisté à étudier par des méthodes chimique et physico-chimique les évolutions structurales et morphologiques des différents matériaux pour mieux appréhender les évolutions des propriétés mécaniques consécutives au vieillissement.

L'étude de l'ionisation et du vieillissement thermique des gommages de base des élastomères industriels a permis de mettre en évidence les principaux produits formés lors du traitement sous air ou sous azote et d'étudier les cinétiques d'apparition des produits d'oxydation dans les élastomères.

Le caoutchouc nitrile subit des réactions d'oxydation par décomposition des dérivés peroxydes créés, même lors de l'ionisation à température ambiante. En ce qui concerne le vieillissement thermo-oxydant, plus la dose d'ionisation augmente, plus la quantité de produit d'oxydation formé augmente rapidement.

L'ionisation de l'élastomère de type EPDM se traduit par la consommation des doubles liaisons du termonomère et l'accumulation d'hydropéroxydes. La consommation des

doubles liaisons du diène par les rayonnements ionisants stabilise l'élastomère vis à vis de la thermo-oxydation alors qu'au contraire l'accumulation d'autres types de doubles liaisons augmente le nombre de site d'amorçage potentiel de l'oxydation.

L'influence de l'ionisation sur le vieillissement des élastomères industriels chargés et vulcanisés a ensuite été étudiée par des méthodes spectroscopiques et mécaniques. L'irradiation des élastomères se traduit au niveau chimique par la formation d'une couche oxydée et une poursuite de la vulcanisation et au niveau mécanique par un fort raidissement des matériaux. L'étude de la thermo-oxydation des élastomères ionisés a mis en évidence les points fondamentaux suivants.

L'évolution des produits formés pendant l'ionisation a peu d'influence sur le vieillissement, par contre les propriétés mécaniques initiales sont fortement modifiées par le traitement ionisant.

Plus la dose d'ionisation augmente, moins les propriétés mécaniques en traction des caoutchoucs nitrile évoluent vite au cours du vieillissement. Les comportements mécaniques des matériaux ionisés tendent donc à se rapprocher de celui de l'élastomère non irradié au cours de la thermo-oxydation. Un modèle de prédiction du comportement mécanique à long terme du caoutchouc nitrile industriel a pu être proposé. Il prend en compte la dose d'ionisation initiale des élastomères et a pu être validé.

Par contre, la rigidification induite sur l'élastomère de type EPDM au cours du traitement ionisant est bien supérieure, dans la gamme de temps et de température étudiée, à celle provoquée par le vieillissement thermique. L'évolution de l'EPDM au cours du vieillissement thermo-oxydant présente plusieurs régimes cinétiques. La première dégradation rapide qui correspond à l'oxydation du termonomère résiduel a pu être mise en évidence en corrélant la diminution de l'allongement à la rupture à la disparition de la bande caractéristique du termonomère suivi par spectroscopie infrarouge.

L'étude initiale de la réactivité des adhésifs structuraux sous faisceau d'électrons a montré que la conversion des fonctions acrylates ou méthacrylate n'est pas complète et constitue un potentiel de réactivité importante.

Dans les conditions de vieillissement thermique retenues, nous n'avons pas pu mettre en évidence de réactions de thermo-oxydation dans les réseaux polymères. Par contre, des processus de post-polymérisation ont lieu et ont pour conséquence l'augmentation de la conversion des fonctions acryliques et donc de la température de transition vitreuse des

matériaux. On observe également la diminution de l'hétérogénéité des réseaux formés au cours de la polymérisation.

L'adhésif de type époxy acrylate semble plus sensible à l'humidité dans les conditions de vieillissement accéléré choisies (70°C, 100 %HR) que la matrice époxyacrylate du composite. La vitesse d'hydrolyse élevée peut s'expliquer, d'une part, par une concentration et une réactivité importante des fonctions esters et, d'autre part, par une température de transition vitreuse relativement faible du matériau. Au contraire, l'adhésif de type uréthane méthacrylate qui possède peu de fonctions esters (de plus encombrée stériquement) et une T_g élevée, présente une vitesse d'hydrolyse beaucoup plus faible.

La dernière partie de l'étude constitue une première approche du vieillissement d'un système simple bimatériaux constitué d'un adhésif de type epoxyacrylate polymérisé par ionisation (AdEpAc) et d'un élastomère industriel de type caoutchouc nitrile (NBR-I).

Les paramètres de la diffusion de l'adhésif dans l'élastomère avant la polymérisation ont tout d'abord été définis. Les quantités d'adhésif qui pénètrent dans le caoutchouc ainsi que les coefficients de diffusion sont importants puisque le matériau est à l'état caoutchoutique à température ambiante.

La morphologie du réseau créé par la polymérisation de la résine acrylate dans l'élastomère dépend de la proportion de l'adhésif dans le caoutchouc nitrile. En effet, aux réactions de greffages des monomères acryliques sur l'élastomère s'ajoute une séparation de phases de la résine lorsque la proportion augmente.

La dernière étape a finalement consisté à transposer les données acquises sur l'interface à un assemblage collé simple, pour lequel des tests mécaniques (essais de pelage) ont été réalisés lors du vieillissement thermique de la liaison. La diffusion de l'adhésif à l'interface joue un rôle important sur les propriétés mécaniques initiales de la liaison et leurs évolutions au cours du vieillissement. Les essais réalisés qui constituent une première approche, méritent d'être validés et approfondis. Néanmoins, ils constituent une base solide pour les futurs travaux qui seront envisagés sur la tenue et la durabilité des liaisons dans ce type de matériaux.

ANNEXES

1. Caractérisation chimique du caoutchouc nitrile industriel : NBR-I

1.1. Analyse de l'élastomère chargé non vulcanisé

Le spectre RMN ^1H du NBR-I confirme la structure de l'élastomère NBR (202).

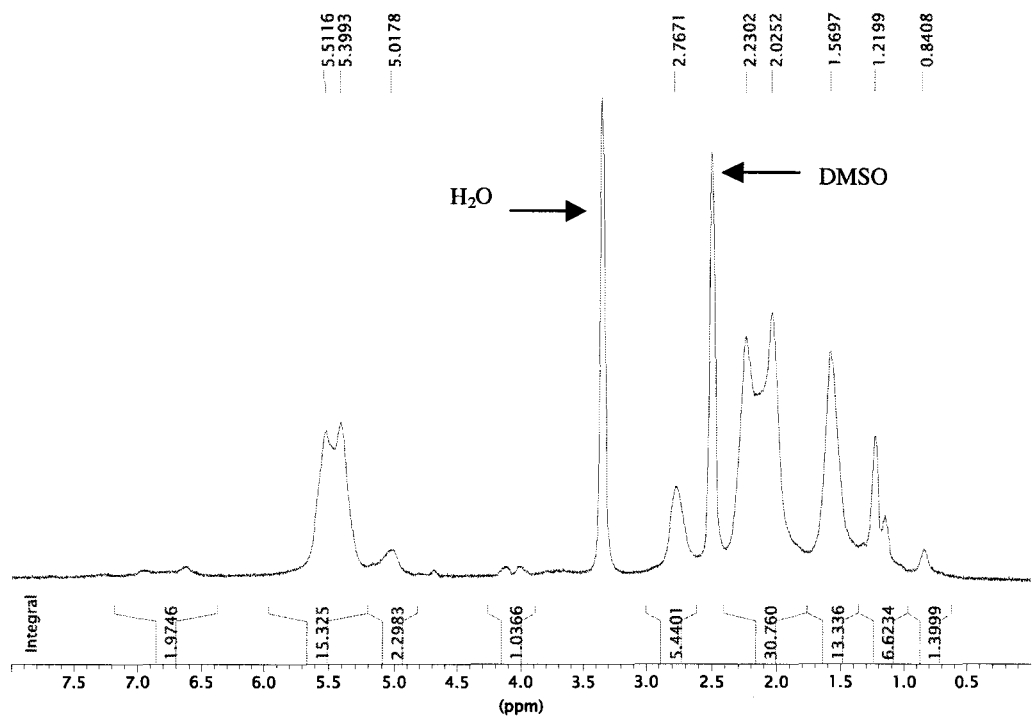


Figure 214 : Spectre RMN ^1H de l'élastomère NBR-I non vulcanisé (Bruker AC300, 300 MHz, DMSO)

Attribution	Déplacement chimique (ppm)	Forme des signaux
Tous les -CH=	5.5 et 5.4	massifs
CH ₂ = des unités 1,2-butadiène	5.0	massif
Groupelements méthines des unités acrylonitriles	2.8	massif
Groupelements méthylènes des unités 1,4-butadiènes	2.2 et 2.0	massifs
Groupelements méthylènes des unités acrylonitriles	1.6	massif
Groupelements méthylènes des unités 1,2-butadiènes	1.2	massif

Tableau 40 : Signaux RMN ¹H de l'élastomère NBR-I non vulcanisé

Les intégrations des bandes situées à 5,2-5,7 ppm (-CH= des unités butadiène 1,4 et 1,2), 4,9-5,2 ppm (-CH₂= des unités butadiène 1,2) et 2,65-3 ppm (-CH- des unités acrylonitrile) permettent d'évaluer le pourcentage des différentes unités selon le calcul présenté ci-dessous.

$$\begin{aligned} \%_{AN} &= \frac{I_{(2,8\text{ ppm})}}{\frac{1}{2}(I_{(5,2-5,7\text{ ppm})} - \frac{1}{2}I_{(4,9-5,2)}) + \frac{1}{2}I_{(4,9-5,2\text{ ppm})} + I_{(2,7\text{ ppm})}} = 40\% \\ \%_{\text{unité1,2}} &= \frac{\frac{1}{2}I_{(4,9-5,2\text{ ppm})}}{\frac{1}{2}(I_{(5,2-5,7\text{ ppm})} - \frac{1}{2}I_{(4,9-5,2)}) + \frac{1}{2}I_{(4,9-5,2\text{ ppm})} + I_{(2,7\text{ ppm})}} = 8\% \\ \%_{\text{unité1,4}} &= \frac{\frac{1}{2}(I_{(5,2-5,7\text{ ppm})} - \frac{1}{2}I_{(4,9-5,2\text{ ppm})})}{\frac{1}{2}(I_{(5,2-5,7\text{ ppm})} - \frac{1}{2}I_{(4,9-5,2)}) + \frac{1}{2}I_{(4,9-5,2\text{ ppm})} + I_{(2,7\text{ ppm})}} = 52\% \end{aligned}$$

avec $\%_x = \%$ en moles des unités x dans le polymère
 $I_{(y\text{ ppm})} =$ intensité du massif à y ppm

Le spectre infrarouge confirme aussi la structure attendue (203).

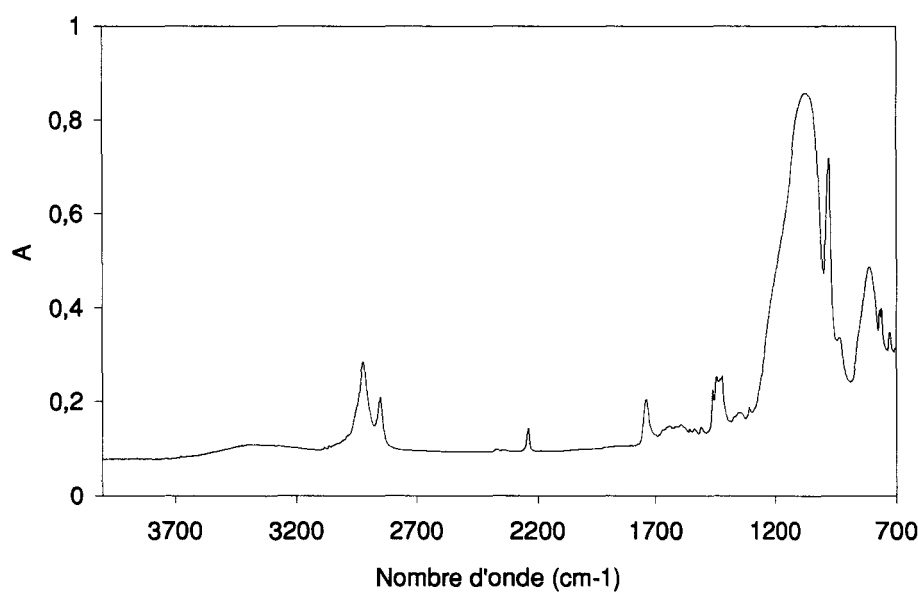


Figure 215 : Spectre IRTF-ATR de l'élastomère NBR-I non vulcanisé (Perkin IRTF 2000, ATR, air)

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Groupement
3675-3110	valence OH
2923	valence C-H des unités butadiènes
2850	valence C-H des unités acrylonitriles
2238	valence du groupement -C≡N
1736	valence C=O
1696-1500	valence des groupements -C=N-H, -C=C- cyclique, -C=N- ou -C=C- conjuguées
1444	déformation asymétrique des -CH ₂ -
1300-1000	Silice
967	déformation C=C des unités 1,4-butadiène
922	déformation C=C des unités 1,2-butadiène

Tableau 41 : Bandes d'absorption IR de l'élastomère NBR-I non vulcanisé

La présence de la silice dans le caoutchouc provoque l'apparition d'une bande large située entre 1000 et 1300 cm⁻¹ et masque certaines bandes caractéristiques du caoutchouc nitrile. Les défauts dans la chaîne de l'élastomère (203) (-C=N-H, -C=C- cyclique, -C=N- ou -C=C- conjuguées) apparaissent en infrarouge sous forme d'un massif à 1696-1500 cm⁻¹.

1.2. Analyse de l'élastomère vulcanisé

Les méthodes spectroscopiques en milieu liquide (CES et RMN) ne sont plus possibles avec l'élastomère vulcanisé (insolubilité due à la réticulation). Le spectre infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (IRTF-ATR) est très semblable à celui de l'élastomère cru. La vulcanisation qui consomme des doubles liaisons pendantes provoque néanmoins une diminution notable de l'intensité relative du pic à 925 cm^{-1} correspondant aux doubles liaisons des unités butadiène 1,2.

Le caoutchouc NBR-I est extrait à froid dans le THF pendant une heure. Celui-ci est ensuite séché jusqu'à obtention d'une masse constante afin de calculer le pourcentage d'extractible. Le THF est récupéré, filtré et évaporé afin de récupérer les extraits pour les analyser en RMN, IR en transmission et CES.

Le spectre RMN ^1H des extraits est très différent de celui du NBR-I non vulcanisé. En effet, on ne retrouve pas les signaux caractéristiques du NBR-I sur le spectre des extraits ci-dessous.

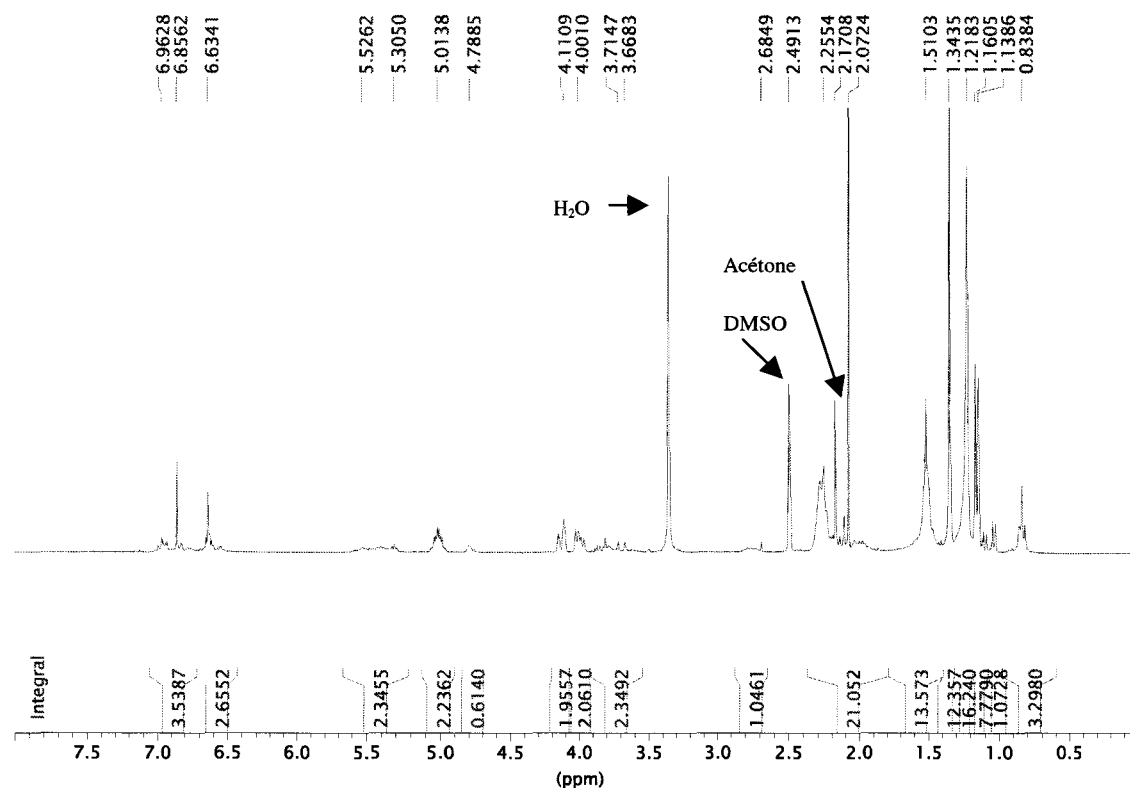


Figure 216 : Spectre RMN ^1H des extraits de l'élastomère NBR-I (Bruker AC300, 300 MHz, DMSO)

Les extraits sont constitués en majorité du plastifiant : l'adipate de polypropylène modifié qui a la formule ci-dessous :

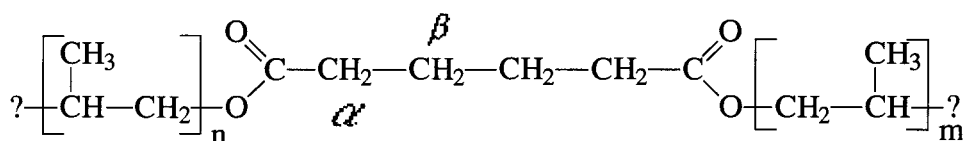


Figure 217 : Adipate de polypropylène modifié.

Pour cette molécule, les méthylènes α apparaissent sous forme d'un triplet à 2,25 ppm, les méthylènes β sous forme d'un doublet dédoublé à 1,5 ppm. Les segments de polypropylène apparaissent entre 1,4 et 0,7 ppm. Les autres signaux que l'on observe peuvent être dus aux modifications apportées en bout de chaîne à l'adipate de polypropylène mais aussi aux agents de vulcanisation et accélérateur résiduel qui peuvent s'extraire du caoutchouc.

Le spectre IR en transmission des extraits confirme que ceux-ci sont constitués de très peu de caoutchouc nitrile (pic très faible des fonctions nitriles à 2238 cm^{-1}). De plus, la bande large pic de la silice à $1000\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ n'est pas visible, ce qui indique que la charge ne s'extraît pas du caoutchouc.

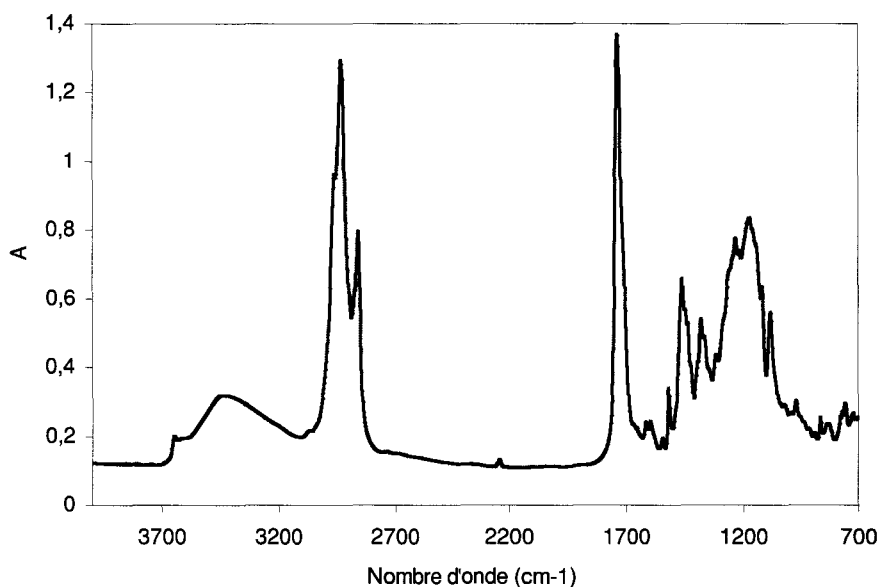


Figure 218 : Spectre IRTF en transmission des extraits du NBR-I (Perkin IRTF 2000, air sec)

2. Caractérisation chimique du terpolymère EPDM industriel : EPDM-I

2.1. Elastomère chargé non vulcanisé

Le spectre RMN ^1H de l'élastomère non vulcanisé permet d'apporter quelques précisions quant à la structure de celui-ci.

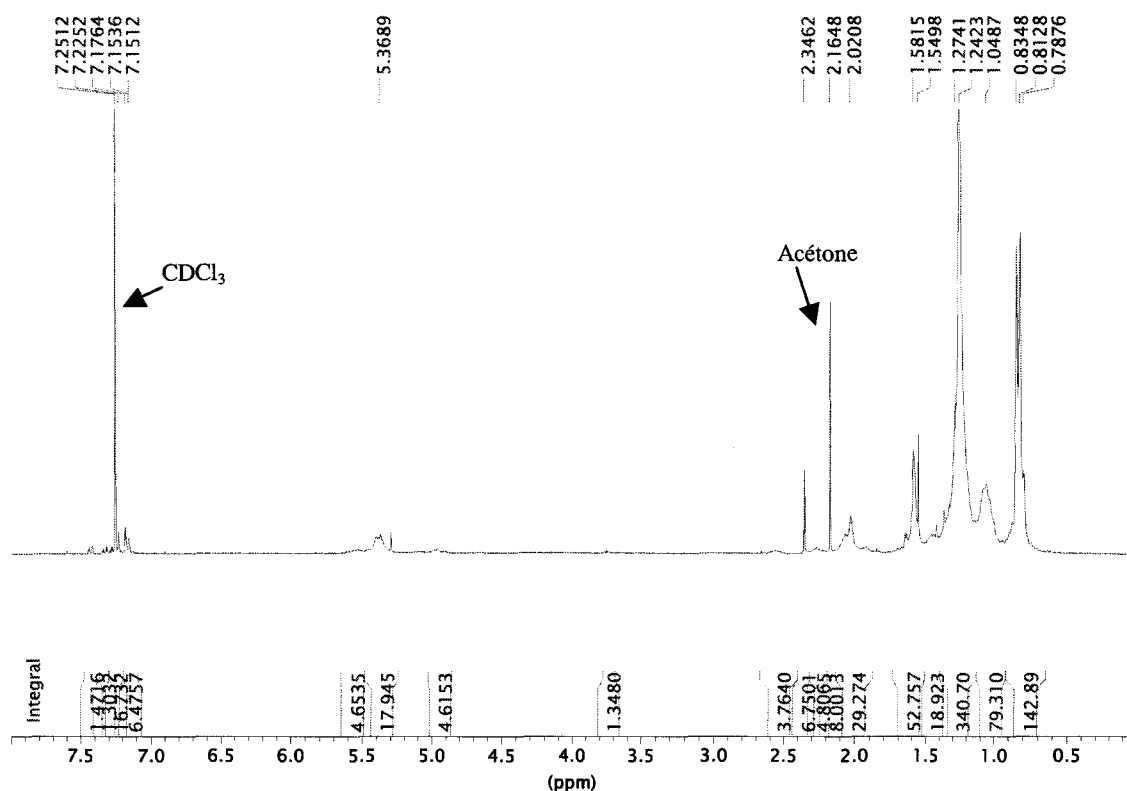


Figure 219 : Spectre RMN ^1H de l'EPDM-I non vulcanisé (Bruker AC300, 300 MHz, CDCl_3)

Les trois massifs caractéristiques d'un copolymère éthylène – propylène sont présents entre 0,6 et 1,6 ppm. Ce sont des massifs complexes qui rendent compte des différents enchaînements et centres d'asymétrie (204,205,206). On trouve aussi sur ce spectre les signaux du terpolymère à 5,4 ppm, 2,0 ppm et 1,6 ppm, l'hypothèse la plus probable est celle de l'unité 1,4-hexadiène : deux doublets à 5,4 ppm pour les deux hydrogènes éthyléniques,

massifs à 2,0 ppm pour le méthylène en α de la double liaison pendante et massif à 1,6 ppm pour le méthyle en α de la double liaison.

Gardner a montré en 1971 qu'il était possible d'évaluer la proportion des différents monomères dans le terpolymère à partir des signaux suivants (212) :

- 4,8-5,6 ppm ($2I_{HD}$): hydrogènes éthyléniques de l'1,4-hexadiène.
- 0.9-1.5 ppm ($4I_E + 3I_P$): méthylènes et méthynes des motifs propylènes et éthylènes.
- 0,7-0,9 ppm ($3I_P$): méthyles des motifs propylènes.

Les intensités relatives d'un hydrogène de chaque monomère peuvent donc être calculées. Les proportions relatives de chaque monomère calculées par RMN sont présentées dans le tableau ci-dessous.

	% Ethylène	% Propylène	% 1,4-hexadiène
Calcul RMN 1H : % molaire	57	36	7

Tableau 42 : Pourcentage molaires de chaque monomère dans l'EPDM-I calculé par RMN.

Afin d'obtenir un spectre IR dépourvu des signaux caractéristiques des charges présentes (silice et noir de carbone) dans l'élastomère, nous avons effectué des filtrations successives (cinq au total) du caoutchouc non vulcanisé après dissolution dans le THF.

La figure ci-dessous représente le spectre IR obtenu après la dernière filtration du caoutchouc cru et évaporation du THF.

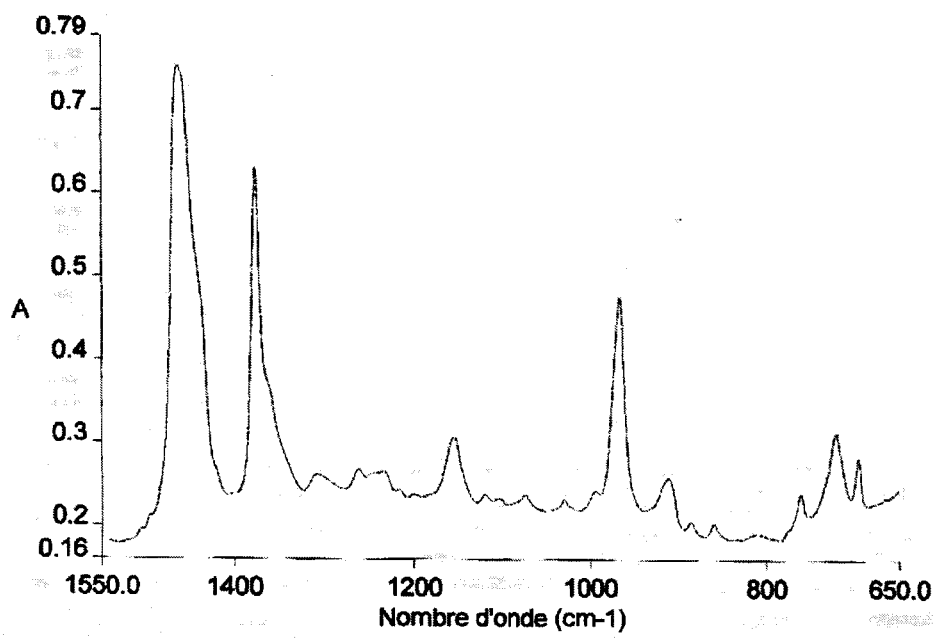


Figure 220 : Spectre IRTF en transmission de l'EPDM-I non vulcanisé après filtration successives (Perkin IRTF 2000, air sec)

Nombre d'onde (cm-1)	Attribution
2800 - 3000	ν_s et ν_{as} -CH, -CH ₂ et CH ₃
1460 - 1470	δ_{as} -CH ₂ cisaillement
1380	δ_s -CH ₃
1156	δ -CH ₃ isolé (C tertiaire)
967	γ double liaison 1,4-hexadiène
720	γ -C-H dans (CH ₂) _n (n>5)
735	γ -C-H dans (CH ₂) _n (n=3)
750	γ -C-H dans (CH ₂) _n (n=2)

Tableau 43 : Bandes d'absorption IR de l'EPDM-I non vulcanisé après filtration successives

Les bandes d'absorption caractérisant le propylène sont les suivantes :

- la bande à 1380 cm⁻¹ due à la vibration du groupement CH₃, généralement très intense.
- la bande à 1156 cm⁻¹ caractéristique d'un groupement méthyle isolé porté par un carbone tertiaire. Cette bande n'est pas influencée par la cristallinité.

En ce qui concerne l'éthylène, la bande à 720 cm⁻¹ est la plus caractéristique (207). Elle est due aux longues chaînes d'unité (CH₂)_n (n>5), les chaînes plus courtes (CH₂)₃ et (CH₂)₂ résonnant respectivement à 735 et 720 cm⁻¹. La présence d'une bande à 750 cm⁻¹ sur le

spectre IR de l'EPDM-I indique que celui-ci contient des unités éthylènes isolés dans l'élastomère.

Les études visant à déterminer la composition d'un copolymère éthylène – propylène sont anciennes et nombreuses. Wei fut le précurseur dans l'utilisation de films, et il proposa une méthode basée sur le rapport des intensités des bandes $1150/720 \text{ cm}^{-1}$ (208,209). La plupart des études ont été ensuite basées sur le même rapport (210,211,212).

Nous avons utilisé le modèle de Wei pour déterminer la composition de l'EPDM. L'équation qu'il a proposé est la suivante :

$$\log\left(\frac{A_{1150}}{A_{720}}\right) = 0.0286C_3 - 1.3730$$

où C_3 est le pourcentage molaire d'unités propylène dans le copolymère.

Avec les mesures effectuées sur plusieurs faces NaCl, nous obtenons un pourcentage molaire C_3 de 39 %.

Le diène non conjugué (1,4-hexadiène) est présent dans le terpolymère en proportion très faible, c'est pourquoi nous le négligeons dans le calcul de la proportion éthylène/propylène. Nous pouvons cependant calculer une valeur approchée de la proportion de celui-ci grâce à la bande d'absorption située à 967 cm^{-1} correspondant à la déformation de la double liaison pendante. Les coefficients d'extinctions molaires donnés dans la littérature sont les suivants (213) :

$$\epsilon_{C=C} (967 \text{ cm}^{-1}) = 100 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{CH_3} (1380 \text{ cm}^{-1}) = 18 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

Selon la loi de Beer – Lambert, nous obtenons :

$$\frac{DO_{C=C(HD)}}{DO_{CH_3}} = \frac{\epsilon_{C=C} \times l \times C_{C=C(HD)}}{\epsilon_{CH_3} \times l \times (C_{CH_3(P)} + C_{C=C(HD)})}$$

Nous obtenons $\frac{C_{CH(HD)}}{C_{CH_3(P)}} = 13,5 \text{ \%}$.

Les calculs effectués sur le spectre IR de l'EPDM-I cru filtré, nous donnent la composition du terpolymère décrite dans le tableau ci-dessous :

	% Ethylène	% Propylène	% 1,4-hexadiène
Calcul IR : % molaire	56	39	5

Tableau 44 : Pourcentage molaires de chaque monomère dans l'EPDM-I calculé par RMN.

Les pourcentages molaires obtenus par RMN et IR donnent des résultats très proches.

2.2. Analyse de l'élastomère vulcanisé

Les analyses en infrarouge sont réalisées en réflexion totale atténuée (ATR) puisque l'élastomère est vulcanisé et n'est donc plus soluble dans aucun solvant.

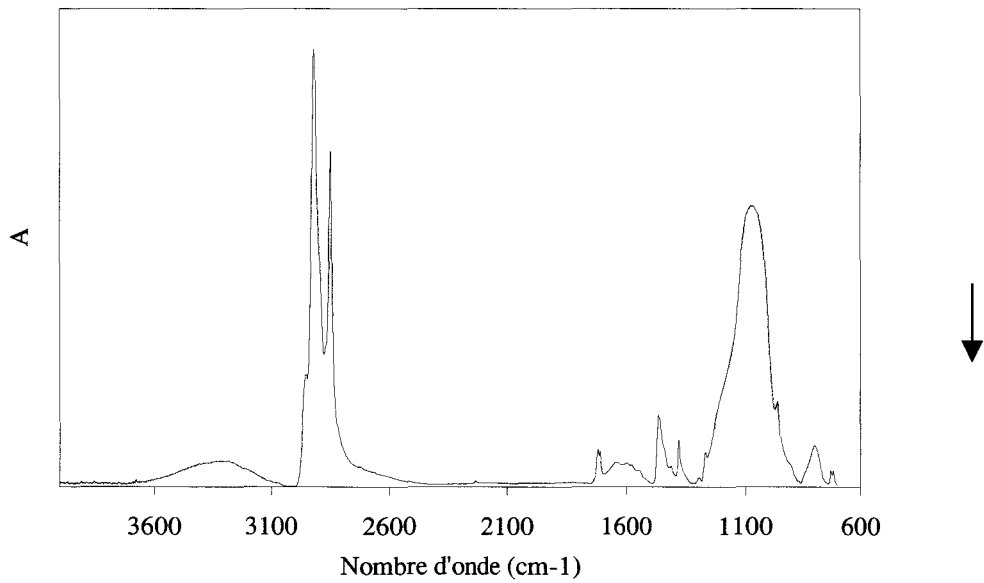


Figure 221 : Spectre IRTF-ATR de l'élastomère EPDM-I vulcanisé (Perkin IRTF 2000, ATR, air sec)

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment
3680-3100	valence OH
Epaulement 2950	Valences symétrique et asymétrique des groupements CH ₂
2922	
2850	
1720	Valence C=O (agent de démoulage)
1700-1510	Valences des imperfections dues à des -C=C- cycliques ou conjuguées
1460	déformation asymétrique -CH ₂ -
1376	déformation asymétrique -CH ₃
1300-1000	silice
967	déformation -C=C- des unités 1,4 hexadiène

Tableau 45 : Bandes d'absorption IR de l'EPDM-I vulcanisé

Les méthodes analytiques dont nous disposons pour étudier le caoutchouc vulcanisé étant peu nombreuses, nous avons mis au point pour ce caoutchouc une méthode d'extraction par un solvant. Le caoutchouc EPDM-I est extrait à froid dans le THF pendant trois heures. Celui-ci est ensuite séché jusqu'à obtention d'une masse constante. Le THF est récupéré, filtré et évaporé afin de récupérer les extraits pour les analyser en RMN et IR en transmission. Le pourcentage de matière extractible pour le caoutchouc EPDM-I vulcanisé est d'environ 4,5 %.

Le spectre IR en transmission des extraits montre que ceux-ci sont constitués en partie de l'élastomère EPDM (bande caractéristique du monomère diénique à 967 cm⁻¹).

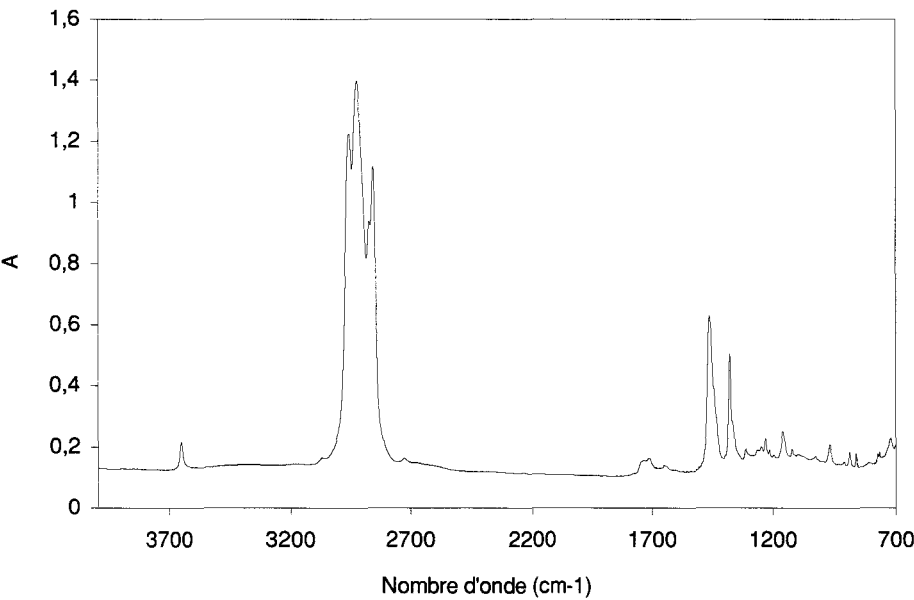


Figure 222 : Spectre IRTF en transmission des extraits de l'élastomère EPDM-I (Perkin IRTF 2000, air)

Ce spectre montre les signaux caractéristiques de l'élastomère EPDM. Toutefois, contrairement aux élastomères de type NBR qui nécessitent pour leur plastification des composés à caractère polaire (plastifiants esters), les élastomères EPDM se plastifient avec des produits d'origine pétrolière. Ces derniers se caractérisent par la complexité de leur composition car ils renferment en proportions variables des constituants paraffiniques, naphéniques ou aromatiques. Les constituants paraffiniques sont majoritaires dans le cas de l'EPDM. Les huiles de paraffine sont constituées majoritairement d'alcane saturés linéaires dont le nombre de carbone se situe entre 20 et 40. Dans le cas où l'élastomère serait plastifié avec une huile paraffinique, les signaux caractéristiques en IR se confondraient avec ceux de l'élastomère. La silice ne s'extrait pas non plus de ce caoutchouc.

Le spectre RMN ^1H des extraits confirme les résultats obtenus en infrarouge puisqu'il ressemble beaucoup à celui de l'EPDM-I non vulcanisé.

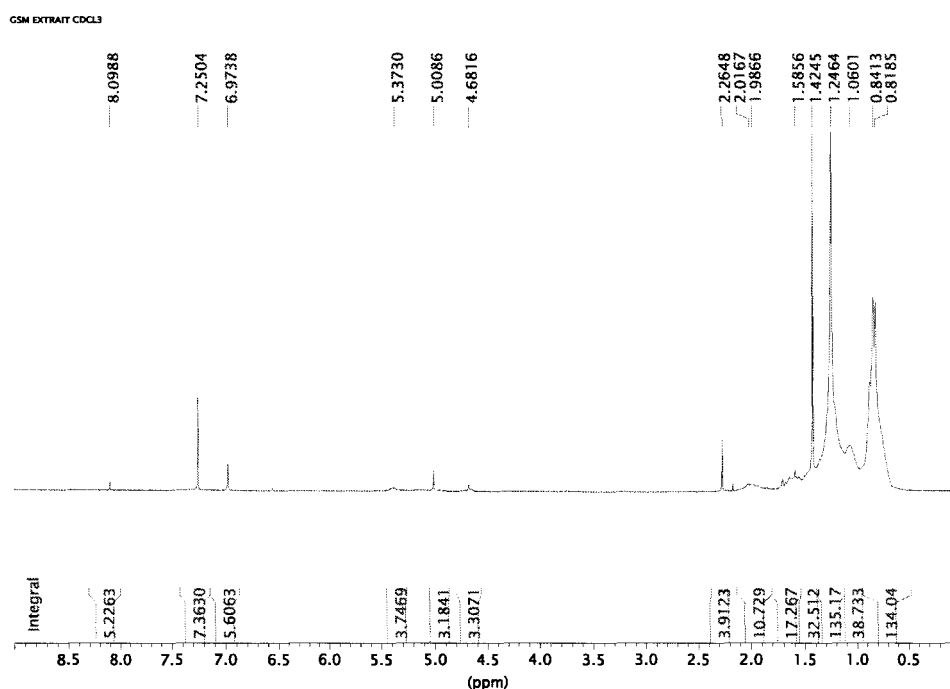


Figure 223 : Spectre ^1H RMN des extraits (Bruker AC300, 300 MHz, CDCl_3)

Les signaux caractéristiques des unités monomères 1,4-hexadiène (5,4 ppm, 2,0 ppm et 1,6 ppm) ont diminué en intensité. Des signaux supplémentaires d'intensité relative assez faible apparaissent parmi les hydrogènes aromatiques (7 et 8,1 ppm), les hydrogènes

éthyléniques (5 et 4,15 ppm) et un pic fin d'intensité plus importante à 1,4 ppm. Ces signaux peuvent correspondre aux plastifiants ou aux groupements dans la chaîne de l'élastomère à proximité d'un atome de soufre (effet de blindage du soufre).

Les analyses réalisées sur le caoutchouc EPDM-I ont montré qu'il s'agit bien d'un élastomère EPDM, le diène non conjugué étant probablement de l'1,4-hexadiène. Les extraits sont constitués en partie de l'élastomère de base, ce qui semble indiquer que la vulcanisation du caoutchouc n'est pas complète. Les plastifiants représentent une partie importante des extraits et sont constitués en majorité d'alcanes linéaires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 D.Béziers, « Accélérateurs d'électrons et ses applications industrielles pour composites », *Radtech Europe*, Lyon, 9 Novembre 1993.
- 2 F. Dorbe, « Etude du vieillissement hydrolytique d'un matériau composite fibre de carbone / matrice acrylate polymérisée par irradiation », *Thèse de doctorat*, Université Paris XII – Val de Marne, 190 p, (2000).
- 3 A.J. Swallow, "Radiation Chemistry", *Longman*, London, (1973).
- 4 A. Chapiro, "Radiation Chemistry of Polymeric System", *Wiley-Interscience*, N.Y., (1962).
- 5 W.L. MacLaughlin, « Dosimetry : New Approaches », *Radiat. Phys. Chem.*, **41**, 1-2, pp 45-56, (1993).
- 6 M.L. Walker, J.C. Humphreys, W.L. MacLaughlin, "The nist Graphite Calorimeter", *Radtech'94 Orlando*, pp 686-692, (1992).
- 7 W.L. MacLaughlin, *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 4-6, pp 693-698, (1990).
- 8 R.M. Uribe, M. Barcelo, W.L. MacLaughlin and Al, "Initial Color Development in Radiochromic Dye Films after a short Intense Pulse of Accelerated Electrons", *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, 4-6, pp 724-727, (1990).
- 9 W.L. MacLaughlin, J.C. Humphreys, H. Levine and Al, "The Gamma-Ray Response of Radiochromic dye Films at Différent Absorbed Dose Rate", *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 5-6, pp 987-999, (1981)
- 10 Manuel Technique, "CTA Film Dose Reader", FDR-01-Nissin High Voltage Co., LDT.
- 11 T. Hayashi, S.Todoriki, M. Furuta, "Dose Rate Dependence of Cellulose Triacetate Dosimeter and Radiochromic Film Dosimeter », *Radiat. Phys. Chem.*, **43**, 6, pp 613-616, (1994).
- 12 U. Gohs, "Application of an Alanine Dosimetry System for Industrial Irradiation and Radiation Protection", *Appl. Radiat. Isot.*, **47**, 11-12, pp 1169-1170, (1996).
- 13 A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers", *Pergamon Press*, Elmsford, N.Y., (1960).
- 14 H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overgerger, G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering", *Wiley-Interscience Publication*, **13**, pp 667-707, (1986).
- 15 J. Pacansky, R.J. Waltman, "A Primer on the Determination of G Values for Reactions Induced by High Energy Radiation", *J. Radiat. Curing*, **10**, pp 12-16, (1988).
- 16 H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overgerger, G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering", *Wiley-Interscience Publication*, **4**, pp 418-448, (1986).
- 17 R.L. Clough, S.W. Shalaby, "Radiation Effects on Polymers", *ACS Symposium Series*, 475, pp 402-413, (1991).
- 18 R.L. Clough, S.W. Shalaby, "Irradiation of Polymers", *ACS Symposium Series*, 620, pp 323-340, (1995).

- 19 F. Boursereau, J.M. Dupillier, G. Larnac, D. Roussel, « Advanced Electron Beam Composites and Modeling Approach for Spacecraft and Transportation Applications », *45th International SAMPE Symposium*, May 21-25, pp 2235-2245, (2000).
- 20 Y. Thomas, D. Béziers, E. Chataignier and Al, "Improvement of Fiber/Matrix bonding in Carbon-Fibre/Acrylic Composites by Electron-Irradiation : Concept of Difunctional Chemical Coupling Agent", *Composites Sci. Technol.*, **52**, pp 299-307, (1994).
- 21 C.B. Saunders, A. Singh, "Electron Processing of Fibre Reinforced Advanced Composites", *Radiat. Phys. Chem.*, **48**, 2, pp 153-170, (1996).
- 22 C.B. Saunders, "The Advantages of Electron-Beam Curing of Fibre Reinforced Composites", Note de l'Atomic Energy of Canada Limited, Radiation Applications Research Branch, Whiteshell Nuclear Research Branch, Pinawa, Manitoba ROE1LO, N°RC-264, (1989).
- 23 C.B. Saunders, V.J. Lopata, W. Kremers and Al, "Electron and X-ray Curing of Thick Composites Structures", *39th International SAMPE Symposium*, April 11-14, pp 486-497, (1994).
- 24 C.B. Saunders, V.J. Lopata, W. Kremers and Al, "Electron Curing of Fiber Reinforced Composites ; Recent Developments", *38th International SAMPE Symposium*, May 13-13, pp 1681-1691, (1993).
- 25 J.P. Fouassier, J.F. Rabek "Radiation curing in polymer science and technology", **Vol. I**, Elsevier Applied Science, pp 193-225, (1993).
- 26 A. Corroy, "Cationic Curing Technology : Actual Uses and Future Developments", *RadTech Europe'95*, Academic Day, Lyon, 17 et 18 juin, pp 85-95, (1997).
- 27 V. J. Lopata, M. Chung, "Electron Curing of Epoxy resins : Initiator and Concentration Effects on Curing Dose and Rheological properties", *28th International SAMPE Technical Conference*, November 4-7, pp 901-910, (1996).
- 28 C.J. Janke, G.F. Dorsey, V.J. Lopata and Al, "Electron Beam Curing of Epoxy resins by Cationic Polymerization", *42th International SAMPE Symposium*, March 24-28, pp 196-206, (1996).
- 29 R. Holman, "UV and EB curing formulation for printing inks coatings and paints", *SITA-Technology*, pp 19-59 (1984).
- 30 C.B. Saunders, V.J. Lopata, W. Kremers and Al, "Electron-Beam Curing of Filament Wound Carbon Fiber Composites", *36th International SAMPE Symposium*, April 15-18, (1991).
- 31 C.B. Saunders, A. Singh, « Radiation processing of Carbon Fiber Acrylated Epoxy Composites », *Prog. Polym. Process.*, **9**, 3, pp 187-203, (1992).
- 32 V. J. Lopata, M. Chung, T.E. Mc Dougall and Al, « Electron-Curable Adhesives for high Performance Structures », *39th International SAMPE Symposium*, April 11-14, pp 514-520, (1994).

- 33 J. Curchod, « Synthèse, propriétés et technologie des élastomères », *Institut National de Formation et d'Enseignement professionnel du Caoutchouc*, (1984).
- 34 « Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire, Vol. 4 : Quelques grands polymères industriels », *Groupe Français d'Etude et d'Applications des Polymères*, GFP, (1982).
- 35 E. H. Schindel-bidinelli, « Pratique du collage industriel », *Ed. TECH & DOC – Lavoisier* (1992).
- 36 V. Dazens, « polymérisation par ionisation : matrices hautes performances pour matériaux composites en avionique », *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux – I, 160 pp, (1995).
- 37 B. Defoort, « Polymérisation sous rayonnement ionisant d'une résine acrylique pour matériaux composites : Etude cinétique et modélisation », *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille, 250 p, (1999).
- 38 F. Bueche, « Physical Properties of Polymers », *Interscience Publishers*, (1962).
- 39 J.P.Bell, « Structure of a Typical Amine-Cured Epoxy Resin », *J. Polym. Sci. : Part A-2*, **6**, pp 417-436, (1970).
- 40 A. Toblosky, *J. Polym. Sci. : Part C*, **9**, pp 174, (1965).
- 41 C.B. Saunders, « Radiation Processing in the Plastics Industry : Current Commercial Applications », *Note AECL N°9569*, pp 14-15 (1988).
- 42 M. Aoshima, T. Jinno, T. Sassa "Electron beam Crosslinking of Ethylene-Propylene Rubber", *Cellular Polymers*, **10**, 5, pp 359-367, (1991).
- 43 H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overgerger, G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering", *Wiley-Interscience Publication*, **2**, pp 558-560 ; **5**, p 416-430 ; **6**, pp 522-563 ; **13**, pp 667-707, (1986).
- 44 J. Curchod, « Synthèse, propriétés et technologie des élastomères », *Institut National de formation et d'Enseignement Professionnel du Caoutchouc* (1984)
- 45 D.J. Carlsson, S. Chmela, J. Lacoste, "On the Structure and Yields of the the First Peroxyle Radicals in γ -Irradiated Polyolefins", *Macromolecules*, **23**, pp 4934-4938, (1990).
- 46 R.H. Patridge, *J. Chem. Phys.*, **52**, pp 2485, (1970).
- 47 K. Arakama, T. Seguchi, Y. Watanabe and Al., "Radiation-Induced Oxydation of PE, Ethylene-Butene Copolymer and Ethylene-Propylene Copolymer", *J. Polym. Sci. : Polym. Chem.*, **20**, pp 2681-2692, (1982).
- 48 T. Zaharescu, V. Meltzer, R. Vilcu, "DSC Studies on Heat Capacity of Irradiated Ethylene-Propylene Elastomers. II. EPDM", *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, pp 383-387, (1998).
- 49 T. Zaharescu, V. Meltzer, R. Vilcu, "DSC and Oxygen Uptake Studies of γ -Irradiated Ethylene-Propylene Elastomers", *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, pp 101-105, (1999).

- 50 T. Zaharescu, M. Chipara, M. Postolache, "Radiation Processing of Polyolefin Blends. II. Mechanical Properties of EPDM-PP Blends", *Polym. Degrad. Stab.*, **66**, pp 5-8, (1999).
- 51 H. Chönbacher, A. Stalarz-Izycka, "Compilation of Radiation Damage Test Data. Part I: Cable Insulating Materials", *CERN*, Geneva, (1979).
- 52 K. Arakama, T. Seguchi, Y. Watanabe and Al., "Radiation Induced Oxidative Degradation of Polymer. III. Effect of Radiation on Mechanicals Properties", *Radiat. Phys. Chem.*, **21**, 6, pp 495-501, (1983).
- 53 T. Zaharescu, P. Budrugeac, "Radiation Processing of Ethylene-Propylene Rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, pp 298-303, (2000).
- 54 C. Decker, F.R. Mayo, H. Richardson, "Aging and Degradation of Polyolefins. III. Polyethylene and Ethylene-Propylene Copolymers", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **11**, pp 2879-2898, (1973).
- 55 M.S. Kamaba, "Mechanisms of Chain Scission and the Role of Oxydative Radiolysis of Ethylene-Propylene Copolymer", *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, **126**, 3, pp 211-218, (1988).
- 56 T. Zaharescu, S. Jipa, "Evaluation of Radiochemical Effects in Ethylene-Propylene Elastomers", *Polymer Testing*, **16**, pp 107-113, (1997).
- 57 K.T. Gillen, R.L. Clough, "Occurrence and Implications of Radiation Dose-Rate Effects for Material Aging Studies", *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 3-4, pp 679-687, (1981).
- 58 F. Yoshii, T. Sasaki, K. Makuchii and Al, "Durability of Radiation-Sterilized Polymers III. Oxidation Layer Determined by Chemiluminescence", *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, pp 1343-1350, (1986).
- 59 Y. Morita, T. Yagi, W. Kawakami, "Study of Radiation- and Thermal-Oxidized Regions in Ethylene-Propylene Rubber Using an X-ray Microanalyzer", *Radiation Effects on Polymers, ACS Symposium Series 475*, (1991).
- 60 R.L. Clough, K.T. Gillen, "Quantitive Confirmation of Simple Theoretical Models for Diffusion-Limited Oxidation", *Radiation Effects on Polymers, ACS Symposium Series 475*, (1991).
- 61 R.L. Clough, K.T. Gillen, C.A. Quintana, "Heterogeneous Oxidative Degradation in Irradiated Polymers", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **23**, pp 359-377, (1985)..
- 62 V. Gueguen, "Vieillissements d'élastomères utilisés comme isolants électriques en ambiance nucléaire", *Thèse de doctorat*, ENSAM, Paris, (1992).
- 63 C.S. Shah, M.J. Patni, M.V. Pandya, "High-Energy Radiation-Resistant Vulcanizates. II. EPDM", *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, pp 953-965, (1994).
- 64 C.S. Shah, M.J. Patni, M.V. Pandya, "Dielectric Spectroscopy – An Analytical Tool for Monitoring the Deterioration Due to High Energy Radiation in Ethylene Propylene Diene Terpolymer (EPDM) Vulcanizates", *J. Mat. Sci.*, **32**, pp 6119-6126, (1997).

- 65 Y. Nakase, I. Kuriyama, "Radiation Resistance of Ethylene-Propylene Rubbers Cured by Peroxyde", *IEEE Transaction on Electrical Insulation*, **EI-18**, 1, pp 78-81, (1983)..
- 66 D.J.T. Hill, J.H. O'Donnell, M.C. Perera, P.J. Pomery, "An Investigation of Radiation-Induced Structural Changes in Nitrile Rubber", *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **34**, pp 2439-2454, (1996).
- 67 F. Cardona, D.J.T. Hill, P.J. Pomery et al., " A Comparative Study of the Effects of UV- and γ -Radiation on Copolymers of Acrylonitrile/Butadiene", *Polym. Int.*, **48**, pp 985-992, (1999).
- 68 T.G. Degteva, N.I. Pak, "Mechanism of Radiation Crosslinking of SKN-26 and its Protection with Additives", *Polym. Sci. USSR*, **29**, 8, pp 1750-1756, (1987).
- 69 R.L. Clough, K.T. Gillen, "polymer Degradation under ionising Radiation : The role of Ozone", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **27**, pp 2313-2334, (1989).
- 70 « Vieillissement thermochimique », *Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques*, **A 3 151**, pp 14-18.
- 71 G. Scott, « Initiation Processes in Polymer Degradation », *Polym. Degrad. Stab.*, **48**, pp 315-324, (1995).
- 72 J. Verdu, L. Audouin, « Vieillissement des élastomères hydrocarbonés. Aspect cinétiques (Première partie) », *Matériaux et Techniques*, 3-4, pp 31-38, (1997).
- 73 R.D. Conley, "Thermal Stability of Polymers. Volume I », *Marcel Dekker, INC.*, NY, (1970).
- 74 J. Verdu, L. Audouin, « Vieillissement des élastomères hydrocarbonés. Aspect cinétiques (Deuxième Partie) », *Matériaux et Techniques*, 5-6, pp 3-8, (1997).
- 75 G. Teissedre, J.F. Pilichowski, J. Lacoste, "Ageing of EPDM-I. Photo and Thermal Stability of EPDM Hydroperoxydes", *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, pp 207-215, (1996).
- 76 F. Delor, G. Teissedre, J. Lacoste, "Ageing of EPDM.II. Role of Hydroperoxydes in Photo- and Thermo-oxidation", *Polym. Degrad. Stab.*, **60**, pp 321-331, (1998).
- 77 M. Baba, J.-L. Gardette, J. Lacoste, "Crosslinking on Ageing of Elastomers. II. Comparison of Solvent Freezing Point Depression and Conventional Crosslinking Evaluation", *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, pp 415-420, (1999).
- 78 M. Baba, J.-L. Gardette, J. Lacoste "Crosslinking on Ageing of Elastomers. III. A New Method for Evaluation of Crosslinking Based on Density Measurements", *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, pp 421-424, (1999).
- 79 Z. Osawa, M. Nishimoto, H. Otsuki, "Chemiluminescence from the Isothermal Oxidation of SBR and NBR Elastomers", *Polym. Degrad. Stab.*, **57**, pp 69-75, (1997).
- 80 F. Delor-Jestin, J. Lacoste, J. Lemaire and Al., "Thermal Ageing of Acrylonitrile-Butadiene Copolymer", *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, pp 1-4, (2000).

- 81 T. Zaharescu, M. Giurginca, I. Mihalcea, "Effects of some Antioxidants on the Stability of Ethylene-Propylene Elastomers", *Polym. Degrad. Stab.*, **48**, pp 151-154, (1995).
- 82 A.A. Basfar, M.M. Adel-Aziz, S. Mofti, "Stabilization of γ -radiation Vulcanised EPDM Rubber against Accelerated Aging", *Polym. Degrad. Stab.*, **66**, pp 191-197, (1999).
- 83 V. Gueguen, L. Audouin, B. Pinel, J. Verdu, "Thermal Oxidation of EPDM Terpolymer and Vulcanisate", *Polym. Degrad. Stab.*, **43**, pp 217-223, (1994).
- 84 Z. Osawa, M. Nishimoto, H. Otsuki, "Chemiluminescence from the Isothermal Oxidation of SBR and NBR Elastomers", *Polym. Degrad. Stab.*, **57**, pp 69-75, (1997).
- 85 B. Mattson, S. Persson, E. Ostman, "Thermo-Oxidative Degradation of Thick-Walled Rubber Materials Studied by IR-Technique and Computed X-Rays Tomography Scanning", *Rubber Chem. Technol.*, **63**, pp 23-31, (1989).
- 86 P. Burdrugeac, "Thermooxidative Degradation of some Nitrile-Butadiene Rubbers", *Polym. Degrad. Stab.*, **38**, pp 165-172, (1992).
- 87 P. Burdrugeac, "Accelerated Thermal Ageing of Nitrile-Butadiene Rubber under Air Pressure", *Polym. Degrad. Stab.*, **47**, pp 129-132, (1995).
- 88 P. Thavamani, A. K. Bhwmick, D. Khastgir, "Effect of Ageing and Wear of Tank Track Pad Compounds", *Wear*, **170**, - 25-32, (1993).
- 89 S. Ciutacu, P. Brudugeac, G. Mares, I. Boconcios, "Accelerated Ageing of Ethylene-Propylene Rubber in Pressurized Oxygen", *Polym. Degrad. Stab.*, **29**, pp 321-329, (1990).
- 90 F. Delor, J. Lemaire, J. Lacoste and Al., "Oxidation of Rubbers Analysed by HATR/IR Spectroscopy", *Polym. Degrad. Stab.*, **62**, pp 395-401, (1998).
- 91 K. Anadakumaran, D.J. Stonkus, "Assessment of Oxidative Thermal Degradation of Crosslinked Polyethylene and Ethylene Propylene Rubber Cable Insulation", *Polym. Engin. Sci.*, **32**, 18, pp 1386-1393, (1992).
- 92 M. Celina, D.K. Ottesen, K.T. Gillen, R.L. Cough, "FTIR Emission Spectroscopy Applied to Polymer Degradation", *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, pp 15-31, (1997).
- 93 J.F. Chailan, B. Pinel, G. Seytre and Al., "Viscoelastic Study of Thermally Aged Ethylene-Propylene Diene Monomer (EPDM) Compound", *Polym. Degrad. Stab.*, **47**, pp 397-403, (1995).
- 94 B. Mattson, K.T. Gillen, E. Ostman, "Novel Techniques used to Assess the Ageing of Carbon-Black-Filled Materials", *Polym. Degrad. Stab.*, **41**, pp 211-221, (1993).
- 95 J. Wise, K.T. Gillen, R.L. Clough, "Quantitative Model for Time Development of Diffusion-Limited Oxidation Profiles", *Polymer*, **38**, 8, pp 1929-1943, (1997).
- 96 J. Wise, K.T. Gillen, R.L. Clough, "Oxidation Profiles of Thermally Aged Nitrile Rubber", *Polym. Degrad. Stab.*, **60**, pp 493-504, (1998)..

- 97 J. Verdu, « Vieillissement des plastiques », *Afnor Technique* (1984)
- 98 M. Le Huy, G. Evrard, "Methodologies for Lifetime Predictions of Rubbers using Arrhénius and WLF Model", *Angew. Makromolek. Chem.*, **261/262**, pp 135-142, (1998).
- 99 J. WISE, K. T. GILLEN, R. L. CLOUGH, "An Ultrasensitive Technique for Testing the Arrhénius Extrapolation Assumption for Thermally Aged Elastomers", *Polym. Degrad. Stabil.*, **49**, pp 403-418, (1995).
- 100 T. W. Dakin, "Electrical Insulation Deterioration Treated as a Chemical Rate Phenomenon", *Transaction AIEE*, **67**, pp 113-123, (1948).
- 101 T. W. Dakin, "Electrical Insulation Deterioration", *Electro-Technology*, **66**, pp 123-130, (1960).
- 102 P. Brudugeac, "On the Pseudo Compensation Effect Due to the Complexity of the Mechanism of Thermal Degradation of Polymeric Materials", *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, pp 69-76, (1997).
- 103 P. Brudugeac, "Thermooxidative Degradation of some Nitrile-Butadiene Rubbers", *Polym. Degrad. Stab.*, **38**, pp 165-172, (1992).
- 104 P. Brudugeac, "Accelerated Thermal Ageing of Nitrile-Butadiene Rubber under Air Pressure", *Polym. Degrad. Stab.*, **47**, pp 129-132, (1994).
- 105 S. Ciutacu, P. Budrueac, G. Mares, I. Boconcios, "Accelerated Thermal Ageing of Ethylene-Propylene Rubber in Pressurized Oxygen", *Polym. Degrad. Stab.*, **29**, pp 321-329, (1990).
- 106 S. Ciutacu, P. Budrueac, G. Mares, I. Boconcios, "Determination of the Lifetime of Ethylene-Propylene Rubber under the Simultaneous Action of Heat and Ionizing Radiation", *Polym. Degrad. Stab.*, **32**, pp 31-38, (1991).
- 107 S. Cambon, A. Rivaton, J.L. Philippart, J.L. Gardette, « Radiochemical Ageing of EPDM Elastomers », *8th International Seminar on Elastomers*, 9-11 May, Le Mans, pp 90-93, (2001).
- 108 R.E. Norris, "Electron Beam Curing Overview and Review of Previous Workshops", *Electron Beam Curing of Composites Workshop*, Oak Ridge, Tennessee, April 20, (1999). [www.ornl.gov/orccmt/pages/conf99.html]
- 109 D.M. Gleich, M.J. Tooren, A. Beukers, "Structural Adhesive Bonded Joint Review", *45th International SAMPE Symposium*, 21-25 May, pp 818-832 (2000).
- 110 J.J. Villenave, "Adhesives for Composite Materials : Classification, Application, Economy", *JEC Composites Show*, 15 Avril, (1999).
- 111 L.A. Harris, E. Burts, J.S. Riffle, "Rubber Modified Vinyl Ester Structural Adhesives", *45th International SAMPE Symposium*, 21-25 May, pp 809-817 (2000)..
- 112 S.M. Ellerstein, S.A. Lee, "Radiation-Curable Laminating Adhesives", *Tappi Journal*, August, pp 123-126, (1988).

- 113 P. Fouassier, J.F. Rabek "Radiation curing in polymer science and technology", Vol. IV, Elsevier Applied Science, 25, (1993).
- 114 C.W.G. Ansell, C. Butler, "Radiation-Cured Polyurethane Methacrylate Pressure-Sensitive Adhesives", *Polymer*, **35**, 9, pp 2001-2003, (1994).
- 115 E.J. Millan, "Formulation/Property Relationships in Radiation-Cured Poly(urethane methacrylate) Pressure-Sensitive Adhesives. I. Incorporation of Hydrophilic Polyols", *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, pp 2313-2318, (1999).
- 116 R. Takiguchi, T. Uryu, "Polymeric Reaction of Polymer-Monomer System Irradiated by Low-Energy Electron Beam. IV. Adhesive Properties of Pressure sensitive Adhesive", *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, pp 1313-1324, (1990).
- 117 W. Bradford, "Accelerated Electron-Cured, Hot-melt Pressure-Sensitive Adhesives Provide Improved Plasticizer and Heat Resistance", *Tappi Journal*, February, pp 105-108, (1991).
- 118 D.-J. Yarusso, R.-J. Rivard, M. Jingjing, "Properties of Polyisoprene-Based Pressure Sensitive Adhesives Crosslinked by Electron Beam Irradiation", *J. Adhes.*, **69**, 3-4, pp 201-215, (1999).
- 119 C. Numez, B. McMinn, J. Vitas, "Barriers to the Use of Radiation-Curable Adhesives in the Coated and Laminated Substrate Manufacturing Industry", *J. Hazard. Mater.*, **45**, pp 59-78, (1996).
- 120 R. Zwanenburg, "Photocure : Tomorrow's Technology already in Use Today", *Eur. Coatings J.*, September, pp 258-262, (1999).
- 121 F.J. Campbell, B.A. Rugg, R.P. Kumar, J. Arnon, W. Brenner. "Electron Beam Curing Studies of Selected Thermosetting Adhesives", *SAMPE International Symposium*, **23**, pp 1111, (1978).
- 122 F.J. Campbell, W. Brenner, "Curing High Performance Structural Adhesives by Electron Beam", *Naval Engineers Journal*, **160**, (1982).
- 123 N. Cadinot, B. Boutevin, J-P Parasi, D. Beziers, E. Chataignier, "Electron-Beam Curable Structural Adhesives. Part 1 : Study of Acrylic Resins for Structural Adhesive Applications", *Int. J. Adhesion Adhesives*, **14**, 4, pp 237-241, (1994).
- 124 V.J. Lopata, M. Chung, T. McDougall, "Electron-Curable Adhesives for High-Performance Structures", *39th International SAMPE Symposium*, 11-14 April, pp 515-520, (1994).
- 125 C.A. Byrne, D.L. Goodman, G.R. Palmese, "Electron Beam Curable Adhesives for Out-of-Autoclave Bonding of Large Composite Structures", *45th International SAMPE Symposium*, 21-25 May, pp 2187-2220, (2000).
- 126 J.M. Sands, S.H. McKnight, B. K. Fink, "Interpenetrating Polymer Network (IPN) Adhesives for Electron Beam Cure", *45th International SAMPE Symposium*, 21-25 May, pp 2211-2221, (2000).

- 127 C.J. Janke, R.E. Norris, K. Yarborough, S.J. Havens, V.J. Lopata, "Electron Beam Curing of Epoxies and Property Comparison versus Thermal Cured Resins", *SAMPE International Symposium*, **42**, pp 477, (1997).
- 128 J. Verdu, « Vieillissement des plastiques », *AFNOR Technique*, (1984).
- 129 J.A. Barrie, "Diffusion in polymers", *Crank J. et Park G.S. (Eds), Academic Press*, London, New York, Chap. 8, (1968).
- 130 D.W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", *Elsevier*, (1976).
- 131 E. Morel, V. Bellenger, J. Verdu, *Polymer*, **26**, pp 1719, (1985).
- 132 V.B. Gupta, L.T. Drzal, "The Physical Basis of Moisture Transport in a Cured Epoxy Resins System", *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, pp 4467-4493, (1985).
- 133 V. Bellenger, J. Verdu, M. Ganem, B. Mortaigne, "Styrene Crosslinked Vinylesters. II. Water Sorption, Water Diffusion and Cohesive Properties", *Polymer and Polymer Composites*, **2**, 1, pp 17-25, (1994).
- 134 A. Fick, *Ann. Physik Chemie*, **94**, pp 59, (1855).
- 135 M.C. Lee, N.A. Peppas, "Water Transport in Graphite/Epoxy Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, pp 1349-1359, (1993).
- 136 V. Bellenger, B. Mortaigne, J. Verdu, "Water Sorption in Styrene Crosslinked Polyesters", *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, pp 1225-1233, (1990).
- 137 S. Marais, M. Metayer, M. Labbe, "Water Diffusion and Permeability in Unsaturated Polyester Resin Films Characterized by Measurements Performed with Water-Specific Permeameter : Analysis of the Transient Permeation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, pp 3380-3395, (1999).
- 138 M. Ganem, "Etude de la structure et de la tenue à l'hydrolyse des matériaux vinylesters", *Thèse de doctorat*, ENSAM, Paris, (1992).
- 139 P. Musto, L. Mascia, P. Villano, "The Transport of Water in a Tetrafunctional Epoxy Resin by Near-Infrared Fourier Transform Spectroscopy", *Polymer*, **41**, pp 565-574, (2000).
- 140 G.Z. Xiao, M.E.R. Shanahan, "Swelling of DGEBA/DDA Epoxy Resin during Hygrothermal Ageing", *Polymer*, **39**, pp 3253-3260, (1998).
- 141 F. Belan, V. Bellenger, B. Mortaigne, J. Verdu, "Water Swelling of Polyester Networks", *Makromol. Symp.*, **93**, pp 81-88, (1995).
- 142 J. Verdu, « Plastiques – Action de l'eau », *Techniques de l'Ingénieur*, A 3165.
- 143 M.K. Antoon, J.L. Koenig, "Fourier-Transform Infrared Study of Reversible Interaction of Water and a Crosslinked Epoxy Matrix", *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.*, **19**, pp 1567-1575, (1981).
- 144 J. Mijovic, K.F. Lin, "The Effect of Hygrothermal Fatigue on Physical/Mechanical Properties and Morphology of Neat Epoxy Resin and Graphite/Epoxy Composite", *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, pp 2527-2549, (1985).

- 145 D.A. Bolon, D.R. Olson, G.M. Lucas, "The Effect of Moisture upon the Tensile Strength of UV-Cured Coating", *Org. Coat. Plast. Chem.*, **39**, pp 512-517, (1978).
- 146 B. De'Neve, M.E.R. Shanahan, "Water Absorption by an Epoxy Resin and its Effect on the Mechanical Properties and Infra-Red Spectra", *Polymer*, **34**, pp 5099-5105, (1993).
- 147 M.Y.M. Chiang, M. Fernandez-Garcia, E.M. Yorkgitis, "Effect of Water Exposure Cycles on Physical Properties of a Particle-Filled, Epoxy-Based Adhesive", *45th International SAMPE Symposium*, 21-25 May, pp 1172-1180, (2000)..
- 148 I. Ghorbel, D. Valentin, "Hydrothermal Effects on the Physico-Chemical Properties of Pure and Glass Fiber Reinforced Polyester and Vinylester Resins", *Polymer Composites*, **14**, 4, pp 324-334, (1993).
- 149 P.A. hogstrom, S. Karlsson, U.W. Gedde, "Effect of Aging on the Mechanical Properties of UV Curable Optical Fiber Coatings", *Int. J. Polym. Mater.*, **46**, pp 403-421, (2000).
- 150 F. Belan, V. Bellenger, B. Mortaigne, J. Verdu, Y.S. Yang, "Hydrolytic Stability of Unsaturated Polyester Prepolymers", *Composites Sciences and Technology*, **56**, pp733-737, (1996).
- 151 G. Camino, A.Y. Polishchuk, J.J. Martinez-Vega and Al., "Water Ageing of SMC Composite Materials : a Tool for Material Characterization", *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, pp 53-63, (1998).
- 152 H.P. Abeysinghe, W. Edwards, J. Swampillai, "Degradation of Crosslinked Resins in Water and Electrolyte Solutions", *Polymer*, **23**, pp 1785-1790, (1982).
- 153 D. Becart, B. Mariette, PH-A. Hoarau, «Nouvelles Résines Vinylesters sans Styène – 2. Propriétés Mécaniques et Thermiques et Comportement au Vieillissement Hydrothermique », *Eur. Polym. J.*, **34**, 5-6, pp 747-753, (1998).
- 154 M. Ganem, "Etude de la structure et de la tenue à l'hydrolyse des matériaux vinylesters", *Thèse de doctorat*, ENSAM, Paris, (1992).
- 155 T.M. Chapman, D.M. Rakiewicz, R. Benrashid, "Polyurethane Elastomers with Hydrolytic and Thermooxidative Stability. I. Polyurethane with N-Alkylated Polyamide Soft Blocks", *J. Polym. Sci. : Polym. Chem.*, **28**, pp 1473-1482, (1990).
- 156 A. Pegoretti, J. Kolarik, A. Penati, "Hydrolytic Stability and Mechanical Properties of Poly(ester urethanes)", *Angew. Makromol. Chem.*, **220**, pp 49-60, (1994).
- 157 G.A. Luoma, R.D. Rowland, "Environmental Degradation of an Epoxy Resin Matrix", *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, pp 5777-5790, (1986).
- 158 G.Z. Xiao, M. Delemar, M.E.R. Shanahan, "Irreversible Interactions Between Water and DGEBA/DDA Epoxy Resin during Hygrothermal Aging", *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, pp 5777-5790, (1986).
- 159 L. Gautier, B. Mortaigne, V. Bellenger, J. Verdu, "Osmotic Cracking Nucleation in Hydrothermal-Aged Polyester Matrix", *Polymer*, **41**, pp 2481-2490, (2000).

- 160 P. Kelly, E. Seitz, C. McIlvenny, « La Résistance des Stratifiés Navals aux Formations des Cloques », *Composites*, **2**, pp 52-55, (1990).
- 161 G.Z. Xiao, M.E.R. Shanahan, "Water Absorption and Desorption in an Epoxy Resin with Degradation", *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.*, **35**, pp 2659-2670, (1997).
- 162 O. Billard, Thèse de doctorat, USTL, 1998.
- 163 F. Belan, V. Bellenger, B. Mortaigne, J. Verdu,, "Relationship between the Structure and Hydrolysis Rate of Unsaturated Polyester Prepolymers", *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, pp 301-309, (1997).
- 164 P.J. Flory. "Principles of Polymer Chemistry", *Cornell University Press*, Ithaca, New York, (1953).
- 165 B. DeNeve, M.E.R. Shanahan, "Physical and Chemical Effects in an Epoxy Resin Exposed to Water Vapour", *J. Adhesion*, **49**, pp 165-176, (1995).
- 166 V. Kovacevic, I. Smit, M. Bravar and Al. "Role of the Polyurethane Component in the Adhesive Composition Stability of the Adhesive", *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **13**, 2, pp 126-136, (1993).
- 167 A. T. Di Benedetto, "Prediction of the Glass Transition Temperature of Polymers : A Model Based on the Principle of Corresponding States", *J. Polym. Sci. Part B*, **25**, pp 1949-1969, (1987).
- 168 P. R. Couchman, "Thermodynamics and the Compositional Variation of Glass Transition Temperature", *Macromolecules*, **20**, pp 1712-1717, (1987).
- 169 K. Dusek, "Network Formation in Curing of Epoxy Resins", *Advances in Polymer Science*, **78**, pp 3-58.
- 170 A. R. Kannurpatti, K. J. Anderson, J. W. Anseth, C. N. Bowman, "Use of « Living » Radical Polymerisations to Study the Structural Evolution and Properties of Highly Crosslinked Polymer Networks", *J. Polym. Sci. Part B*, **35**, pp 2297-2307, (1997).
- 171 S. Velankar, J. Pazos, S.L. Cooper, "High-Performance UV-Curable Acrylates via Deblocking Chemistry", *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, pp 1361-1376, (1996).
- 172 T.A. Speckhard, M. Koshiha, S.L. Cooper and Al., "Properties of UV-Curable Polyurethane acrylates : Effect of Reactive Diluent", *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, pp 647-666, (1985).
- 173 K.S. Anseth, K.J. Anderson, C.N. Bowman, « Radical Concentrations, Environments, and Reactivities during Crosslinking Polymerisations", *Makromol. Chem.*, **197**, pp 833-848, (1996).
- 174 J.G. Kloosterboer, G.F.C.M. Lijten, F.J.A.M. Greidanus, « Structure and Stability of Polyacrylate radicals, Trapped in a Netwokk", *Polymer Communications*, **27**, pp 268, (1986).
- 175 C. Decker, K. Moussa, "Photopolymerisation of Multifunctional Monomers in Condensed Phase", *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, pp 1603-1618, (1987).

- 176 B.M. Launikitis, « Handbook of Composites, Vinyl Ester Resins », *Edition George Lubin*, Van Nostrand Reinhold Compagny, pp 38 - 49.
- 177 E. H. Schindel-Bidinelli, "Pratique du Collage Industriel", *Tech and Doc - Lavoisier*, (1992).
- 178 P. Couvrat, « Le Collage Structural Moderne : Théorie et Pratique », *TECH et DOC - Lavoisier*, (1992).
- 179 L.-H. Lee, « Fundamentals of Adhesion », Plenum Press, New York and London, (1991).
- 180 F. Ruch, M.-O. David, M.-F. Vallat, J. Schultz, "Autohésion des élastomères : Anomalie de comportement de l'EPDM", *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. **327**, série II b, pp 1089-1094, (1999).
- 181 F. Ruch, M.-O. David, M.-F. Vallat, „Adhesion in EPDM Joints : Role of the Interdiffusion Mechanism on Interfacial Co-crosslinking", *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **38**, 23, pp 3189-3199, (2000).
- 182 M.O. David, J. Schultz, "Interdiffusion between a Copolymer and a Partially Miscible Homopolymer", *Macromol. Symp.*, **112**, pp 63-68, (1996).
- 183 M.-F. Vallat, A. Coupart, « La recherche et l'adhésion des élastomères », *Caoutchoucs et Plastiques*, **785**, pp 58-60, (2000).
- 184 « Adhésion directe d'un élastomère à un composite époxyde », *Composites Selection Internationale*, **49**, pp 13-19, (1999).
- 185 S.A. Imankulova, A.V. Kondyurin, « Adhesion Bonding of Nitrile Rubber with an Epoxy adhesive », *Int. Polym. Sci. Technol.*, **25**, 4, pp 67-69, (1998).
- 186 P.S.Majumder, A.K. Bhowmick, "Friction Behaviour of Electron Beam Modified Ethylene-Propylene Diene Monomer Rubber Surface", *Wear*, **221**, pp 15-23, (1998).
- 187 P.S.Majumder, A.K. Bhowmick, "Surface and Bulk Properties of EPDM Rubber Modified by Electron Beam irradiation", *Radiat. Phys. Chem.*, **53**, pp 63-78, (1998).
- 188 P.S.Majumder, A.K. Bhowmick, A.B. Majali, V.K. Tikku, „Barrier Properties of Electron Beam Modified EPDM Rubber", *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, pp 784-795, (2000).
- 189 A.A. Katbab, M. Ataee, „60Co-γ-Ray-Induced Graft Copolymerization of Methylmethacrylate onto EPDM Rubber : Improved Oil Resistivity", *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, pp 25-31, (1998).
- 190 A.K. Pikaev, L.V. Shemenkova, V.F. Timofeeva, P.Y. Glazunov, "Radiation Chemical Modification of Rubbers on the Basis of Ethylene-Propylene Terpolymer and Butadiene-Styrene Thermoelastoplastic", *Radiat. Phys. Chem.*, **35**, pp 132-138, (1990).
- 191 P.S.Majumder, A.K. Bhowmick, « Structure-Property Relationship of Electron-Beam-Modified EPDM Rubber », *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, pp 323-337, (2000).

- 192 P.S.Majumder, A.K. Bhowmick, « Influence of the Concentration of Trimethylol Propane Triacrylate on the Electron Beam Induced Surface Modification of EPDM Rubber », *J. Adhesion Sci. Technol.*, **11**, 10, pp 1321-1342, (1997).
- 193 P.S.Majumder, A.K. Bhowmick, "Electron Beam Initiated Surface Modification of Elastomers", *J. Adhesion Sci. Technol.*, **12**, 8, pp 831-856, (1998).
- 194 A.A. Katbaba, R.P. Burford, J.L. Garnett, « Radiation Graft Modification of EPDM Rubber », *Radiat. Phys. Chem.*, **39**, pp 293-302, (1992).
- 195 C. Dekker, K. Zahouily, "Surface Modification of Polyolefins by Phografting of Acrylic Monomers", *Macromol. Symp.*, **129**, pp 99-108, (1998).
- 196 M. Frounchi, M. Mehrabzadeh, M. Parvary, "Toughening Epoxy Resins with Solid Acrylonitrile-Butadiene Rubber", *Polym. Int.*, **49**, pp 163-169, (2000).
- 197 M. Patri, A.B. Samui, B.C. Chakraborty, P.C. Deb, « Studies on IPNs Based on Nitrile Rubber and Polyalkyl Methacrylates », *J. Appl. Polym. Sci.*, pp 549-554, (1997).
- 198 M. Patri, A.B. Samui, U.G. Suryavanshi, B.C. Chakraborty, P.C. Deb, « Sequential Interpenetrating Polymer Network Based on Nitrile-Phenolic Blend and Poly(alkyl methacrylate) », *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, pp 255-262, (1998).
- 199 H.C. Kim, A.M. El-Naggar, G.L. Wilkes, « Electron Beam effects on Polymers : V. Symmetric and Asymmetric Materials Based on the Controlled Distribution of Bis-GMA into Crosslinked Nitrile Rubber Films Prior to Curing by Electron Beam Radiation », *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, pp 1107-1119, (1991).
- 200 A.F.M. Barton, « Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters, Second Edition », *CRC Press*, Boston, London, (1991)
- 201 V. Bellenger, E. Morel, J. Verdu, „Solubility Parameters of Amine-Crosslinked Aromatic Epoxies“, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, pp 2563-2576, (1989).
- 202 F. Trelant, "Characterization of Carboxyl-Terminated Butadiene-Acrylonitrile copolymer by Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance", *Macromolecules*, **23**, pp 2145-2152, (1990).
- 203 D.J.T. Hill, J.H. O'Donnel, M.C. Perera, P.J. Pomery, "An Investigation of Radiation-Induced Structural Changes in Nitrile Rubber", *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **34**, pp 2439-2454, (1996).
- 204 H.N. Cheng, "Two-Dimensional NMR Characterization of Propylene Copolymers", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, pp 2355-2370, (1987).
- 205 W. Heinen, L.N. Ballijns, W.JA. Wittenburg, R. Winters, M. Van Duin, "Synthesis and Characterization of Carbon-13 Labelled 2-Ethylidene-5-Norbornene Containing EPDM Rubber. Observation of Crosslinking and Oxidation", *Polymer*, **40**, pp 4353-4363, (1999).
- 206 O. Chiantore, P. Cinquina, M. Guaita, "Fractionation and Molecular Characterization of EPDM Rubber", *Eur. Polym. J.*, **30**, 9, pp 1043-1046, (1994).

- 207 H.V. Drushel, F.A. Iddings, "Infrared Spectrophotometric Analysis of Ethylene-Propylene Copolymers", *Anal. Chem.*, **35**, 1, pp 28-33, (1963).
- 208 S. Cesca, "The Chemistry of Ethylene-Propylene-Based Terpolymers", *J. of Polym. Sci. : Macromol. Rev.*, **10**, pp 1-230, (1975).
- 209 P.E. Wei, "Determination of Ethylene-Propylene Copolymer Composition by Infrared Analysis", *Anal. Chem.*, **33**, 2, pp 215-217, (1961).
- 210 P.J. Corish, M.E. Tunnicliffe, "A Critical Evaluation of Infrared Methods for the Determination of the E/P Ratio of Ethylene-Propylene Rubbers", *Journal of Polymer Science : Part C*, **7**, pp 187-202, (1964).
- 211 R.M. Paroli, J. Lara, J-J. Hechler, K.C. Cole, I.S. Butler, "Quantitative Analysis of Monomer Composition in Ethylene-Propylene Block Copolymers by FT-IR Spectroscopy", *Appl. Spectr.*, **41**, 2, pp 319-320, (1987).
- 212 I.J. Gardner, C. Cozewith, G. Ver Strate, "Infrared Determination of Composition of Ethylene-Propylene Copolymers", *Rubber Chem. Technol.*, 1015-1024, (1971).
- 213 H.L. McMurry, V. Thornton, "Correlation of Infrared Spectra", *Anal. Chem.*, **24**, 2, pp 318-334, (1952).

