UNIVERSITÉ DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

LABORATOIRE DE MÉCANIQUE GABRIEL LAMÉ – EA7494

THÈSE présentée par :

Adrien SIMON

soutenue le : **11 octobre 2022**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Tours**
Discipline/ Spécialité : Génie Mécanique et Productique

Compréhension de la structure d'un fluoroélastomère à destination de l'aéronautique en vue d'améliorer sa tenue thermique par l'ajout de nanocharges de type POSS

THÈSE dirigée par :

M. MÉO Stéphane	Professeur des universités, Université de Tours / LaMé
M. LACROIX Florian	Professeur des universités, Université de Tours / LaMé

RAPPORTEURS :

M. RICHAUD Emmanuel	Professeur des universités, Arts et Métiers ParisTech / PIMM
M. SOTTA Paul	Directeur de recherche, CNRS / IMP Lyon

JURY :

M. RICHAUD Emmanuel	Professeur des universités, Arts et Métiers ParisTech / PIMM
M. SOTTA Paul	Directeur de recherche, CNRS / IMP Lyon
Mme BILLON Noëlle	Professeur des universités, MINES ParisTech / CEMEF
M. CHAZEAU Laurent	Professeur des universités, INSA Lyon / MATEIS
Mme DEFFARGES Marie-Pierre	Ingénieur de recherche, Université de Tours / LaMé
M. MÉO Stéphane	Professeur des universités, Université de Tours / LaMé
Mme PEPIN Julie	Maître de conférences, Université de Tours / LaMé

INVITÉS :

Mme BERTHIER Daphné	Chef de projet R&T, Safran Electrical Components
M. TENDRON Yohan	Directeur R&T et développement, Safran Electrical Components
M. HEUILLET Patrick	Directeur R&D, LRCCP

Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement de plusieurs années de travail, mais surtout de rencontres et d'expériences qui resteront gravées longtemps dans ma mémoire. Je tiens donc par les quelques lignes ou paragraphes ci-dessous à remercier les personnes qui ont participé de près ou de loin à mes travaux.

Je remercie l'ensemble de mon jury : Paul Sotta et Emmanuel Richaud pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant d'en être les rapporteurs, mais aussià Noëlle Billon et Laurent Chazeau mes deux examinateurs de thèse. Je vous remercie grandement pour toutes vos remarques pertinentes. Vos avis m'ont conforté dans l'idée qu'il est important, quand on veut faire de la recherche, de s'exposer à la fois aux critiques positives et négatives afin d'aller toujours plus loin. J'ai encore énormément à apprendre pour espérer atteindre le niveau de vos carrières respectives un jour.

Il me semble important de remercier l'ensemble du laboratoire de mécanique Gabriel Lamé pour son accueil, et plus particulièrement mes deux directeurs de thèse : Stéphane Méo et Florian Lacroix, sans omettre mes deux encadrantes Julie Pepin et Marie-Pierre Deffarges. Merci de la confiance que vous m'avez accordée pour le bon déroulement des travaux, je tiens aussi à vous remercier d'avoir accédé aux requêtes que j'ai pu vous formuler.

Cette thèse est également une collaboration avec un partenaire industriel. Je ne peux donc pas oublier de remercier l'ensemble du groupe Safran ainsi que tous mes collaborateurs de Safran Electrical Components, en particulier mes collègues de la direction R & T. Daphné Berthier, merci pour ton soutien durant ces années de travail et surtout d'avoir défendu mes intérêts afin que je puisse mener mes recherches dans les meilleures conditions possibles. Ta force de caractère et ta grande disponibilité ont été des atouts non négligeables pour le bon déroulé de ma thèse. Yohan Tendron, même si nous nous sommes peu vus lors de ces quelques années, je tenais à te remercier pour la confiance que tu m'as accordée. J'ai beaucoup apprécié la bienveillance que tu as eue à mon égard, notamment lorsque tu prenais du temps pour discuter avec moi. J'espère vous avoir donné, à tous les deux, une entière satisfaction.

Pendant ma thèse, nous avons pu travailler en étroite collaboration avec le LRCCP, je tenais donc à adresser mes sincères remerciements à Patrick Heuillet pour l'accueil et les moyens mis à disposition. C'est pourquoi je tenais à remercier les personnes que j'ai côtoyées et avec lesquelles j'ai travaillé au LRCCP : James, Sylvain, Alexia, Stéphane, Mathieu, Hejer. Enfin, je ne peux pas oublier de rendre hommage à Florence Bruno, malheureusement décédée. C'était une personne que j'admirais beaucoup pour son efficacité, sa pertinence scientifique et le dévouement total qu'elle avait pour son travail.

Je tiens également à remercier Nicolas Berton du PCM2E pour m'avoir donné accès à la FTIR de son laboratoire, ce qui m'a permis d'effectuer des analyses précieuses pour mon travail. Pour toutes les études de microscopie, je remercie Sonia Georgeault du pôle de Biologie du CHU de Bretonneau et Florence Manero de la plateforme du SCIAM.

Je considère qu'il convient de remercier l'école doctorale pour son efficacité et la prise en charge de nos besoins. Et plus particulièrement François Tran Van qui a su être à l'écoute lors des CSI et trouver des solutions aux problèmes rencontrés.

Cette reconnaissance ne serait pas complète si j'oubliais de mentionner mes compagnons de route, en effet on est rarement le seul doctorant dans un labo. Puis-je citer Oumaima Ezzaamari, la "maman" de notre génération PhD, merci pour toute la nourriture que tu m'as fait avaler ! Rémi Baltazat (ou Baltatou pour les intimes), mon compagnon presque depuis le premier jour de mon arrivée, merci pour ton humour unique... que je partage avec grande joie ! Manon Bour, pour ta gentillesse et ton souci de mon bien-être, notamment par l'apport de brioche maison à mon appartement tôt le matin après une nuit de rédaction ! Rodolphe Forasacco, mon ami, on a toujours des choses incroyables à se raconter, surtout depuis que tu es à Toulouse, alors par décence je ne rentrerai pas dans les détails. Hugo Tocqueville, nous nous sommes rencontrés le jour de ma soutenance, je te confie mon encadrante « principale », et te souhaite bon courage avec elle !

Mais il n'y a pas que des thésards, il y a aussi le soleil du CERMEL, celui qui fait tomber toutes les dames (et pas que . . .) avec son sourire ravageur, je veux bien sûre parler du plus beau : Mathieu Venin, le seul constamment de bonne humeur (et c'est un plaisir d'avoir quelqu'un comme ça au travail). Merci BG, de prendre soin de nous, et surtout de nous trouver toujours une solution (pour faire tout ce que nous désirons expérimentalement). Je peux aussi parler de Jordan Biglione et son humour « incisif », je te remercie d'avoir apporté un œil si critique lors de la préparation de mes présentations/réunions importantes. Et comment oublier Wafaa Mofid ? Femme d'une bonté sans précédent, tu es quelqu'un que je respecte énormément pour ta simplicité et ta modestie. Je suis partant pour refaire un couscous chez toi, je prévoirai de ne pas manger la veille pour m'assurer d'apprécier le plus possible. Stéphane Méo, malgré nos quelques coups de bec, je te remercie grandement pour ton implication dans ma thèse même si tu n'es pas « chimiste ». Tu as toute ma gratitude pour les longues heures de cours que tu m'as donné où tu as essayé de me transmettre ton savoir. Je finirai par les deux stagiaires qui ont travaillé sur mon sujet : Maureen Gilliot et Eva Pinguet, vous êtes deux personnes formidables à qui je souhaite de s'épanouir dans leur carrière professionnelle respective, j'espère juste ne pas trop vous avoir assommé avec mon humour.

Les gens qui me connaissent doivent se demander « Et Julie ? », et bien je me dois de te dédier un paragraphe complet (même si la quantité ne fait pas la qualité. . .), ce qui n'est qu'une légère rétribution à la vue de tous ce que tu as fait pour moi. Il est sûr de dire que sans toi, mes travaux de thèse n'auraient jamais vu le jour et je ne serais peut-être même plus là pour en parler. Je te remercie pour tous ce que tu m'as appris, tu as su gérer mes coups de mou avec brio. Tu as eu l'intelligence d'exploiter aussi bien mes qualités que mes défauts pour que je puisse donner le meilleur de moi-même. Tu es un exemple à suivre Julie et, à mes yeux, tu fais office de mentor (tu commences à être assez âgée pour endosser ce rôle, oui le « petit con » n'est jamais bien loin !). Tous les moments partagés ensemble sont gravés dans ma mémoire, j'espères avoir été la seconde partie du duo que tu recherchais. Ma porte sera toujours ouverte pour partager un thé autour d'un jeu de société ou pour parler science (parce qu'au final je crois que c'est ce qu'on aime le plus). Enfin merci d'avoir entretenu le virus de la lecture que tu m'as transmis. Ainsi, je finirai par une citation de ton auteure préférée, Robin Hobb, qui fait tout son sens pour moi aujourd'hui : « Ce n'est pas le travail qui fait qu'on est fier ou pas, c'est la façon de le faire », alors j'espère que tu es fière de moi.

Je tiens aussi à remercier mes trois compagnons de route, sans qui la vie ne serait pas aussi douce. Batou, merci pour toutes les conversations que nous avons eues, pour tes inquiétudes constantes vis-à-vis de mon état mental et physique et aussi on ne va pas se mentir ... pour toutes ces corrections d'anglais ! David, merci d'être une personne avec un aussi grand cœur, tu es toujours bienveillant avec moi. Il est toujours très plaisant de venir manger chez toi, surtout quand il y a une côte de bœuf par personne. Hâte de faire la prochaine session de KAYAKOKAYAK organisée par messire mounier ! Et enfin, Nicolas, mon frère, ça va bientôt faire dix ans qu'on se connait et j'ai toujours pu compter sur toi, autant pour faire les 400 coups (et encore 400 me semble être un nombre assez faible face à la réalité) que pour traverser les moments les plus difficiles de nos vies respectives. Tu es le pilier de stabilité de ma vie, ne change jamais ça ! Merci beaucoup les gars, je vous dois beaucoup.

Cette section ne serait pas complète si je n'exprimai pas mon immense gratitude à ma famille. Papa, Maman, merci pour tous les sacrifices que vous avez consenti pour que je puisse étudier et aller aussi loin que je le voulais. Merci de votre soutien infaillible peu importe les circonstances, j'espère vous rendre fier. A ma sœur Anaïs et mon frère Arnaud, nous nous sommes toujours serrés les coudes lorsque les évènements de la vie nous le demandaient, je vous remercie pour tout ce que vous avez pu accomplir. Merci aussi à mes tantes, mon oncle et mes grands-parents pour leurs messages d'encouragements lorsque j'en avais le plus besoin.

Le meilleur pour la fin : à toi qui partages ma vie depuis maintenant quelques années, qui m'apporte un amour inconditionnel (après avoir mangé seulement) je te remercie du fond du cœur. Bien entendu, ceux qui le connaisse auront compris, je veux bien entendu parler de ... TABOU ! Le plus beau (illustration de sa magnificence en figure ci-dessous) et le plus gentil de tous les chats (à trois pattes) !



Enfin, merci à vous qui êtes entrain de lire ces lignes, je souhaite que mon travail puisse vous intéresser et surtout qu'il puisse vous servir.

Un immense MERCI à VOUS TOUS ! !

Sommaire

Introduction **1**

I État de l'art **5**

I.A Généralités sur les élastomères . . . 7
I.A.1 Description générale . . . 7
I.A.2 Réticulation des élastomères au peroxyde . . . 9
I.A.2.a Peroxydes organiques . . . 9
I.A.2.b Mécanismes réactionnels de la réticulation au peroxyde . . . 10
I.A.2.b.1 Initiation - Production de radicaux . . . 10
I.A.2.b.2 Propagation - Transfert radicalaire . . . 11
I.A.2.b.3 Terminaison - Recombinaison des macroradicaux . . . 12
I.A.2.c Réactions parasites . . . 12
I.A.2.d Utilisation de coagents . . . 12
I.A.3 Mise en œuvre des élastomères . . . 15
I.A.3.a Formulation . . . 15
I.A.3.b Mise en forme . . . 15
I.A.4 Liens entre structure et propriétés thermomécaniques . . . 16
I.A.4.a Importance de la densité de réticulation . . . 16
I.A.4.b Dépendance des propriétés mécaniques à la température . . . 17
I.A.4.c Propriétés mécaniques en traction uniaxiale . . . 18
I.A.5 Renforcement des élastomères . . . 20
I.A.6 Tenue thermique des élastomères . . . 21
I.A.6.a Mécanismes de dégradation thermique . . . 21
I.A.6.b Conséquences sur les propriétés thermomécaniques . . . 23
I.B Les fluoroélastomères . . . 25
I.B.1 Description . . . 25
I.B.2 Fluoroélastomères à base de VF_2 . . . 26
I.B.3 Réticulation des FKM au peroxyde . . . 27
I.B.3.a Ajout d'un CSM . . . 27
I.B.3.b Réticulation des FKM en présence de coagent . . . 28
I.B.4 Mise en forme des élastomères fluorés . . . 30
I.B.5 Tenue thermique des FKM . . . 30
I.C Amélioration des propriétés thermomécaniques du FKM . . . 33
I.C.1 Par l'ajout de nanocharges hybrides organique/inorganique . . . 34
I.C.1.a Présentation des POSS . . . 34
I.C.1.b Intégration des POSS dans un élastomère . . . 35
I.C.1.c Différents systèmes FKM/POSS . . . 37
I.C.2 Par l'ajout d'oxydes métalliques . . . 40
I.D Objectifs de la thèse . . . 41
Conclusions du chapitre . . . 41

II Techniques expérimentales et caractérisation des matériaux bruts 43
II.A Techniques expérimentales . . . 45
II.A.1 Caractérisation thermique . . . 45
II.A.1.a Calorimétrie différentielle à balayage . . . 45
II.A.1.b Analyse thermogravimétrique . . . 45
II.A.2 Caractérisation mécanique . . . 46
II.A.2.a Analyse mécanique dynamique . . . 46
II.A.2.b Traction uniaxiale . . . 46
II.A.2.c Analyse rhéométrique . . . 47
II.A.3 Caractérisation structurale . . . 48
II.A.3.a Mesure de gonflement à l'équilibre . . . 48
II.A.3.b Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier . . . 50
II.A.4 Techniques d'imagerie . . . 51
II.A.4.a Analyses de microscopie . . . 51
II.A.4.b Tomographie RX . . . 52
II.B Caractérisation des matériaux . . . 54
II.B.1 Matrice FKM . . . 54
II.B.1.a Présentation . . . 54
II.B.1.b Caractérisation du FKM . . . 54
II.B.2 Système de réticulation . . . 57
II.B.2.a Présentation . . . 57
II.B.2.b Caractérisation du système de réticulation . . . 57
II.B.3 Nanocharges fonctionnalisées : les POSS acrylates . . . 63
II.B.3.a Présentation . . . 63
II.B.3.b Caractérisation des nanocharges . . . 63
II.B.4 Fabrication des mélanges élastomères . . . 66
II.B.5 Vieillissements thermo-oxydatifs . . . 66
Conclusions du chapitre . . . 66

III Étude de la structure d'un FKM pour comprendre sa dégradation thermique 69
III.A Capacité du FKM à réticuler en présence de peroxyde . . . 71
III.B Contribution du TAIC dans le processus de réticulation du FKM . . . 74
III.B.1 Le coagent : acteur essentiel de la réticulation . . . 74
III.B.2 Mécanismes réactionnels mis en jeu . . . 76
III.B.3 Changements conformationnels observés lors de l'étape de réticulation . . . 78
III.B.4 Proposition d'une histoire réactionnelle . . . 79
III.C Structure du FKM et comportement mécanique après réticulation . . . 81
III.C.1 Évolution de la mobilité moléculaire du FKM avec l'ajout de TAIC . . . 81
III.C.2 Comportement mécanique du FKM en traction uniaxiale proche de la température ambiante . . . 84
III.C.3 Comportement mécanique du FKM en traction uniaxiale à hautes températures 85
III.C.4 Propriétés mécaniques aux faibles élongations . . . 86
III.C.5 Évolution de la densité de réticulation du FKM avec la quantité de TAIC . 89
III.D Évolution de la structure du FKM en présence de TAIC et de peroxyde au cours de la réticulation . . . 90
III.E Dégradation thermique du FKM en fonction du taux de TAIC . . . 92
Conclusions du chapitre . . . 93

IV Impact de l'incorporation de nanocharges fonctionnalisées de type POSS sur la structure et les propriétés thermomécaniques du FKM **95**
IV.A Possibilité d'une réticulation du FKM par le biais des POSS 98
IV.B Impact des POSS sur les processus de réticulation du FKM 100
IV.B.1 Hypothèses réactionnelles concernant les POSS-A (X=8) dans un milieu FKM/peroxyde/TAIC 100
IV.B.2 Liaisons mises en jeu lors de la réaction entre les POSS-A (X=8) 103
IV.B.3 Histoire réactionnelle en présence de POSS-A (X=8) 103
IV.C Structure du mélange FKM/POSS et comportement thermomécanique 105
IV.C.1 Impact des POSS sur la mobilité moléculaire du FKM 105
IV.C.2 Évolution de la densité de réticulation du FKM avec l'ajout de POSS . . . 108
IV.C.3 Morphologie des mélanges FKM/POSS 109
IV.C.4 Évolution de la structure du FKM au cours de la réticulation en présence de POSS-A (X=8) 110
IV.C.5 Comportement mécanique en traction uniaxiale des mélanges FKM/POSS proche de la température ambiante 112
IV.C.6 Comportement mécanique en traction uniaxiale à hautes températures . . . 113
IV.D Action des POSS sur la dégradation thermique du FKM 117
Conclusions du chapitre 118

V Vieillissement thermo-oxydatif du FKM (réticulé au peroxyde en présence de TAIC) et ses conséquences sur la réponse mécanique **121**
V.A Détermination des mécanismes de dégradation du FKM réticulé au peroxyde en présence de TAIC 124
V.A.1 Perte de masse au cours du vieillissement thermo-oxydatif 124
V.A.2 Dégradation thermique des échantillons après vieillissement 125
V.A.3 Changements conformationnels apportés par le vieillissement thermo-oxydatif 126
V.A.3.a Analyses FTIR du FKM-T2-P0 126
V.A.3.b Analyses des gaz de dégradation par un couplage ATG-FTIR . . . 128
V.A.3.c Analyses FTIR du FKM-T2-P5 132
V.A.4 Evolution de la densité de réticulation au cours du vieillissement 134
V.A.5 Impact du vieillissement thermo-oxydatif sur la mobilité moléculaire 137
V.A.6 Mécanismes mis en jeu lors du vieillissement thermo-oxydatif du FKM . . . 139
V.B Conséquences du vieillissement thermo-oxydatif sur les propriétés thermomécaniques 140
V.B.1 Comportement mécanique global en traction uniaxiale à 35°C 140
V.B.2 Comportement mécanique global à hautes températures 143
Conclusions du chapitre 143

Conclusions et perspectives **145**

Annexes **149**

Introduction

Safran, groupe international de haute technologie, opère dans les domaines de l'aéronautique (propulsion, équipements et intérieurs), du spatial et de la défense. Une partie de ses activités se concentre sur la conception et la commercialisation de moteurs pour l'aviation aussi bien civile que militaire. Ainsi, dans ce secteur, l'une des préoccupations majeures des constructeurs est de développer une motorisation toujours plus performante. Dans ce cadre, pour améliorer leurs rendements, les nouvelles générations de moteurs tendent à être plus compactes induisant une augmentation de la température de fonctionnement en limitant la convection forcée. Les conséquences d'un tel dimensionnement sont une élévation de la température au niveau des zones adjacentes aux moteurs et donc des conditions plus sévères pour les composants auxiliaires. L'amélioration des turboréacteurs nécessite alors le plus souvent le développement de matériaux pouvant résister à des contraintes toujours plus drastiques, que ce soient les matériaux constitutifs du moteur (aubes de turbine) ou ceux situés à leur voisinage.

La société Safran Electrical Components (filiale de Safran Electrical & Power) est spécialisée dans les composants électriques. Elle développe principalement des composants d'interconnexions électriques, des harnais pour trains d'atterrissage et des pièces pour le transfert de fluides. Ceux-ci sont soumis à des sollicitations thermo-chimio-mécaniques (exposition à des fluides) de plus en plus extrêmes. Les matériaux constitutifs des gaines de protection de faisceaux électriques installées près des moteurs, bien que de hautes performances, ne répondent pas aux futurs besoins. De fait, le nouveau cahier des charges de ces gaines requiert une tenue thermique jusqu'à 250°C pour une utilisation en continue dans un milieu oxydatif et supérieure à 300°C en pointe.

Dans ce contexte, de précédents travaux ont été initiés entre la société Zodiac Interconnect (nouvellement Safran Electrical Components), le laboratoire de mécanique Gabriel Lamé (LaMé) et le laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E) par l'intermédiaire de la thèse de Daphné Berthier [1]. Cette étude a permis dans un premier temps de sélectionner une matrice élastomère s'approchant des spécificités du cahier des charges en termes de propriétés thermomécaniques, en l'occurrence un fluoroélastomère de type FKM. En effet, de par la présence d'atomes de fluor sur les chaînes macromoléculaires, ces élastomères présentent des résistances thermique et chimique élevées. Celles-ci restent néanmoins inférieures aux propriétés des perfluoroélastomères (FFKM), mais le coût élevé de ces derniers conjugué à la difficulté de les mettre en œuvre rendent cette solution non économiquement viable. De plus, dans l'objectif d'outrepasser les limitations thermiques actuelles des FKM, la stratégie adoptée a été d'incorporer différents types de nanocharges. Pour ce faire, à la suite d'une recherche bibliographique, plusieurs formulations ont été développées à une échelle laboratoire (films minces) ajoutant à un système FKM/Peroxyde/TAIC des nanotubes de carbone (fonctionnalisés ou non) ou des silsesquioxanes oligomères polyédriques (POSS). Ces derniers sont des nano-objets hybrides constitués d'un cœur inorganique auquel sont reliés des ligands organiques possiblement fonctionnels. Après une campagne de caractérisation expérimentale, les POSS se sont avérés être les meilleurs candidats pour

améliorer la résistance thermique du FKM. Néanmoins, le rôle de ces nanocharges reste encore à définir et semble fortement dépendre du nombre et de la nature des ligands fonctionnels. Ainsi, il a été montré que le POSS acryloisobutyle, comparés aux POSS octaphényle ou trifluoropropyle, permet une meilleure stabilité thermique du FKM. Cette étude prospective a mis en évidence la compatibilité des fonctions acrylates avec le fluoroélastomère même si les interactions entre la matrice et les nanocharges restent encore incomprises. Toutefois, ces travaux ont permis de sélectionner une matrice élastomère, le système de réticulation approprié et les nanocharges susceptibles de répondre aux futurs besoins de la société.

Le présent travail s'inscrit dans la continuité de la problématique formulée par Safran, notamment en termes de tenue thermique et se base sur les résultats de la précédente étude. De ce fait, il a été choisi de travailler uniquement avec le POSS présentant des fonctions acrylates et d'augmenter sa fonctionnalité à huit groupements fonctionnels (contre un seul dans l'étude précédente). Cependant, pour aller plus loin dans le développement d'une nouvelle formulation, il est désormais nécessaire de comprendre l'architecture développée par le matériau lors de la phase de réticulation. La définition du rôle de chacun des ingrédients, plus spécifiquement en ce qui concerne la tenue thermique en pointe ou lors d'une exposition prolongée à haute température, est une étape indispensable afin de formuler au mieux le FKM selon l'application visée.

Pour répondre à cette problématique, le manuscrit se divise en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente un état de l'art axé sur les spécificités des fluoroélastomères par rapport aux élastomères plus conventionnels. Une attention particulière est portée sur leur organisation structurale ainsi que sur la réticulation au peroxyde supposée conduire à des propriétés thermomécaniques optimales. Par la suite, différents systèmes polymère/POSS sont présentés et les possibilités d'interactions sont détaillées. La dernière partie de ce chapitre bibliographique est consacrée à la tenue thermique et au vieillissement thermo-oxydatif des élastomères fluorés.

Dans un second temps, les méthodes utilisées permettant de faire le lien entre mécanismes de réticulation, structure et propriétés thermomécaniques sont détaillées. Il s'ensuit une présentation des différents constituants du mélange élastomère notamment en ce qui concerne leurs caractéristiques thermiques et structurales.

Le chapitre III se focalise sur l'architecture du réseau élastomère développée au cours de l'étape de réticulation en l'absence de nanocharges. Pour ce faire, les mécanismes de réticulation ont été étudiés par des approches thermiques et structurales en faisant varier la quantité d'agents réticulants. Par la suite, la tenue thermique de ces matériaux est caractérisée afin de déterminer le point faible thermique d'un FKM réticulé au peroxyde en présence d'un coagent : le TAIC.

En s'appuyant sur ces premières conclusions, le chapitre IV est consacré à l'étude de l'incorporation de POSS octafonctionnels au précédent système. Ainsi, selon la même approche que dans le chapitre III, c'est-à-dire en faisant varier le taux de nanocharges, les mécanismes de réticulation et plus particulièrement l'impact des POSS sur l'architecture du réseau élastomère sont étudiés. Les différentes caractérisations expérimentales ont permis de proposer un schéma réactionnel de la réticulation du FKM au peroxyde en présence de TAIC et de POSS. Dans un second temps, les propriétés thermomécaniques ainsi que la stabilité thermique de l'élastomère en fonction du taux

de POSS ont été caractérisées afin de déterminer la manière dont ces nanocharges permettent de repousser les limites thermiques intrinsèques au FKM.

Le cinquième chapitre se concentre sur l'évolution des propriétés mécaniques des différentes formulations lors d'une exposition prolongée à haute température. Afin de correspondre au mieux au cahier des charges rédigé par Safran, la température de vieillissement de 250°C a été choisie. Deux formulations (avec et sans nanocharges) ont été exposées à différents temps de vieillissement thermo-oxydatif. Le but est ici de suivre l'évolution structurale de ces matériaux pour mieux comprendre ce qui freine leur utilisation à hautes températures.

Enfin, la dernière partie synthétise les principaux résultats de ce travail et propose différentes perspectives dans l'optique de repousser encore plus loin la résistance thermique du FKM.

Chapitre I

État de l'art

I.A Généralités sur les élastomères

Ce chapitre bibliographique se focalise sur les relations élaboration-structure-propriétés mécaniques des élastomères et plus spécifiquement des fluoroélastomères de type FKM. Une part importante de ce chapitre est dédiée à la tenue thermomécanique de ces matériaux lors d'un vieillissement thermo-oxydatif ainsi qu'aux différentes solutions permettant de repousser leur limite d'utilisation. Dès lors, dans un premier temps, la structure des élastomères ainsi que leur réponse mécanique seront détaillées. Dans un second temps, les spécificités des polymères fluorocarbonés seront décrites notamment en ce qui concerne leur réticulation et les propriétés thermomécaniques qui en découlent.

I.A.1 Description générale

Les élastomères (aussi appelés caoutchoucs) sont l'une des trois grandes familles de polymères, avec les thermoplastiques et les thermodurcissables. Ils sont caractérisés par leur très grande élasticité non linéaire leur permettant de se déformer de plusieurs centaines de pourcents de manière réversible : ce comportement spécifique des élastomères à température ambiante est qualifié d'hyperélastique. De plus, ils sont quasi-incompressibles ayant un coefficient de Poisson ν proche de 0,5. De par ces propriétés, les élastomères sont le plus souvent utilisés dans les domaines de l'automobile, de l'aéronautique ou de l'aérospatial pour des applications relatives à l'étanchéité, l'amortissement ou encore l'isolation. Le comportement mécanique de ces matériaux est fortement dépendant de la vitesse de sollicitation et des conditions environnementales. De ce fait, les élastomères sont sensibles aux phénomènes de vieillissement thermique et/ou oxydant ou lorsqu'ils sont exposés à des environnements particuliers (exposition à des fluides).

Ces propriétés macroscopiques spécifiques sont la conséquence de la structure développée par l'élastomère à l'échelle de la macromolécule. La plupart des élastomères sont des polymères amorphes composés de chaînes linéaires (ou ramifiées) liées entre elles. Contrairement aux thermoplastiques, ces liaisons ne sont pas seulement des interactions physiques inter ou intramoléculaires, telles que des liaisons faibles (van der Waals, hydrogène ...) ou des enchevêtrements. En effet, les macromolécules sont aussi connectées chimiquement par des liaisons covalentes comme dans les thermodurs. Cependant, la différence avec ces derniers réside sur la quantité de liaisons fortes par unité de volume (aussi appelée densité de pontages ou densité de réticulation). Elle est dix à cent fois inférieure pour un élastomère comparé à un thermodur comme l'illustre la figure I.1.

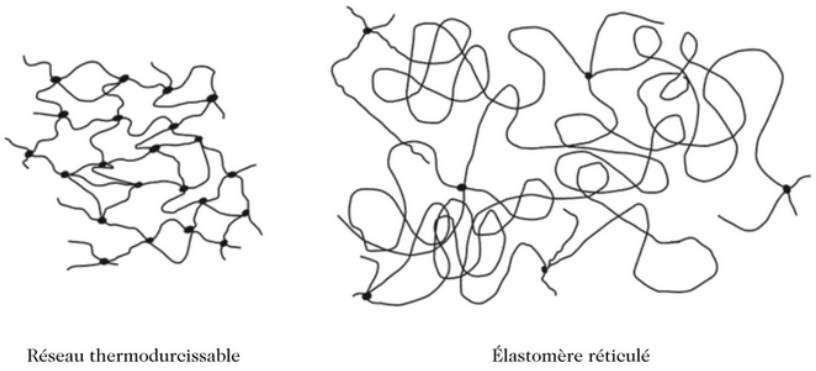


FIGURE I.1 – *Schématisation de la différence architecturale existant entre un thermodur et un élastomère réticulé [2]*

Ces liaisons chimiques sont formées lors de l'étape dite de réticulation (aussi nommée vulcanisation). Avant, les macromolécules ne sont reliées entre elles que par des liaisons physiques : l'élastomère est alors non-réticulé, on parle de caoutchouc cru. Après l'étape de réticulation, l'élastomère est réticulé, il est qualifié de cuit.

La réticulation permet de créer des ponts entre les chaînes macromoléculaires par la formation de liaisons covalentes. Ainsi, un élastomère peut être considéré comme un ensemble de chainons reliés entre eux par des nœuds de réticulation formés lors de l'étape de vulcanisation. Cette description correspond à ce qu'on appelle un réseau idéal. Dans la réalité, d'un point de vue mécanique, les élastomères comportent un certain nombre de "défauts" comme les enchevêtrements entre chaînes macromoléculaires, les boucles ou les extrémités de chaîne pendante (Figure I.2). Tous ces éléments sont considérés comme des parties inactives, c'est-à-dire ne participant pas à l'élasticité du matériau.

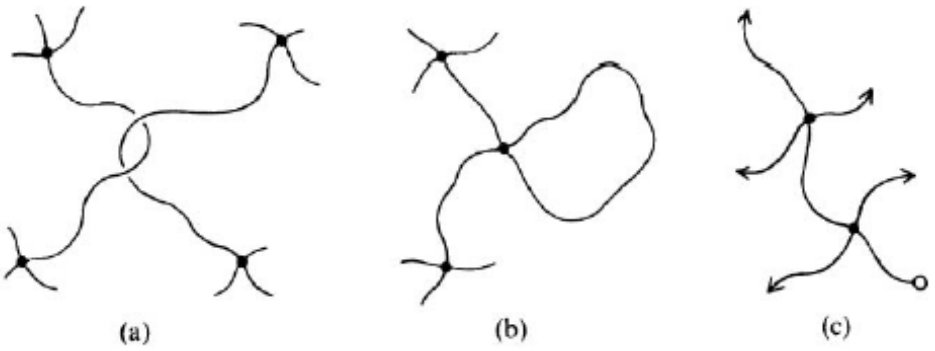


FIGURE I.2 – *Schématisation d'un réseau non idéal : (a) Enchevêtrement (b) Boucle (c) Extrémité de chaîne pendante [3]*

De ce fait, par la formation des pontages chimiques entre les macromolécules, le processus de réticulation permet d'obtenir une stabilité dimensionnelle des élastomères. Pour cela, un système de réticulation est ajouté à l'élastomère qui, le plus souvent sous l'action de la chaleur, réagit pour former ces noeuds de réticulation. *In fine*, la structure et la qualité du réseau réticulé seront dépendantes de plusieurs facteurs :

— la matrice élastomère

— le type de réticulation

— les conditions de réticulation (temps, température, pression...)

Selon le type d'élastomère, plusieurs systèmes de réticulation sont possibles. Les plus couramment utilisés sont les réticulations à base de soufre ou de peroxyde [4]. Cette dernière permet de réticuler aussi bien les caoutchoucs saturés (absence de doubles liaisons) qu'insaturés (présence de doubles liaisons) alors que la réticulation au soufre n'est applicable qu'aux systèmes insaturés. Les principales caractéristiques d'une réticulation au peroxyde sont listées dans la littérature [4]. Il est notamment relevé une meilleure tenue thermique comparativement aux systèmes soufrés du fait d'une énergie de dissociation des liaisons $C-C$ plus élevée que pour les liaisons $C-S$ et $S-S$ (tableau I.1). Au vu de la problématique de l'étude, nécessitant de repousser les limites thermiques d'un fluoroélastomère qui est un système saturé, seule la réticulation au peroxyde sera détaillée dans la suite du manuscrit.

Nature des liaisons	Énergie (kJ/mol)
$C-S_x-C$	252
$C-S_2-C$	268
$C-S-C$	285
$C-C$	352

TABLEAU I.1 – *Énergie de dissociation des différentes liaisons pouvant être obtenues par une réticulation au soufre ou au peroxyde [4]*

I.A.2 Réticulation des élastomères au peroxyde

I.A.2.a Peroxydes organiques

Les peroxydes organiques sont des molécules contenant au moins deux atomes d'oxygène liés par une liaison covalente et contenant des groupements chimiques organiques annexes. La formule semi-développée utilisée pour désigner un peroxyde est $R_1-O-O-R_2$, où R_1 et R_2 représentent les groupements chimiques organiques annexes à la liaison $O-O$. La stabilité de cette liaison est dépendante de ces groupements, c'est pourquoi les peroxydes liés à un carbone primaire ou secondaire sont généralement moins stables que ceux liés à un carbone tertiaire (figure I.3).

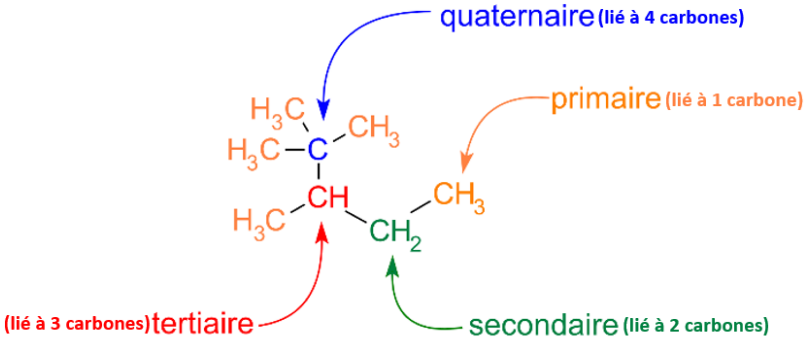


FIGURE I.3 – *Illustration de la différence entre des carbones primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire*

L'énergie de la liaison $O-O$ étant faible (≈ 150kJ/mol), sa rupture homolytique (rupture d'une liaison covalente en deux fragments ; chacun retenant l'un des deux électrons du doublet d'électrons liants, pour former deux radicaux) est déclenchée par la température pour former des radicaux oxygénés, selon l'équation suivante :

$$R_1-O-O-R_2 \xrightarrow{\Delta} R_1-O^{\bullet}+R_2-O^{\bullet}$$

La caractéristique principale des peroxydes utilisés pour la réticulation est leur taux de décomposition, généralement exprimé par un temps de demi-vie ($t_{1/2}$) c'est-à-dire le temps nécessaire pour décomposer la moitié de la quantité initiale de peroxyde à une température donnée. Théoriquement, la dépendance de $t_{1/2}$ à la température peut être décrite par une loi d'Arrhenius [5] :

$$k_d = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{I.1}$$

$$t_{1/2} = \frac{ln(2)}{k_d} \tag{I.2}$$

où k_d est la constante de décomposition, A le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation de la décomposition du peroxyde, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

La stabilité d'un peroxyde est souvent exprimée en termes de températures égales à des demi-vies d'une seconde, une heure et dix heures. Ces informations permettent d'appréhender au mieux le stockage du peroxyde et de connaitre la température à laquelle la réticulation pourra être initiée.

I.A.2.b Mécanismes réactionnels de la réticulation au peroxyde

La réticulation au peroxyde d'un élastomère se décompose en trois étapes principales :

— Production de radicaux par décomposition thermique des peroxydes.

— Transfert des radicaux sur les macromolécules selon deux mécanismes possibles : abstraction d'hydrogène et/ou addition sur une double liaison.

— Formation d'une liaison covalente par recombinaison de macroradicaux.

I.A.2.b.1 Initiation - Production de radicaux

Dans un premier temps, les molécules de peroxyde subissent une rupture homolytique déclenchée par la température pour former des radicaux primaires ($R - O^{\bullet}$). Par β-scission (figure I.4), les premiers radicaux formés peuvent initier la formation de radicaux secondaires. Ces derniers sont généralement de taille inférieure, leur permettant d'atteindre plus aisément le centre réactif de l'élastomère et de réagir plus facilement.

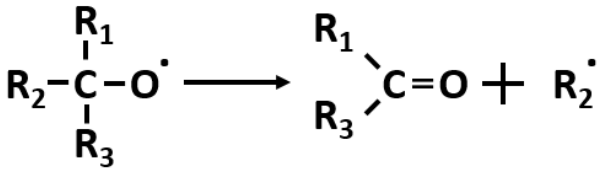


FIGURE I.4 – *Mécanisme de β-scission*

La structure chimique des radicaux les plus communément obtenus lors de la décomposition thermique des peroxydes est donnée en tableau I.2.

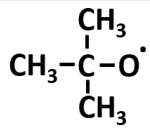
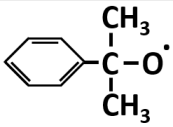
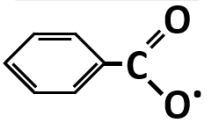
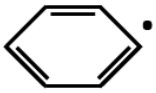
Radical cumyloxy	Radical tert-butoxy	Radical acyloxy	Radical phényl	Radical méthyl
				

TABLEAU I.2 – *Exemples de structure chimique de radicaux obtenus lors de la décomposition thermique des peroxydes*

L'étape de décomposition suit une cinétique de réaction du premier ordre, c'est-à-dire que la vitesse de dissociation des peroxydes est directement liée à sa concentration à chaque instant.

I.A.2.b.2 Propagation - Transfert radicalaire

Généralement, les radicaux provenant des peroxydes peuvent réagir selon deux mécanismes différents, dépendant de la nature des élastomères :

Mécanisme d'abstraction d'hydrogène

Lors de la décomposition des peroxydes, les radicaux produits peuvent réagir avec l'hydrogène présent dans leur environnement. Dans le mécanisme d'abstraction d'hydrogène, le radical arrache l'atome d'hydrogène d'un atome voisin, selon le mécanisme en figure I.5.

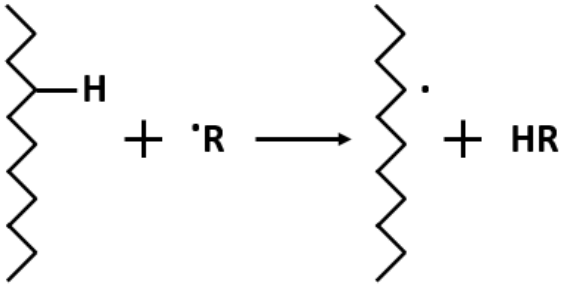


FIGURE I.5 – *Mécanisme d'abstraction d'hydrogène*

Il est à noter que ce mécanisme ne se produit que si le radical formé est de plus basse énergie que le radical initial. En d'autres termes, une liaison de plus haute énergie ne peut pas être formée par mécanisme radicalaire [6]. Par conséquent, la réactivité des radicaux par abstraction d'hydrogène est dépendante de l'énergie des liaisons $R-H$ du milieu environnant.

Mécanisme d'addition sur les doubles liaisons des macromolécules insaturées

Le second mécanisme par lequel des radicaux peuvent se former sur l'élastomère est l'addition sur une insaturation comme présenté en figure I.6. Le radical se lie à un carbone impliqué dans une double liaison, il en résulte une liaison covalente entre ce carbone et le fragment initialement radicalaire. Le radical est ainsi transféré à l'autre carbone de la double liaison. Pour que ce mécanisme se produise, il est donc nécessaire que l'élastomère présente des doubles liaisons (NR, SBR, EPDM ...). Dans le cas où ces dernières se situent en fin de chaîne ou sur des groupements latéraux, elles seront moins encombrées stériquement et réagiront prioritairement, comparativement à une position en milieu de chaîne.

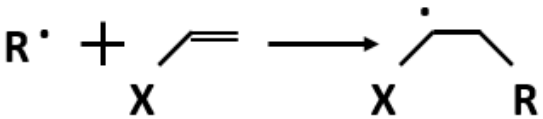


FIGURE I.6 – *Mécanisme d'addition sur une double liaison*

Concernant les caoutchoucs complètement saturés (EPM, HNBR, FKM ...), seul le mécanisme d'abstraction d'hydrogène est possible.

I.A.2.b.3 Terminaison - Recombinaison des macroradicaux

Enfin, la réticulation est obtenue par recombinaison des macroradicaux, selon le mécanisme développé en figure I.7. Lorsque les macroradicaux se recombinent, une liaison covalente est obtenue. Pour un élastomère organique il s'agit d'une liaison C – C.

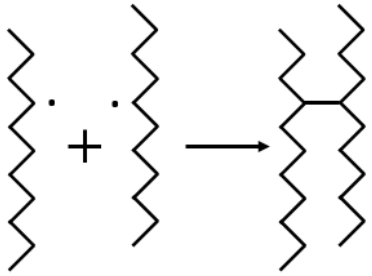


FIGURE I.7 – *Recombinaison de deux macroradicaux pour former un pontage chimique*

I.A.2.c Réactions parasites

L'efficacité de la réticulation au peroxyde peut être plutôt faible à cause de réactions secondaires (ou parasites) [7]. En effet, ces dernières entrent en compétition avec le processus de réticulation et consomment, pour la plupart, des radicaux qui ne seront plus disponibles pour la formation de pontages chimiques. Les mécanismes mis en jeu lors de ces réactions parasites sont détaillés dans le tableau I.3.

I.A.2.d Utilisation de coagents

Les coagents sont capables d'améliorer le rendement de la réaction de réticulation, tout d'abord en évitant certaines réactions parasites comme la scission de la chaîne principale ou la disproportionation. Ce sont des molécules organiques présentant une forte réactivité avec les radicaux libres de par leurs groupements fonctionnels, une molécule type est présentée en figure I.8. Aussi, la raison principale de l'amélioration de la réticulation est la formation de ponts coagent entre les macromolécules, comme l'illustre la figure I.9. Ces ponts coagent permettent de surcroît d'augmenter la densité de réticulation de l'élastomère réticulé.

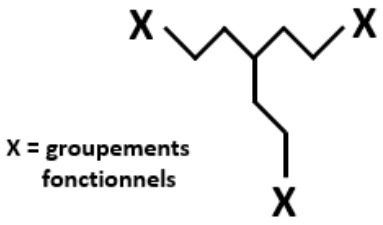


FIGURE I.8 – *Représentation idéale d'un coagent*

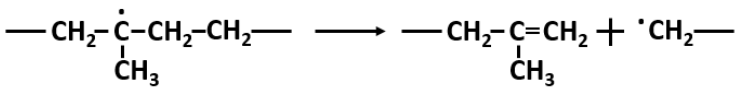
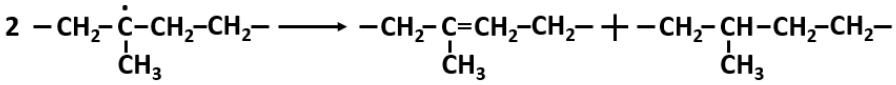
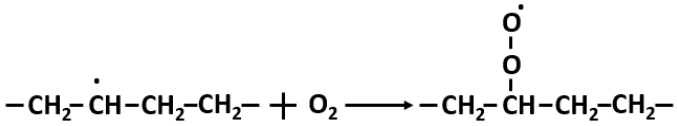
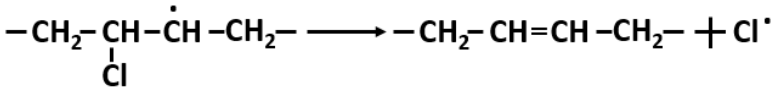
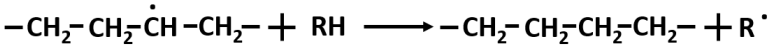
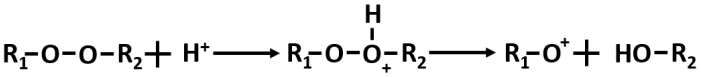
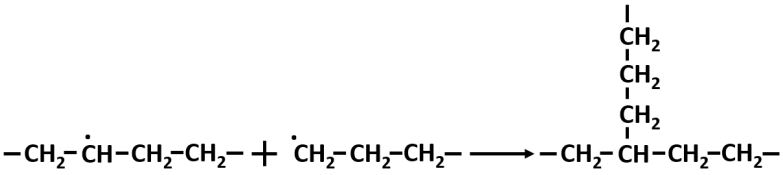
Scission de la chaîne principale 
Disproportionation 
Oxygénation 
Déshalogénation 
Transfert radicalaire 
Décomposition du peroxyde catalysé par un acide 
Branchement d'élastomère 

TABLEAU I.3 – *Détail des différentes réactions parasites pouvant survenir lors d'une réaction de réticulation au peroxyde*

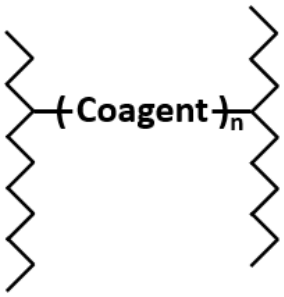


FIGURE I.9 – *Structure d'un pont coagent complétant la réticulation*

Le type de fonctionnalisation permet au coagent de réagir de différentes manières avec le milieu environnant. En effet, la présence de fonctions vinyliques enclenchera aussi bien des mécanismes d'abstraction d'hydrogène que d'addition sur les doubles liaisons. Ainsi, les coagents sont classés en deux groupes en fonction de leur contribution à la réticulation. Dès lors, si le coagent est apte à augmenter à la fois la densité et la cinétique de réticulation il sera classé dans le groupe I tandis que s'il augmente uniquement la densité de réticulation il sera répertorié dans le groupe II. Il existe ainsi deux possibilités d'interactions avec la matrice : la formation d'un réseau de molécules de coagent homopolymérisées et/ou le greffage des molécules sur les macromolécules [8].

La figure I.10 présente le réseau idéalisé d'un élastomère réticulé au peroxyde en présence de coagents. Sur celui-ci, il apparait :

— **En A :** la résultante d'une recombinaison directe entre deux macroradicaux.

— **En B :** un pontage composé de quelques coagents.

— **En C :** un pontage composé d'un réseau de coagents.

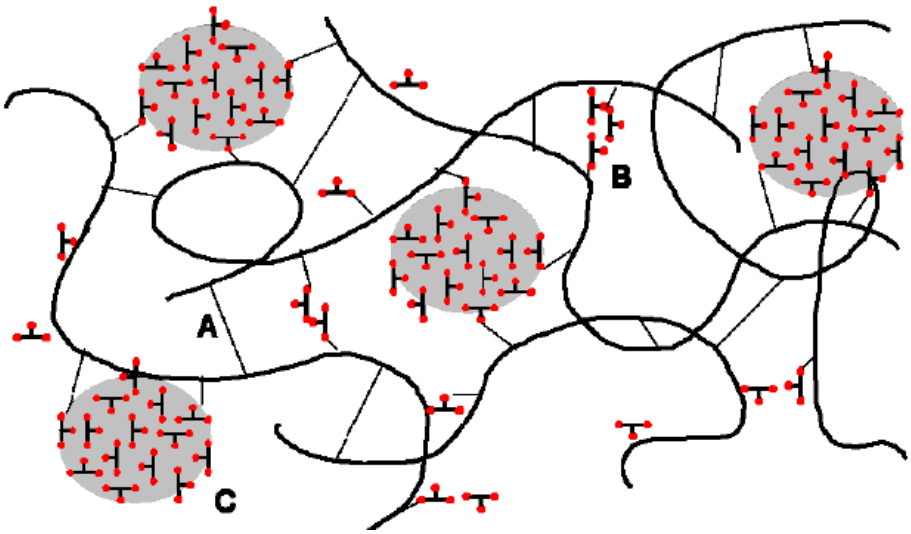


FIGURE I.10 – *Schéma d'un réseau élastomère réticulé au peroxyde en présence de coagents [9]*

Chacune de ces trois configurations mènent à la réticulation de l'élastomère, il est cependant complexe de définir à l'échelle de la structure lequel de ces mécanismes est prépondérant.

I.A.3 Mise en œuvre des élastomères

I.A.3.a Formulation

En plus de mélanger l'élastomère à un système de réticulation pour former les pontages chimiques, divers ingrédients sont ajoutés dans le but d'adapter les propriétés du matériau pour répondre au cahier des charges [10]. Les raisons de ces ajouts peuvent être diverses : augmentation des propriétés mécaniques, diminution des coûts financiers, apport d'une propriété supplémentaire, facilitation de la mise en œuvre. Ainsi, dans une démarche de formulation, l'élastomère et son système de réticulation sont choisis pour répondre au mieux à l'application visée. Dans un second temps, les charges renforçantes, telles que le noir de carbone et la silice, peuvent être ajoutées pour adapter les propriétés mécaniques. Enfin, différents additifs peuvent être incorporés pour des applications spécifiques. De ce fait, les possibilités de formulation sont infinies et peuvent aboutir à des mélanges contenant des dizaines de composants. Un exemple de formulation complexe est donnée dans le tableau I.4.

Catégories	**Composants**	**Quantité [phr]**
Elastomère	EPDM	100
Charges renforçantes	Noir de carbone (N550)	0 ; 40 ; 80
Plastifiants	Oxyde de calcium	4
	Oxyde de zinc	5
	Stéarine	1
	PEG	2
Système de vulcanisation	Soufre	1,2
	Mercaptobenzothiazole (MBT 75%)	1
	Mercaptobenzothiazole disulfide (MBTS 75%)	0,8
	N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide (CBS 75%)	1,2
	Zinc dialkyl dithiophosphate (ZDTP 70%)	1,5

Tableau I.4 – *Exemple de formulation d'un EPDM (quantités données en phr : parts per hundred rubber) [11]*

Dans cette étude, des formulations simples seront utilisées afin de comprendre au mieux le rôle de chaque ingrédient. Un travail supplémentaire de formulation sera donc à effectuer pour adapter les mélanges proposés à une application industrielle spécifique, notamment sur l'ajout de charges renforçantes.

I.A.3.b Mise en forme

Pour mettre en œuvre un élastomère, plusieurs étapes sont nécessaires. Tout d'abord, les divers ingrédients présents dans la formulation sont intégrés à l'élastomère vierge. Cette opération, nommée mélangeage est généralement réalisée sur mélangeurs ouverts (ou à cylindres), qui se composent de deux cylindres contrarotatifs ayant un écartement réglable, ou sur mélangeurs internes, formés de deux pales rotatives situées dans une chambre ou dans une cuve.

A partir de ce mélange, l'élastomère est mis en forme. Pour ce faire, différentes techniques comme le moulage, le calandrage ou l'extrusion peuvent être utilisées. Les opérations de moulage ont pour objectif d'obtenir la forme voulue par l'action de la température et de la pression, afin de réticuler l'élastomère. Il existe trois méthodes de moulage :

— *Le moulage par compression* : la matière est placée en excès dans une empreinte.

— *Le moulage par transfert* : la matière est placée dans une cavité externe à l'empreinte et est poussée lors de la fermeture du moule.

— *Le moulage par injection* : la matière est envoyée dans le moule fermé par le biais d'une extrudeuse annexe.

L'extrusion est une autre méthode de mise en œuvre des élastomères permettant l'obtention de profilés de grandes longueurs. L'élastomère est chargé dans l'extrudeuse grâce à une trémie, il est alors cisaillé par le biais d'une vis sans fin située dans un fourreau chauffant et passe ensuite au travers d'une filière de la forme du profilé choisi. En sortie d'extrudeuse, l'élastomère n'est pas réticulé, il s'ensuit une étape de réticulation pouvant être réalisée de différentes manières à l'aide de micro-ondes ou d'une élévation de température. Cette étape peut aussi être effectuée en autoclave sous pression.

Le plus souvent, peu importe la méthode d'obtention, une dernière étape de post-vulcanisation permet de fixer les propriétés finales de l'élastomère.

Dans ces travaux, les matériaux étudiés ont été obtenus en moulage par compression afin d'obtenir des plaques. Le protocole de mise en œuvre sera décrit au chapitre II.

I.A.4 Liens entre structure et propriétés thermomécaniques

Les différents ingrédients de la formulation ainsi que les paramètres de mise en œuvre vont conditionner les propriétés mécaniques macroscopiques du matériau en agissant sur la structure. De fait, les propriétés macroscopiques des élastomères sont en relation directe avec leur structure.

I.A.4.a Importance de la densité de réticulation

Les propriétés macroscopiques des élastomères réticulés sont largement pilotées par la densité de réticulation, comme illustré dans la figure I.11. La quantité de pontages formés dépend des paramètres de réticulation : système de réticulation, temps, température, pression ...

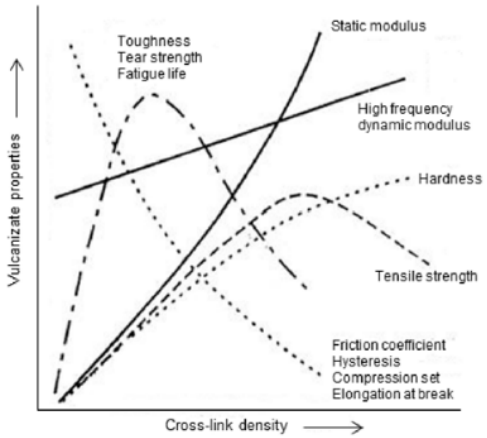


FIGURE I.11 – *Illustration de la dépendance des propriétés mécaniques d'un élastomère à la densité de réticulation [4]*

Il existe plusieurs techniques expérimentales [4, 12] permettant de calculer une densité de réticulation ou *a minima* d'évaluer son évolution. La plupart d'entre elles se basent sur une déformation

du réseau lors d'une sollicitation extérieure, permettant l'orientation des chaînes macromoléculaires. Dans ces travaux, plusieurs de ces techniques seront utilisées, telles que des mesures de gonflement à l'équilibre, des méthodes mécaniques (DMA et traction uniaxiale) et rhéologiques (MDR). Celles-ci seront développées plus en détail dans le chapitre II. D'autres techniques basées sur la détermination d'un facteur d'orientation des chaînes macromoléculaires, notamment par RMN [13, 14] ou par traction uniaxiale *in-situ* sous RX (WAXS) [13, 15], peuvent aussi être employées.

I.A.4.b Dépendance des propriétés mécaniques à la température

En plus de la densité de réticulation et comme pour tous les polymères, les propriétés des élastomères sont fortement dépendantes de la température de sollicitation. Ainsi, il apparait quatre domaines de température différents :

— *L'état vitreux* à basse température. La mobilité des chaînes est réduite rendant le matériau fragile et cassant ce qui se traduit par un module d'Young élevé de l'ordre du GPa.

— *Le domaine de transition vitreuse* T_g, où les propriétés mécaniques mesurées sont fortement dépendantes de la vitesse de sollicitation et de la moindre variation de température. Dans cette zone le module chute de plusieurs décades.

— *L'état caoutchoutique* dans lequel le module est de l'ordre du MPa et dépend du taux de réticulation. Plus le nombre de pontages est élevé plus le module E est grand. Ce plateau se termine à la décomposition thermique de l'élastomère.

— *Le domaine de glissement des molécules* qui raccourcit le plateau caoutchoutique et conduit à une nouvelle chute du module. Dans un élastomère, ce phénomène n'existe que lorsque le taux de réticulation est très faible ou nul. Dans ce cas, les molécules se désenchevêtrent et glissent les unes par rapport aux autres de façon irréversible entrainant une perte de propriétés.

A titre d'exemple, l'évolution du module d'Young d'un élastomère en fonction de la température est donnée en figure I.12. Généralement, les élastomères sont utilisés au-delà de leur température de transition vitreuse de telle sorte que : $T_{utilisation} > T_g + 30K$.

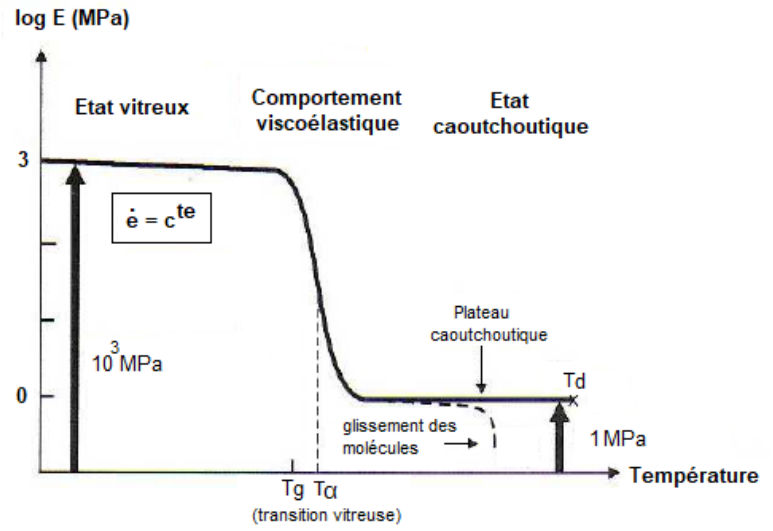


FIGURE I.12 – *Évolution du module d'Young d'un élastomère en fonction de la température [16]*

Le domaine de transition vitreuse est lui aussi impacté par la densité de réticulation. De fait, les nœuds de réticulation modifient la structure de l'élastomère et diminuent la mobilité des macromolécules. Ainsi, la gamme de température permettant de passer de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est fonction de la masse molaire entre points de réticulation. Elle prend la forme suivante :

$$T_g\ (M_R) = T_g\ (M_{R\infty}) + \frac{K_R}{M_R} \tag{I.3}$$

où $T_g\ (M_R)$ et $T_g\ (M_{R\infty})$ désignent respectivement les températures de transition vitreuse d'un réseau de masse molaire entre deux points de réticulation M_R et celle d'un réseau de masse molaire entre points de réticulation infinie (c'est-à-dire non réticulé). K_R est une constante dont la valeur dépend de la structure chimique du réseau considéré. Sa valeur est moindre dans le cas des systèmes peu réticulés. Ceci explique la faible dépendance de $T_g\ (M_R)$ dans les réseaux présentant une faible densité de réticulation. Ce phénomène est illustré avec un polyisoprène réticulé au soufre dans la figure I.13.

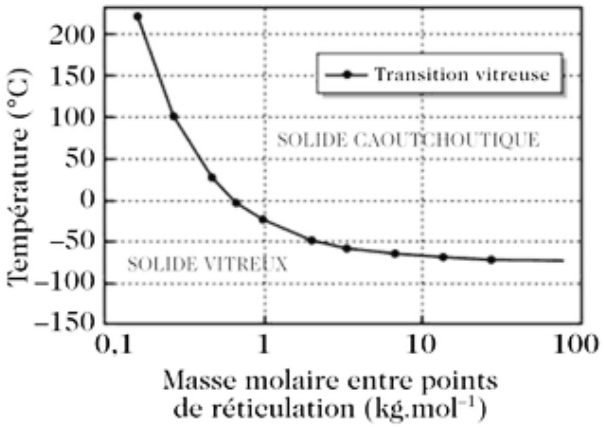


FIGURE I.13 – *Diagramme d'état d'un polyisoprène réticulé au soufre, de masse molaire entre points de réticulation variable [2]*

I.A.4.c Propriétés mécaniques en traction uniaxiale

La figure I.14 montre le comportement mécanique d'un élastomère sollicité en traction uniaxiale dans sa zone caoutchoutique. La courbe présente généralement plusieurs domaines séparés par des points d'inflexion :

1. La première pente, jusqu'à environ 50% de déformation, est due à l'orientation des chaînes dans la direction de traction.
2. La deuxième, plus faible (où $\varepsilon \in [50\%; 300\%]$), traduit le dépliement des chaînes ce qui nécessite des efforts assez faibles.
3. La dernière pente ($\varepsilon > 300\%$) correspond au raidissement de la réponse mécanique pour des extensions proches de l'extensibilité maximale des chaînes, ce qui induit des efforts importants.

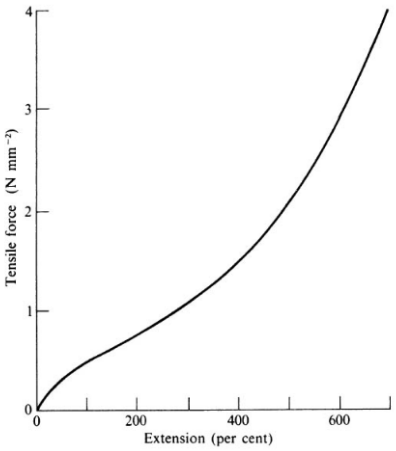


FIGURE I.14 – *Courbe classique de traction uniaxiale d'un élastomère [3]*

La grande capacité de déformation réversible et non linéaire que possèdent les élastomères provient de l'élasticité entropique des chaînes macromoléculaires, appelée couramment élasticité caoutchoutique. Ce comportement hyperélastique a été modélisé de différentes manières, que ce soient par des approches phénoménologiques (Mooney-Rivlin, Ogden ...) ou issues de la micromécanique en considérant la déformation du réseau macromoléculaire (Gaussien, affine, fantôme ...). La figure I.15 résume l'ensemble des modèles hyperélastiques ayant été développés.

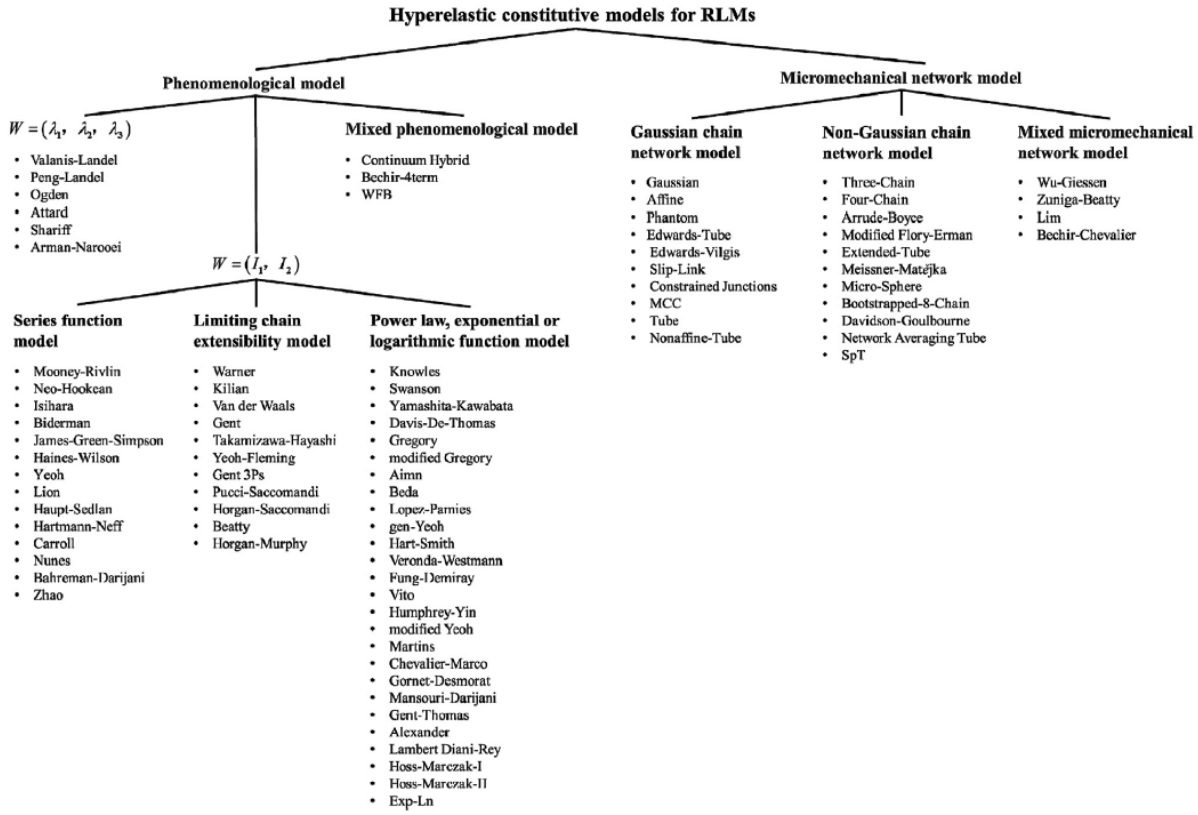


FIGURE I.15 – *Ensemble des modèles hyperélastiques ayant été développés [17]*

Dans ce travail, les modèles de Mooney-Rivlin, affine et fantôme seront utilisés.

I.A.5 Renforcement des élastomères

Dans l'industrie, les élastomères sont fréquemment renforcés par des charges comme le noir de carbone ou la silice, celles-ci permettent d'adapter les propriétés mécaniques pour une application visée. Les noirs de carbone ont deux caractéristiques principales : les tailles des particules élémentaires et de la structure de l'agrégat. Ainsi, plus la taille des particules est faible et plus l'effet renforçant sera important. La silice quant à elle, améliore la résistance au déchirement des élastomères. Un exemple illustrant l'effet renforçant de ces deux types de charges sur les propriétés obtenues en traction à rupture est donné en figure I.16.

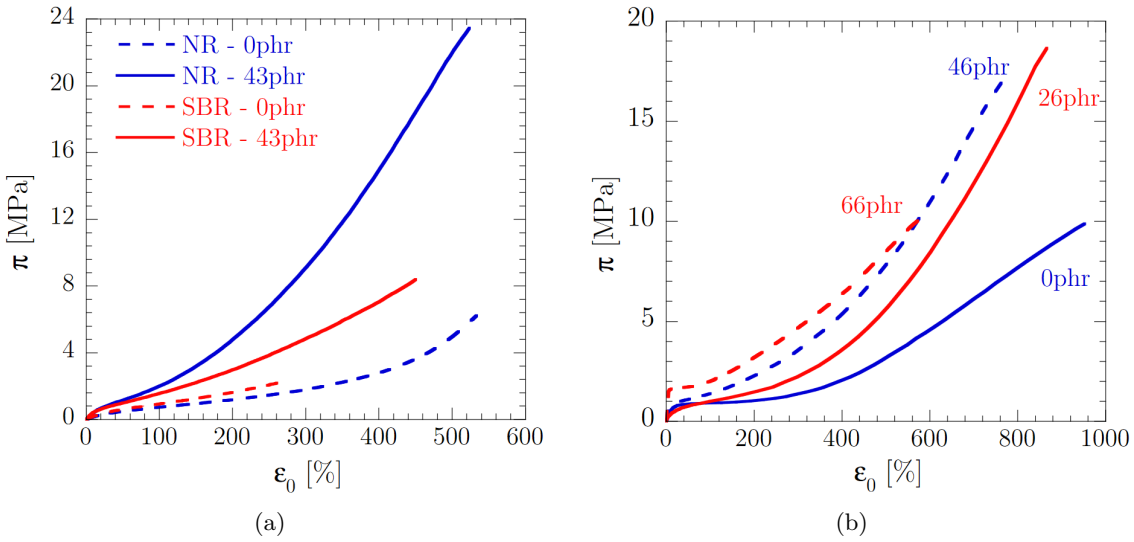


FIGURE I.16 – *Influence du taux de charges sur la réponse en traction uniaxiale de différents matériaux : (a) effet du noir de carbone (NR et SBR) et (b) effet de la silice (CR) [18]*

Outre le renforcement des propriétés mécaniques, la présence de charges peut aussi entrainer des effets particuliers, tels que l'effet Mullins sous chargement cyclique [19] et l'effet Payne mis en évidence lors d'un essai de DMA [20]. Ces phénomènes ne seront pas explorés dans la suite de ce manuscrit.

Effet du renfort aux faibles déformations

Aux faibles déformations, l'ajout de charges a pour effet d'augmenter le module de l'élastomère, ceci pouvant s'expliquer par des considérations géométriques. L'élastomère chargé, supposé incompressible, est assimilable à une suspension diluée de particules colloïdales indéformables. Le module d'Young E du matériau renforcé est alors donné par la relation d'Einstein-Smallwood [21] :

$$E = E_0(1 + 2,5\Phi) \tag{I.4}$$

où E_0 est le module d'Young de la matrice sans charges et Φ la fraction volumique de charges. Guth et Gold [22] ont étendu cette relation comme suit :

$$E = E_0(1 + 2,5\Phi + 14,1\Phi^2) \tag{I.5}$$

D'autres auteurs [23, 24, 25] ont cherché à améliorer la prise en compte de l'effet renforçant des charges. Parmi eux, on peut citer :

— **le modèle d'Eilers** qui intègre un paramètre Φ_{max}, considéré comme la fraction volumique maximale de charge ajoutable à la solution. Il est calculé empiriquement et ajouté à l'équation d'Einstein afin d'obtenir :

$$E = E_0 \left(1 + \frac{1,25\Phi}{1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}}\right)^2 \tag{I.6}$$

— **le modèle de Brinkman** qui découle du modèle d'Einstein, il considère l'ajout d'une molécule sphérique dans une solution diluée contenant déjà n de ces molécules :

$$E = E_0(1 - \Phi)^{-\frac{5}{2}} \tag{I.7}$$

— **le modèle de Kerner simplifié** qui est adapté à des particules de forme sphérique, prenant en compte les interactions possibles entre la matrice et les charges. L'hypothèse est faite que le module de cisaillement de la charge est infiniment plus grand que celui de la matrice.

$$E = E_0 \frac{(2 + 3\Phi)}{2(1 - \Phi)} \tag{I.8}$$

Dans la suite de ce travail, plusieurs de ces modèles seront utilisés lors de la caractérisation mécanique des matériaux.

I.A.6 Tenue thermique des élastomères

Comme nous l'avons vu précédemment, les élastomères sont fortement sensibles aux conditions environnementales et sont sujets au phénomène de vieillissement qui est néfaste pour le matériau. Celui-ci résulte de sollicitations pouvant être mécanique, physique, chimique et/ou thermique qui vont modifier les propriétés de l'élastomère sur le long terme notamment leurs propriétés mécaniques. Dans ce manuscrit, seuls les vieillissements thermiques seront étudiés.

Les vieillissements thermiques sont provoqués par l'exposition à une température élevée. Au cours de ce vieillissement, la structure chimique des polymères subit une lente et irréversible évolution. Elle peut provenir d'une addition de mécanismes évoluant avec la température comme des réactions chimiques telles que l'oxydation s'il y a présence d'oxygène dans le milieu.

Les vieillissements thermiques étudiés ici résultent d'un phénomène chimique d'oxydation thermique dans l'air des macromolécules qui a pour effet de rompre une partie des liaisons fortes des chaînes modifiant leur configuration et leur longueur. Ces ruptures de chaînes sont responsables de la chute des propriétés mécaniques du polymère par vieillissement thermique. En effet, un polymère doit sa résistance mécanique à la transmission des efforts sur de longues distances, ce qui ne peut se faire qu'avec des molécules de masses molaires élevées reliées entre elles par des nœuds de réticulation ou encore des enchevêtrements. La coupure de ces macromolécules affaiblit (et peut même détruire) le polymère.

I.A.6.a Mécanismes de dégradation thermique

La dégradation thermique est un phénomène modifiant structurellement l'élastomère. Elle peut se faire en présence d'oxygène ou non, on parle alors respectivement de thermoxydation ou de thermolyse. Ces mécanismes se déroulent en trois étapes principales :

— **L'amorçage** qui conduit à la production de radicaux.

— **La propagation** qui se produit lorsque les radicaux réagissent avec l'oxygène ambiant pour former des hydroperoxydes.

— **La terminaison** qui se caractérise par la recombinaison des radicaux en produits non réactifs.

Amorçage

Lors d'une sollicitation thermique, les liaisons entre deux espèces chimiques vont rompre plus ou moins facilement en fonction de leur énergie de dissociation. Cette rupture est homolytique et peut provenir des liaisons C – H ou C – C entrainant la production de radicaux. Cette première étape correspond à l'amorçage de la dégradation et s'écrit comme suit :

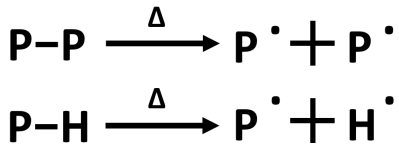


FIGURE I.17 – *Initiation de la dégradation thermique d'un polymère par rupture homolytique des liaisons* C – C *et/ou* C – H

Les radicaux obtenus sont très réactifs et vont généralement se lier avec les espèces chimiques environnantes telles que l'oxygène.

Propagation

Les radicaux précédents réagissent avec les molécules de dioxygène présentes dans le système pour former des radicaux alcoxyles suivant la réaction :



FIGURE I.18 – *Réaction entre un macroradical et le dioxygène*

Les produits de ce dernier mécanisme peuvent réagir avec les hydrogènes des macromolécules pour donner un hydroperoxyde (POOH) :

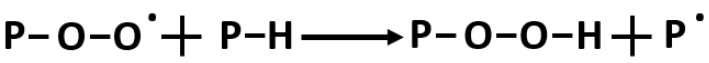


FIGURE I.19 – *Formation d'hydroperoxyde*

Les radiaux P$^\bullet$ peuvent ainsi réagir avec l'oxygène présent dans le système, formant une réaction en chaîne. Les hydroperoxydes, de par la faible énergie de dissociation de la liaison O – O, se décomposent selon deux réactions possibles : les décompositions unimoléculaire et bimoléculaire (figure I.20). La prédominance de l'une par rapport à l'autre dépend de la vitesse de formation des radicaux ainsi que de la concentration en hydroperoxyde. Dès lors, la température agissant sur ces deux paramètres, il a été montré qu'en dessous de 150°C la décomposition prédominante est bimoléculaire et au dessus unimoléculaire [26].

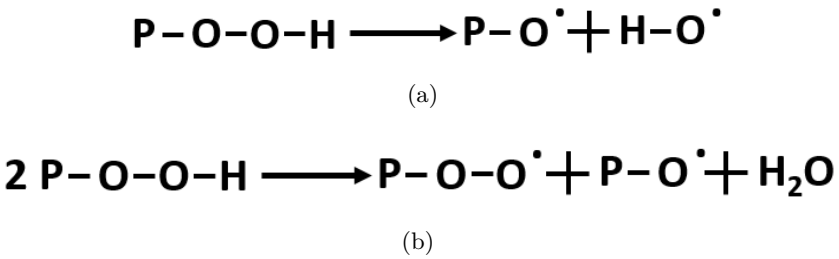


FIGURE I.20 – *Décomposition des hydroperoxydes selon un mécanisme (a) unimoléculaire et (b) bimoléculaire*

Terminaison

L'interruption de ces réactions en chaîne survient lorsque les radicaux se recombinent entre eux pour former des produits inactifs (non radicalaires). Il existe trois possibilités de recombinaison, listées ci-dessous :

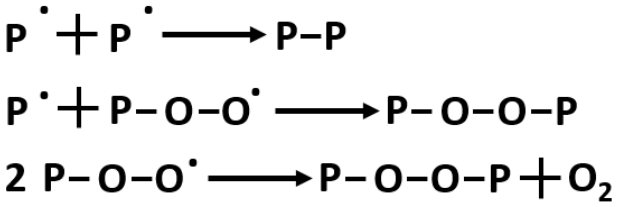


FIGURE I.21 – *Réactions de terminaison de la dégradation thermique des polymères en présence de dioxygène*

I.A.6.b Conséquences sur les propriétés thermomécaniques

La dégradation des élastomères lors d'un vieillissement thermo-oxydatif peut avoir plusieurs conséquences sur les propriétés mécaniques qui, à l'échelle de la structure, peuvent résulter de deux phénomènes principaux :

— La **scission de chaîne :** peut entrainer une diminution de la taille des macromolécules (dans ce cas la scission se produit entre les noeuds de réticulation), soit une dévulcanisation si la scission se fait sur les ponts de réticulation (par exemple coupure de ponts sulfures). La différences entre ces deux phénomènes est illustrée en figure I.22.

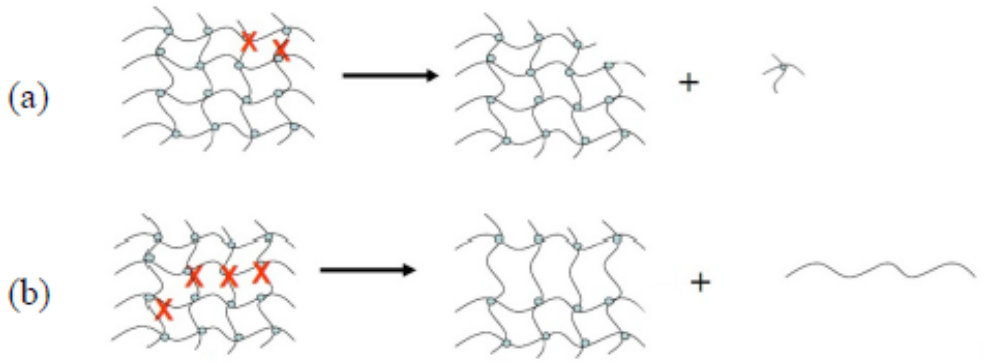


FIGURE I.22 – *Représentation schématique de la scission de chaîne : (a) entre les nœuds de réticulation et (b) sur les nœuds de réticulation [27]*

La figure I.23 illustre l'évolution du comportement mécanique en traction uniaxiale d'un polyuréthane élastomère après plusieurs temps de vieillissement. Les mécanismes de scission de chaînes entrainent une diminution continue du module d'élasticité et de la contrainte à rupture. Dans le même temps, une augmentation de l'allongement à rupture est observée aux faibles temps de vieillissement, suivie d'une diminution brutale. Cette transition de comportement est attribuée à l'existence d'une concentration critique de chaînes élastiquement actives : avec le vieillissement, la densité de réticulation diminue et devient trop faible pour garantir une bonne tenue mécanique [28].

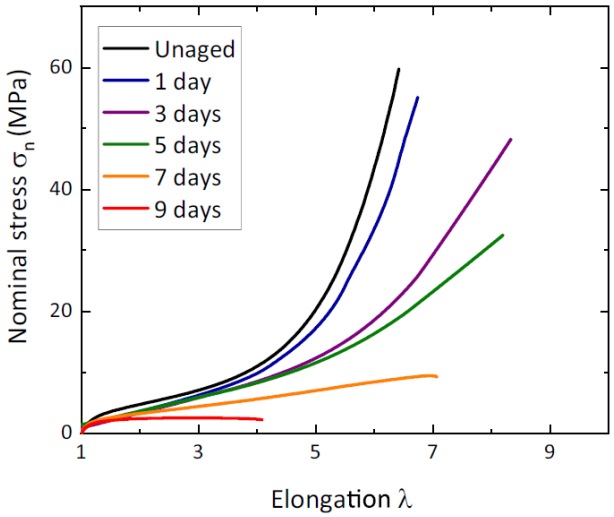


FIGURE I.23 – *Évolution du comportement mécanique en traction uniaxiale d'un polyuréthane élastomère après plusieurs temps de vieillissement [28]*

— **La sur-réticulation** : Pour certains élastomères, le vieillissement thermo-oxydatif entraine la formation de pontages supplémentaires entre les macromolécules augmentant ainsi la densité de réticulation. Les mécanismes menant à une sur-réticulation sont documentés dans la thèse de N. Meghiref [29] pour le cas des HNBR. Les conséquences d'une sur-réticulation sur le comportement mécanique en traction uniaxiale sont illustrées dans la figure I.24 pour un polychloroprène. Celui-ci présente une augmentation significative du module d'Young et une diminution considérable des propriétés à rupture avec le temps de vieillissement [30].

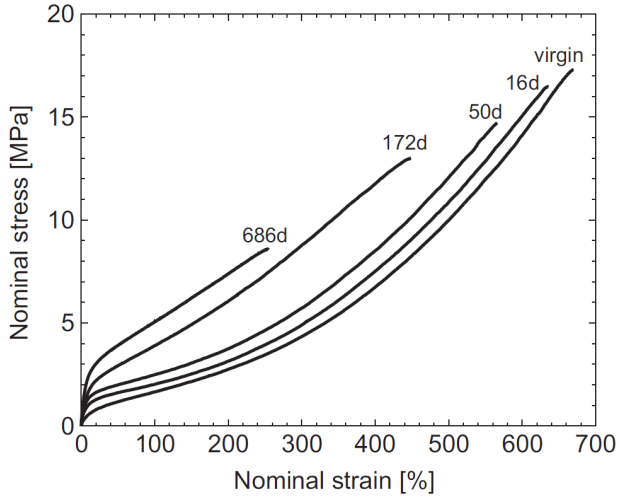


FIGURE I.24 – *Évolution du comportement mécanique en traction uniaxiale d'un polychloroprène après plusieurs temps de vieillissement à 60°C en présence d'eau de mer [30]*

I.B Les fluoroélastomères

Avec l'objectif d'une utilisation à haute température d'un matériau pouvant être exposé à différents fluides, le choix de la gomme s'est porté sur un fluoroélastomère de type FKM (aussi appelé fluorocarbone). La suite de ce chapitre se concentre donc sur leurs spécificités que ce soit en termes de structure, de mise en forme ou de propriétés thermomécaniques.

I.B.1 Description

Les fluoroélastomères sont des élastomères portant des atomes de fluor sur leurs macromolécules. Ces atomes leur confèrent une bonne tenue thermique et une inertie chimique. En effet, ces propriétés sont en partie expliquées par la forte énergie de dissociation des liaisons $C-F$ comparée à celle des liaisons $C-C$ ou $C-H$ (tableau I.5) présentes dans la plupart des polymères.

Nature des liaisons	Énergie (kJ/mol)
$C-H$	338 à 439
$C-C$	352
$C-F$	485

TABLEAU I.5 – *Énergies de dissociation des liaisons* $C-C$, $C-H$ *et* $C-F$ *[31] [32]*

Les fluoroélastomères peuvent être classés en trois grandes familles selon les monomères qui les constituent :

— Les **fluoroélastomères contenant des hétéroatomes** (atomes autres que fluor, carbone et hydrogène). Ce sont des élastomères dont les macromolécules et/ou les groupements fonctionnels contiennent des atomes d'azote, d'oxygène ou de silicium... Les fluoroélastomères inorganiques, tels que les fluorosilicones (FVMQ) [33] font partie de cette famille. Un exemple est donné en figure I.25.

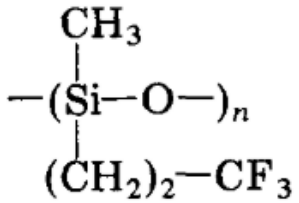
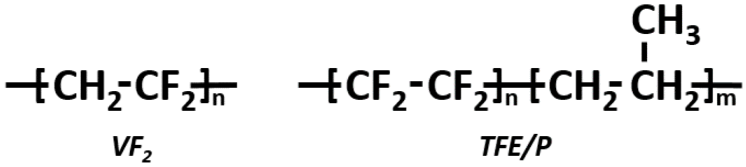


FIGURE I.25 – *Exemple d'un fluorosilicone [33]*

— Les **fluoroélastomères partiellement fluorés, ou FKM, ou fluorocarbones** sont des élastomères dont la chaîne carbonée présente à la fois des atomes d'hydrogène et de fluor. L'unité répétitive est le plus souvent constituée de plusieurs monomères (copolymère, terpolymère ...). Les principaux représentants de cette famille sont les FKM à base de fluorure de vinylidène (VF_2) ou de tétrafluoroéthylène-propylène (TFE/P), présentés en figure I.26.



(a) (b)

FIGURE I.26 – *Structure chimique (a) du vinylidène VF_2 et (b) du tétrafluoroéthylène-propylène TFE/P*

— Les **perfluoroélastomères, ou FFKM,** sont des élastomères dont les atomes de carbone sont liés quasi exclusivement à des atomes de fluor. De ce fait, ce sont les élastomères qui présentent la meilleure tenue thermique. Cependant, ils sont souvent vendus sous forme de produits finis et mis en forme seulement par un nombre limité de spécialistes.

I.B.2 Fluoroélastomères à base de VF_2

Dans la suite de ce manuscrit, les FKM à base VF_2 seront décrits et plus particulièrement les terpolymères VF_2/HFP/TFE. La structure chimique de l'hexafluoropropylène (HFP) est donnée en figure I.27.

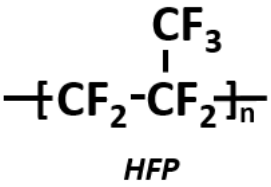


FIGURE I.27 – *Structure chimique de l'hexafluoropropylène HFP*

Copolymère VF_2/HFP

Les copolymères VF_2/HFP peuvent avoir une très grande variété de structures en fonction de la quantité de HFP. Un matériau de type élastomère est obtenu pour un pourcentage molaire de HFP supérieur à 19-20%, le taux idéal étant de 20 à 21% afin de disposer d'un élastomère amorphe avec une transition vitreuse basse [34].

Terpolymère VF_2/HFP/TFE

De même que pour les copolymères VF_2/HFP, les terpolymères VF_2/HFP/TFE ont des propriétés allant du thermoplastique à l'élastomère selon la proportion de chacun des monomères. Cette dépendance est illustrée dans le diagramme ternaire présenté en figure I.28. Logothetis [35] a montré que pour obtenir les propriétés d'un élastomère, les proportions suivantes sont nécessaires :

— VF_2 entre 20 et 70 %

— HFP entre 20 et 60 %

— TFE entre 0 et 40 %

D'un point de vue structural, dans le but de s'assurer d'avoir un polymère amorphe et prévenir toute cristallisation, il est nécessaire qu'une unité HFP soit placée à un intervalle de deux à quatre monomères.

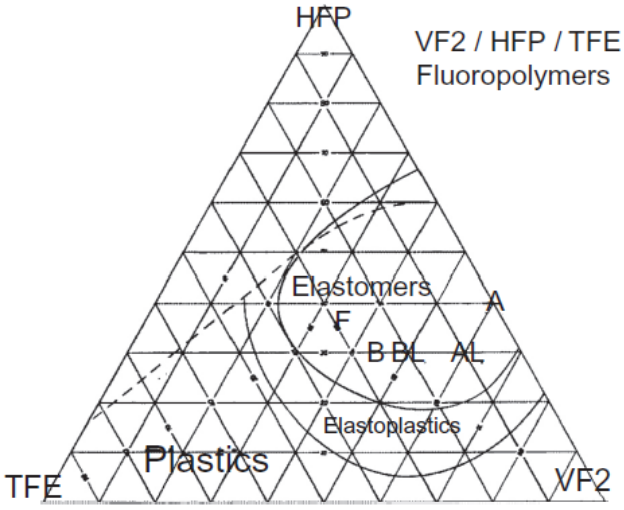


FIGURE I.28 – *Diagramme ternaire du polymère VF2/HFP/TFE [36]*

La proportion de chacun des monomères influence aussi le domaine de transition vitreuse. Le tableau I.6 illustre l'évolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la proportion de VF_2.

% VF_2	% Fluor	T_g (°C)
60	66	-21
50	68	-18
45	69	-13
36	70	-8

TABLEAU I.6 – *Évolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage de VF_2 sur les macromolécules*

Étant saturés, les terpolymères VF_2/HFP/TFE ne peuvent pas être réticulés au soufre. Néanmoins, d'autres systèmes de réticulation peuvent être utilisés : diamine, bisphénol et peroxyde. Ce dernier permet d'obtenir de meilleures tenue thermique et inertie chimique. Ainsi, dans la suite du manuscrit seront développées les spécificités de la réticulation du FKM avec du peroxyde.

I.B.3 Réticulation des FKM au peroxyde

I.B.3.a Ajout d'un CSM

Du fait de la faible disponibilité des liaisons $C-H$ en raison de l'encombrement stérique des fluors, les mécanismes d'abstraction d'hydrogène (figure I.5) décrits précédemment sont difficiles. Afin de faciliter la réticulation de ces fluoroélastomères, un monomère, nommé CSM pour *Cure Site Monomer*, est ajouté aux macromolécules lors de la polymérisation. Ce monomère apporte un point d'ancrage pour la réticulation de par la présence d'une liaison $C-Br$ ou $C-I$. Une réaction dite d'abstraction d'halogène, décrite dans la figure I.29, est alors possible. Généralement, les CSM contenant du brome suivent une distribution aléatoire le long des macromolécules, tandis que ceux avec de l'iode sont situés seulement en bout de chaînes [37].

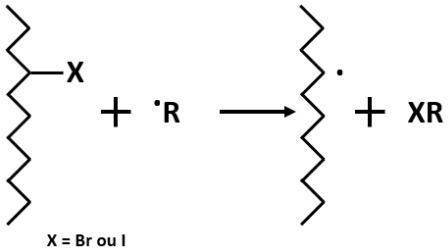


FIGURE I.29 – *Mécanisme d'abstraction d'halogène*

En se basant sur plusieurs brevets, Ameduri et al. [32] ont listé une partie des différents monomères utilisés comme CSM, ceux-ci sont présentés dans la tableau I.7.

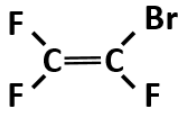
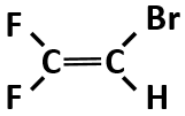
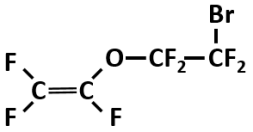
Bromotrifluoroéthylène	1-bromo-2,2-difluoroéthylène	Perfluoro(2-bromoéthylvinyléther)
		

TABLEAU I.7 – *Structures chimiques des CSM [32]*

I.B.3.b Réticulation des FKM en présence de coagent

Lors de la réticulation, le coagent a pour rôle de favoriser la réaction de réticulation. Parmi plusieurs coagents, le TAIC (IsoCyanurate de TriAllyle) semble être le plus efficace pour réticuler le FKM [38]. Ameduri et al. [32] proposent un mécanisme de réticulation des fluoroélastomères en présence de TAIC illustré dans la figure I.30. Lors de la première étape, il y a rupture homolytique des liaisons caractéristiques du peroxyde (O – O) pour former des radicaux primaires 1, qui par recombinaison conduisent à la formation de radicaux secondaires 2.

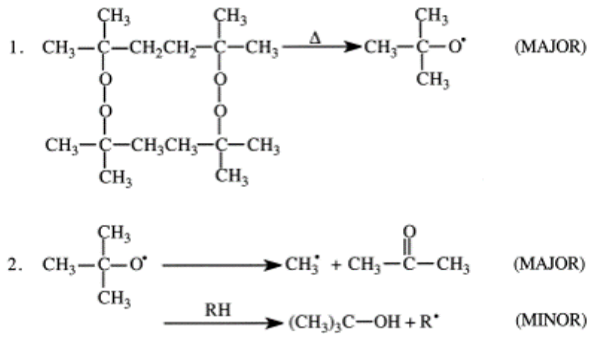


FIGURE I.30 – *Mécanismes de réticulation d'un fluoroélastomère avec peroxyde et TAIC [32] - Étapes 1 et 2*

Ensuite, ces radicaux secondaires réagissent 3 :

— majoritairement avec le TAIC selon un mécanisme d'addition sur doubles liaisons formant un TAIC radicalaire.

— minoritairement sur le FKM par un mécanisme d'abstraction d'halogène pour former un macroradical.

Le TAIC radicalaire engendre des macroradicaux, par captation du brome de la macromolécule 4.

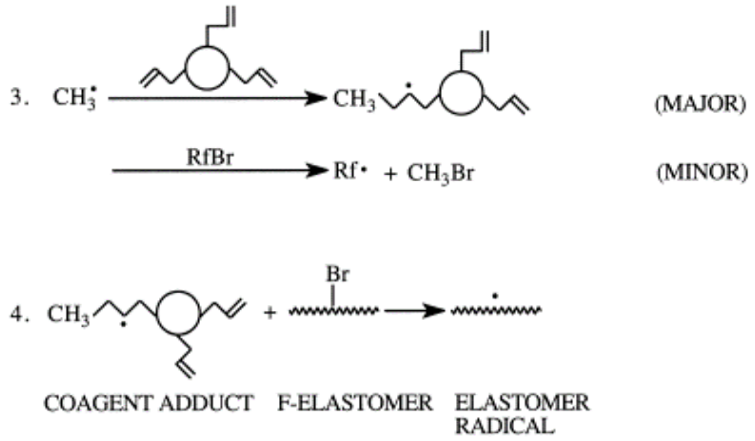


FIGURE I.31 – *Mécanismes de réticulation d'un fluoroélastomère avec peroxyde et TAIC [32] - Étapes 3 et 4*

Ainsi, les macroradicaux réagissent avec le TAIC par addition sur la double liaison, donnant lieu à une structure FKM-TAIC radicalaire [5]. Celle-ci transfère son radical à une nouvelle macromolécule [6].

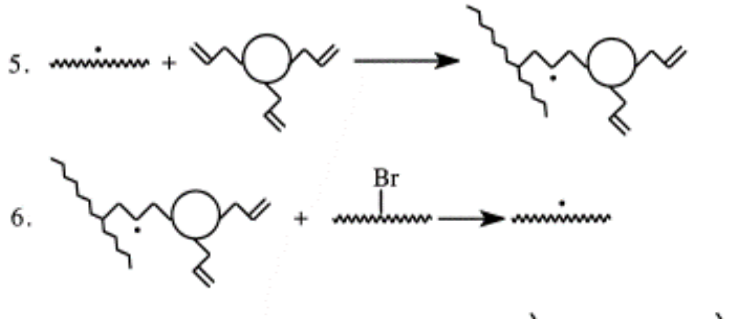


FIGURE I.32 – *Mécanismes de réticulation d'un fluoroélastomère avec peroxyde et TAIC [32] - Étapes 5 et 6*

En conclusion, les auteurs proposent un bilan où le TAIC réagit avec trois macroradicaux pour former un réseau réticulé [7].

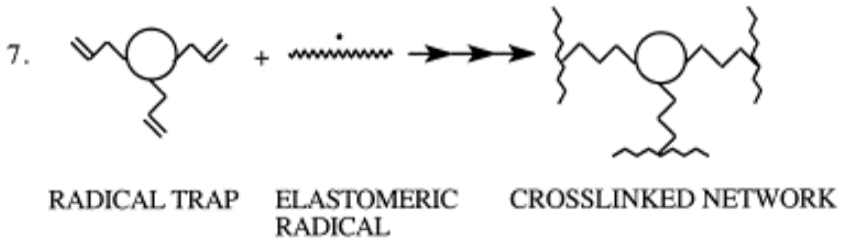


FIGURE I.33 – *Mécanismes de réticulation d'un fluoroélastomère avec peroxyde et TAIC [32] - Étape 7*

Cette proposition de mécanismes se base en partie sur les travaux d'Apotheker [39]. Ce dernier a montré, par spectroscopie de Résonance de Spin Électronique (RSE) et par analyses des produits volatils dégagés lors de la réticulation, que les radicaux méthyles (secondaires) arrachent les bromes présents sur le 2-bromoperfluorobutane selon le mécanisme présenté en figure I.34.

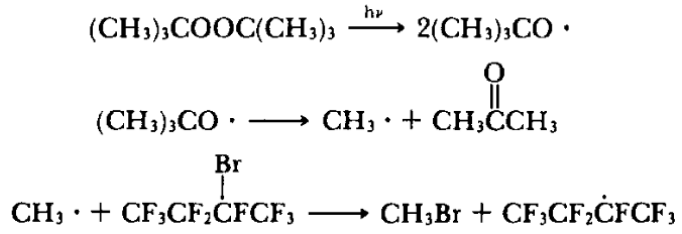


FIGURE I.34 – *Réactions entre des radicaux méthyle et le 2-bromofluorobutane [39]*

Il est à noter que le mécanisme proposé ne prend pas en compte une potentielle recombinaison des macroradicaux entre eux (figure I.7), formant un pontage direct (C−C) entre deux macromolécules. De plus, il n'est pas fait état d'une possible réaction entre les TAIC qui peuvent former un réseau coagent comme défini pour les élastomères non fluorés (figure I.10). Ainsi, ces deux possibilités seront explorées dans ce manuscrit, afin de déterminer le caractère essentiel du coagent pour obtenir la réticulation du FKM et définir si l'architecture du réseau FKM/TAIC est semblable à celle développée par un élastomère non fluoré (réticulé au peroxyde en présence de coagent).

I.B.4 Mise en forme des élastomères fluorés

De par leur densité et leur polarité élevées, les fluoroélastomères sont très visqueux. De plus, l'ajout de charges dans le mélange augmente encore la viscosité. Ainsi, il est nécessaire d'adapter les processus de mise en œuvre. Cependant, après une optimisation des paramètres, tous les moyens classiquement utilisés pour la mise en forme d'élastomères peuvent être exploités.

Indépendamment du système de réticulation, de meilleures propriétés finales sont obtenues par un procédé en deux étapes. Tout d'abord, le moulage par thermocompression permet de réticuler l'élastomère. Généralement, la mise en forme est faite entre 150 et 180°C en appliquant une pression comprise entre 10 et 30MPa. La seconde étape, nommée post-réticulation (ou post-vulcanisation), est réalisée le plus souvent dans une étuve à pression atmosphérique, à plus haute température que la réticulation pendant plusieurs heures [39]. La post-réticulation permet de stabiliser les propriétés du matériau en évacuant les divers produits de réticulation. Cependant, les mécanismes mis en jeu ne sont pas encore clairement définis [32].

Il est également possible d'extruder les fluoroélastomères. Le caoutchouc ne doit pas réticuler lors de l'extrusion, c'est pourquoi il est important de maintenir une température inférieure à la température de réticulation de l'élastomère tout le long du fourreau. De plus, pour faciliter l'extrusion en minimisant les frottements, des "processings aids" peuvent être ajoutés à la formule, le plus souvent de la cire de carnauba. La réticulation des profilés ainsi obtenus après extrusion est réalisée à l'aide d'autoclaves à air ou à vapeur saturée.

I.B.5 Tenue thermique des FKM

De par leur nature, les fluorocarbones possèdent de bonnes résistances chimique et à la température. En ATG, cela se traduit par une perte de masse à haute température, comme illustré dans l'exemple en figure I.35 pour un FKM dont la réaction de réticulation est initiée par une dose de radiation, en présence d'un coagent [40]. Cette dégradation débute à une température proche de 400°C.

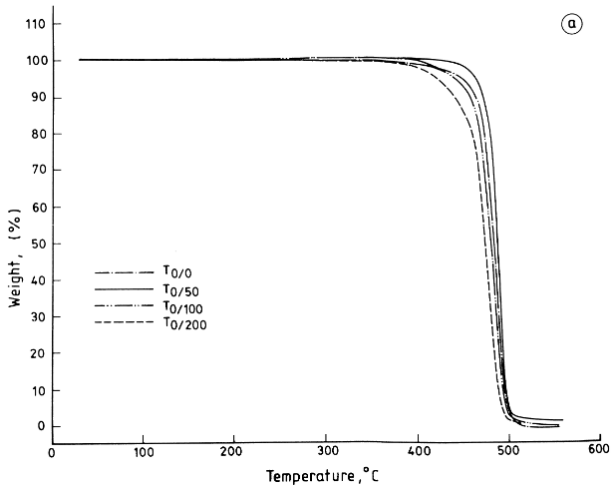


FIGURE I.35 – *Thermogrammes ATG sous azote d'un FKM réticulé à l'aide de différents niveaux de radiation [40]*

Certains auteurs définissent une température maximale d'utilisation à laquelle le matériau peut être utilisé en continu. Cette température est fixée à 200°C [41], bien en dessous de la température de dégradation observée en ATG.

Néanmoins, comme tous les polymères, leurs propriétés évoluent au cours d'une exposition prolongée à la chaleur que ce soit en présence ou non d'oxygène. La dégradation des polymères fluorés contenant fluor et hydrogène, comme les fluoroélastomères à base VF_2, est complexe. Celle-ci peut se faire selon deux mécanismes compétitifs : la scission de la chaîne principale (K_c) et la décomposition des groupes latéraux hydrogénés et fluorés (K_f) en fluorure d'hydrogène (HF), ce dernier est appelé déhydrofluorination. La figure I.36 présente ces deux voies de dégradation pour un terpolymère VF_2/HFP/TFE.

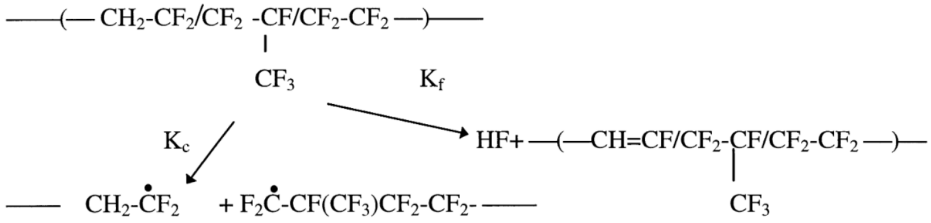


FIGURE I.36 – *Décomposition d'un terpolymère VF_2/HFP/TFE selon deux mécanismes : K_c et K_f [40]*

Liu et al. [42] ont étudié la dégradation thermique, au dessus de 300°C, d'un fluoroélastomère TFE/P réticulé au peroxyde en présence de TAIC comme coagent. La structure du réseau réticulé est présentée en figure I.37.

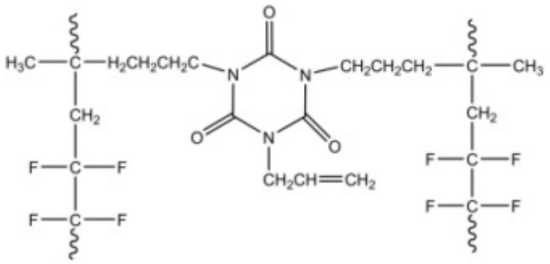


FIGURE I.37 – *Structure du TFE/P réticulé au peroxyde en présence de TAIC [42]*

A l'aide d'essais de gonflement à l'équilibre et de spectroscopie XPS, les auteurs ont suivi l'état de dégradation du polymère au cours de vieillissement à différentes températures. Le TFE/P a montré des comportements différents en fonction de la présence ou non d'oxygène dans l'atmosphère lors du vieillissement. En effet, en absence d'oxygène la partie propylène non adjacente aux zones fluorées se dégrade par scission de chaînes selon le mécanisme présenté en figure I.38.

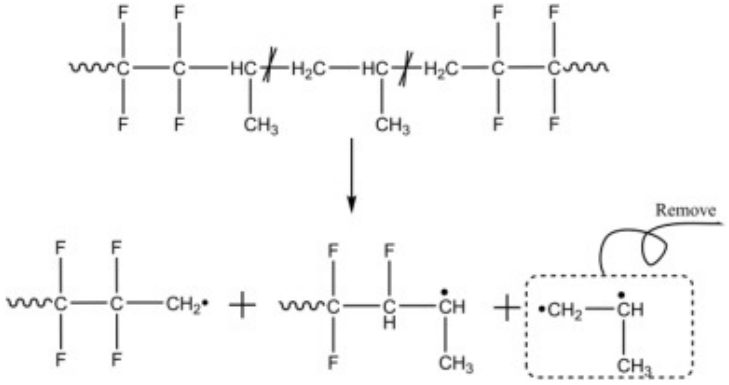


FIGURE I.38 – *Mécanisme de dégradation thermique du TFE/P en l'absence d'oxygène [42]*

Les mécanismes thermo-oxydatifs sont plus complexes. En effet, deux phénomènes semblent être concomitants (figure I.39) : un clivage oxydatif (scission de chaîne) et une déhydrofluorination de la chaîne principale.

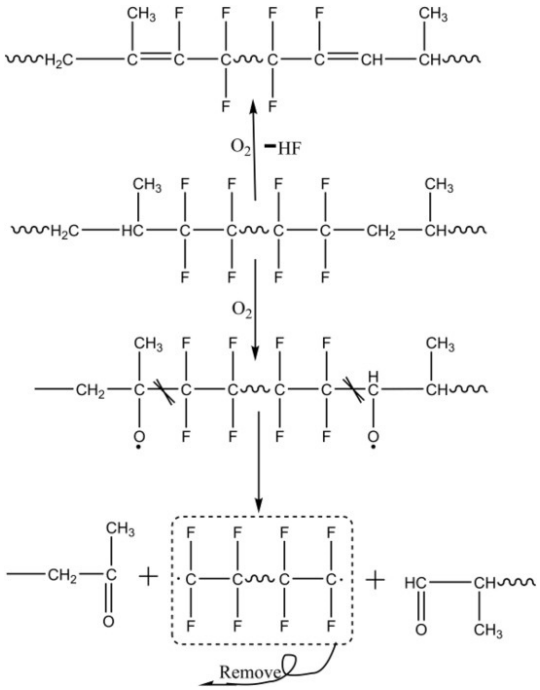


FIGURE I.39 – *Mécanismes de dégradation thermique du TFE/P en présence d'oxygène [42]*

En ce qui concerne le TAIC, celui-ci se dégrade selon le mécanisme schématisé en figure I.40 indépendamment du type de vieillissement thermique. La rupture du cycle résultante entraine une diminution de la densité de réticulation.

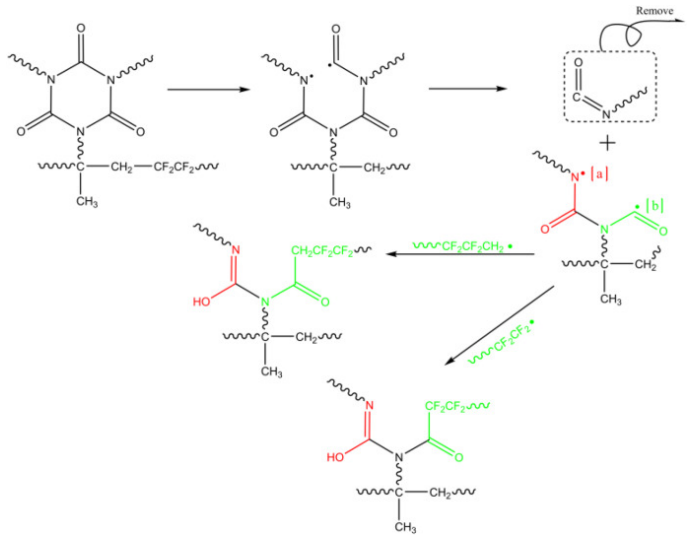


FIGURE I.40 – *Mécanisme de dégradation thermique du TAIC dans un élastomère TFE/P [42]*

I.C Amélioration des propriétés thermomécaniques du FKM

Bien que les fluoroélastomères possèdent une grande résistance thermique intrinsèque, cette limite peut être dépassée entre autres par l'incorporation de nanocharges [43, 44, 45, 46]. Il est généralement admis que l'ajout de parties inorganiques dans des matériaux organiques peut améliorer leur stabilité thermique. Dès lors, plusieurs auteurs font état de l'impact positif des SilSesquioxanes Oligomères Polyédriques (POSS) sur les propriétés des matériaux polymères. Plusieurs études soulignent l'apport bénéfique des POSS sur la tenue mécanique [47, 48] ainsi que sur la résistance au feu [49]. De plus, il a été montré dans le cadre de plusieurs systèmes polymère/POSS que ces nanoparticules ont pour effet d'améliorer la tenue thermique [47, 48, 50, 51, 52]. Ainsi, la figure I.41 illustre l'impact des POSS sur la dégradation thermique d'un polymère par le biais d'analyses thermogravimétriques.

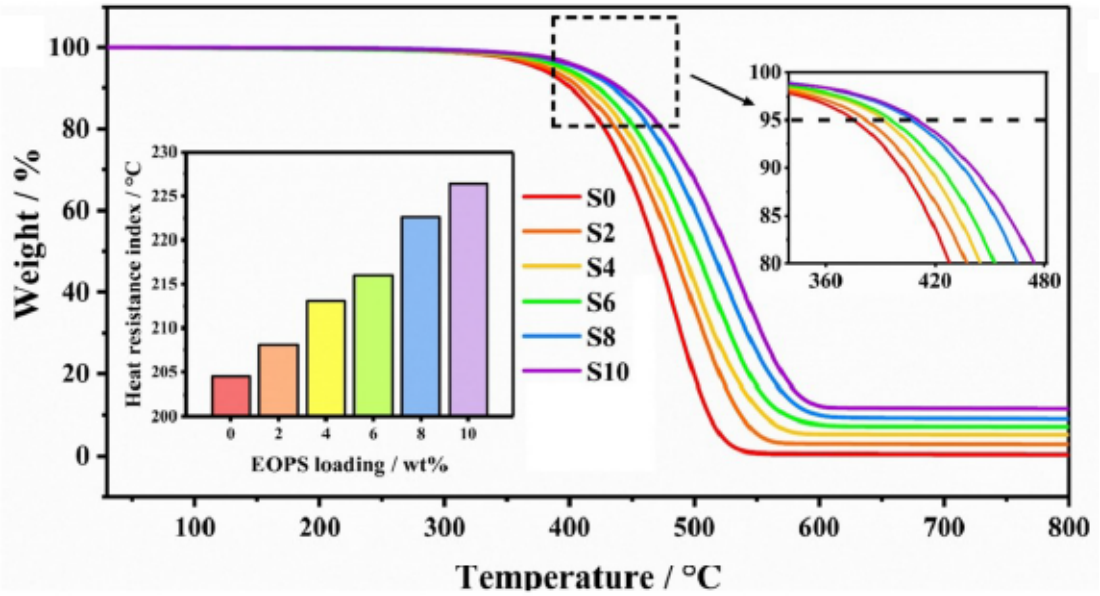


FIGURE I.41 – *Effet de différentes quantités de POSS sur la résistance thermique d'un polydiméthylsiloxane (PDMS), illustré par des courbes ATG [50]*

I.C.1 Par l'ajout de nanocharges hybrides organique/inorganique

I.C.1.a Présentation des POSS

Il existe différents types de silsesquioxanes, détaillés dans la figure I.42 [53]. Le terme POSS se réfère principalement à l'architecture "cage" de formule $(RSiO_{1,5})_n$. Les cages des POSS sont désignées par une lettre : M, D, T ou Q, en fonction du nombre d'atomes d'oxygène liés à chacun des atomes de silicium. Dans cette désignation, la lettre est suivie, en indice, d'un chiffre désignant le nombre d'atomes de silicium contenus dans la cage. Ce nombre est toujours pair et est compris entre 6 et 18. Les POSS T_8, c'est à dire ceux possédant des cages à 8 atomes de silicium liés chacun à 3 atomes d'oxygène, sont les plus étudiés. Ils sont tous élaborés et vendus par une même société : HybridPlastics [54].

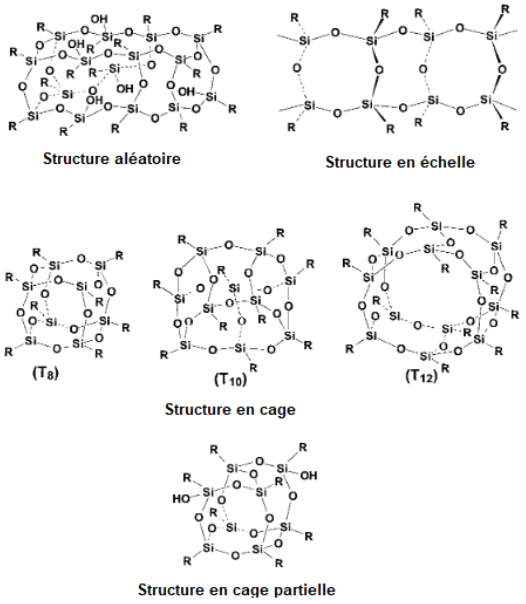


FIGURE I.42 – *Structures possibles pour les silsesquioxanes [53]*

De plus, un grand nombre de substituants organiques inertes et/ou fonctionnels (figure I.43) peut être greffé sur cette cage. Ces substituants sont liés de manière covalente aux atomes de silicium présents à chaque sommet de la cage.

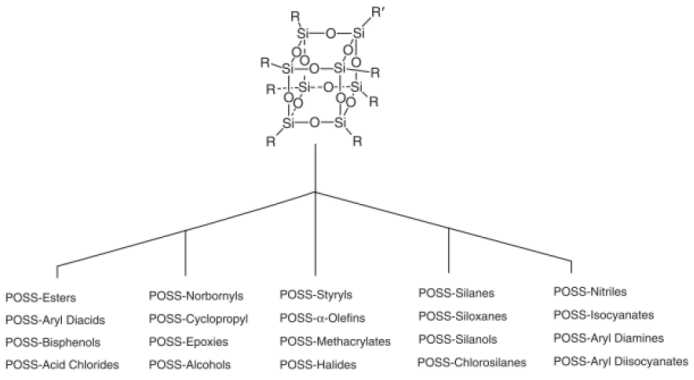
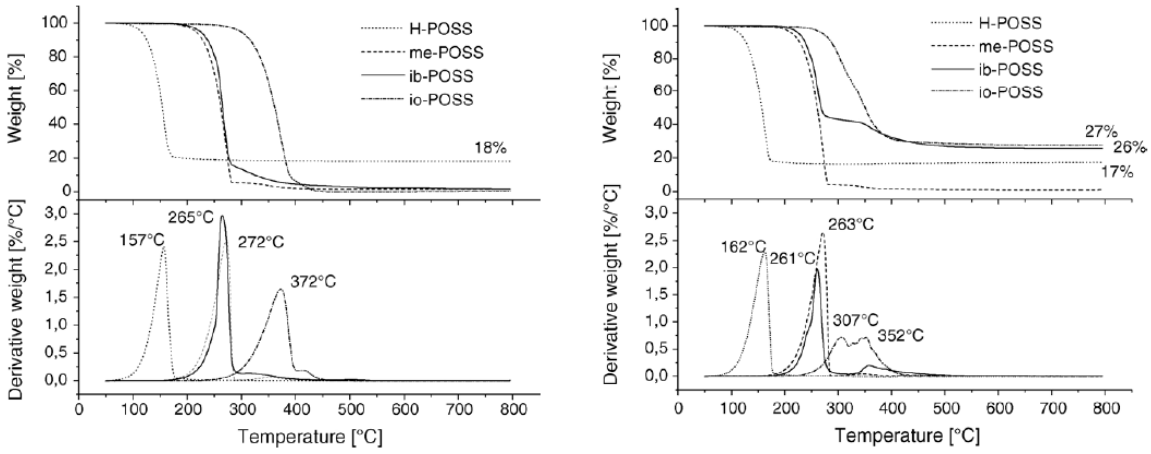


FIGURE I.43 – *Structures possibles pour les silsesquioxanes [55]*

Plusieurs auteurs [56, 57, 58] ont étudié la dégradation thermique des POSS. Il s'avère que les comportements thermiques et thermo-oxydatifs dépendent du type et de la nature des substituants.

Fina et al [58] ont montré que sous atmosphère inerte, les POSS substitués avec des groupements alkyles s'évaporent ou se subliment sur une plage de température dépendant du poids moléculaire. Dans l'air, deux phénomènes se produisent : l'oxydation des chaînes organiques et la réticulation des cages. Ainsi, le résidu obtenu est plus élevé dans le cas d'une dégradation sous atmosphère inerte que sous atmosphère oxydante (figure I.44).



(a) (b)

FIGURE I.44 – *Courbes ATG et dérivées de différents POSS substiués par des groupements alkyles : (a) sous azote et (b) sous air [58]*

I.C.1.b Intégration des POSS dans un élastomère

La polyvalence des fonctions organiques permet la comptabilisation et la nanostructuration à travers une série d'interactions POSS/matrice. En fonction du type et du nombre (X) de substituants, les POSS incorporés dans une matrice peuvent jouer différents rôles (figure I.45). C'est notamment la compatibilité entre la matrice et les POSS qui semble apporter la tenue thermique.

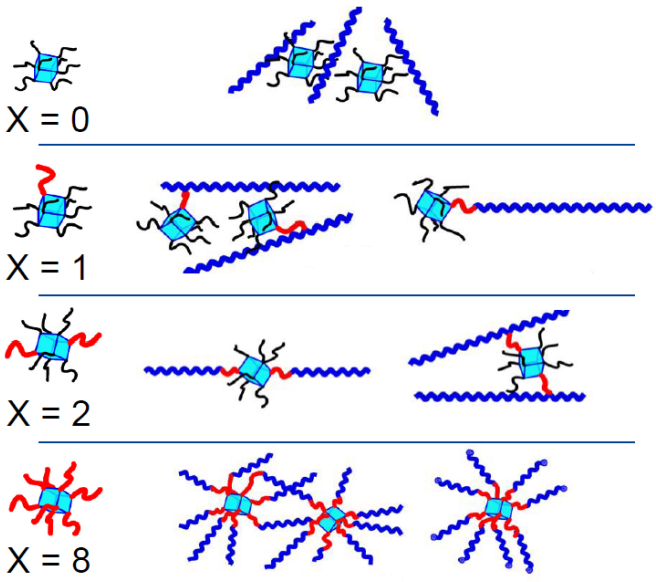


FIGURE I.45 – *Présentation des diverses possibilités d'interactions des POSS incorporés dans un polymère [59]*

Dès lors, les interactions POSS/matrice possibles sont :

1. si **X=0** : les POSS ont le rôle de charges inertes, les possibles interactions entre les groupements organiques et les macromolécules sont des interactions physiques. Les POSS auront un effet de charges renforçantes.

2. si **X=1** : les POSS peuvent se greffer sur les macromolécules et jouer le rôle de groupes pendants. A ces fins, il est possible d'ajouter les POSS lors de la polymérisation, le groupement fonctionnel est alors un monomère de la réaction [60] (TFE/P avec POSS). Une autre solution réside dans le greffage sur la macromolécule après polymérisation. Ainsi, l'architecture de la macromolécule peut prendre différentes formes comme le montre la figure I.46.

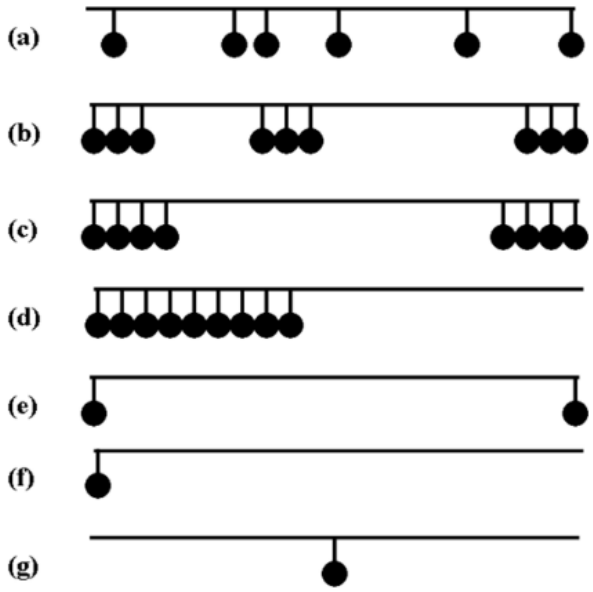


FIGURE I.46 – *Schématisation des architectures possibles d'un polymère greffé avec des POSS, où le trait représente la macromolécule et les cercles pleins les POSS : (a) aléatoire ; (b) en blocs aléatoires ; (c) tri-blocs ; (d) bi-blocs ; (e) téléchélique ; (f) hémi-téléchélique et (g) téléchélique centré [61]*

3. si **X=2** : les POSS peuvent servir de monomères et augmenter la taille des macromolécules s'ils se lient aux extrémités des chaînes. Sinon, ils prendront un rôle de pont de réticulation. Dans ce cas, cette intégration augmente la densité de réticulation.

4. si **X>2** : les POSS peuvent être des nœuds de réticulation. Par exemple, Kodal et al [62] ont étudié la réticulation d'un PLA par des radiations, en comparant l'utilisation du TAIC et de l'octavinyle POSS comme coagent. Les analyses de gonflement à l'équilibre et de traction uniaxiale ont montré une augmentation significative de la densité de réticulation lors de l'utilisation des POSS par rapport au TAIC (figure I.47). Ceci s'explique par une fonctionnalité plus élevée pour les POSS.

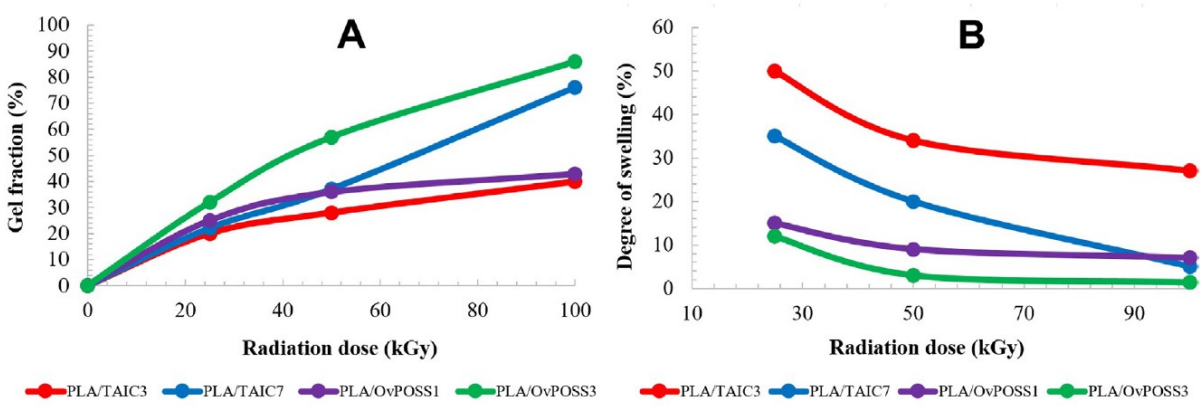


FIGURE I.47 – *Comparaison d'analyses de gonflement à l'équilibre de mélanges PLA/TAIC et PLA/POSS réticulés avec différents taux de radiation [62]*

De plus, il est important de noter que les POSS peuvent certes réagir avec la matrice, mais aussi polymériser entre eux, si les groupements latéraux le permettent [63].

I.C.1.c Différents systèmes FKM/POSS

Dans la littérature, il existe un faible nombre d'articles étudiant l'impact des POSS sur les propriétés des FKM.

Seurer et Coughlin [64] ont étudié un copolymère composé d'octafluoropentyle acrylate et de POSS. Les trois POSS investigués dans le rôle de monomère possédent un groupement fonctionnel méthacrylate mais diffèrent par leurs groupements non fonctionnels pouvant être des phényles (Ph), des isobutyles (Ibu) ou des isooctyles (Io). Les copolymères sont obtenus par polymérisation dans un solvant (benzène), en présence d'un initiateur de radicaux (AIBN). Le mécanisme de polymérisation est présenté en figure I.48. Ainsi, les copolymères obtenus possèdent une cage de silice en guise de groupement latéral.

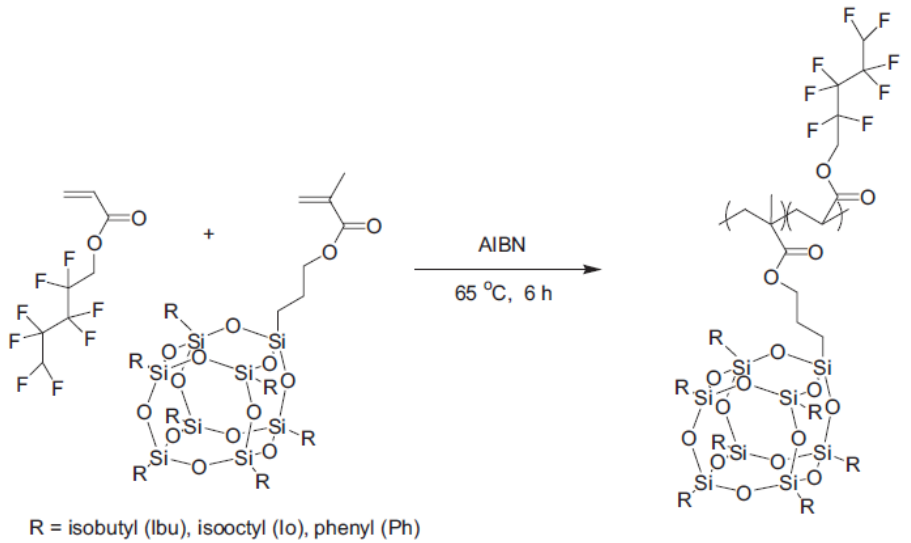


FIGURE I.48 – *Mécanisme de polymérisation des différents POSS méthacrylate avec l'octafluoropentyle acrylate [64]*

La présence de POSS dans le polymère augmente la tenue thermique observée en ATG. Cette augmentation est dépendante des groupements présents sur la périphérie de la cage de silice de telle sorte que T_{deg}(Io) > T_{deg}(Ph)> T_{deg}(Ibu). Cependant, la proportion ne semble pas affecter significativement la dégradation dans la gamme testée (0 à 30%). La dispersion est aussi mesurée par des analyses de diffraction des rayons X. Il a été montré que des agrégats de POSS existent dans le cas des copolymères avec des POSS-Ph et POSS-Ibu mais pas avec les POSS-Io. L'hypothèse avancée pour expliquer ce comportement est que les longues chaînes isooctyles empêchent stériquement les agrégats de se former.

Sahoo et Bhowmick [60] ont étudié l'utilisation de POSS fonctionnalisés comme agent réticulant dans un FKM en présence ou non d'oxydes métalliques. Pour ce faire, les POSS sont premièrement synthétisés (figure I.49) avant d'être incorporés à la matrice FKM par voie solvant. Des analyses mécaniques (traction et DMA) ainsi que du gonflement à l'équilibre permettent de comprendre l'action des POSS.

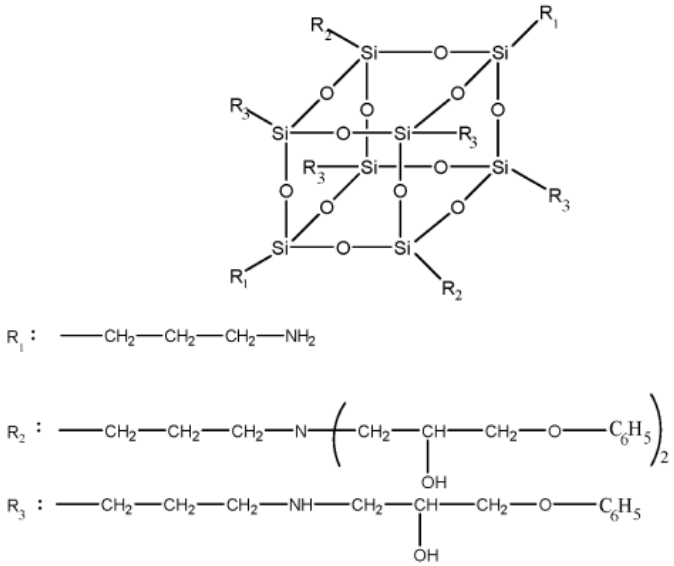


FIGURE I.49 – *POSS utilisé par Sahoo et Bhowmick comme agent réticulant [60]*

L'étude expérimentale a montré que les POSS utilisés peuvent servir d'agents réticulants. Cependant, la présence de MgO et de CaO comme activateur et promoteur de réticulation est nécessaire. L'action des nanoparticules comme agent réticulant a été montrée par :

— la forte augmentation de la résistance à la traction.

— l'augmentation des modules à $M_{20\%}$ et $M_{100\%}$.

— le décalage de la transition vitreuse vers les hautes températures (figure I.50) ainsi que l'augmentation du module de stockage.

— l'augmentation de la fraction volumique de polymère dans les échantillons gonflés.

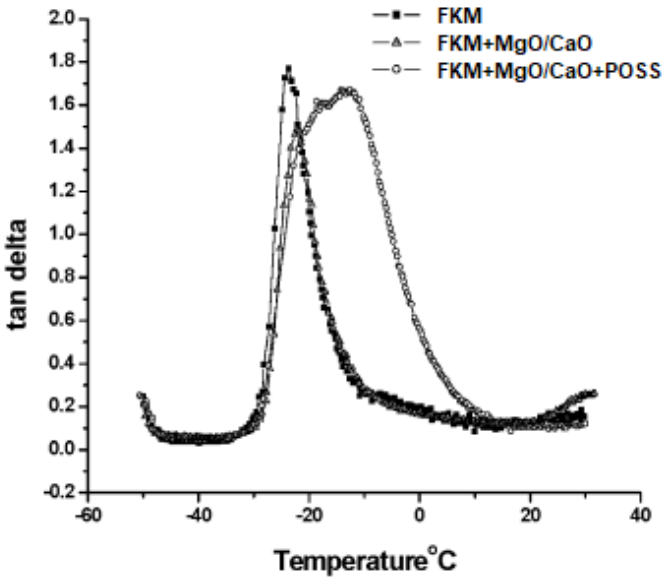


FIGURE I.50 – *Facteur de perte d'un FKM en présence ou non d'oxydes métalliques et de POSS [60]*

Les auteurs proposent une représentation schématique du mécanisme de réticulation du FKM en présence de POSS, présenté ci-dessous :

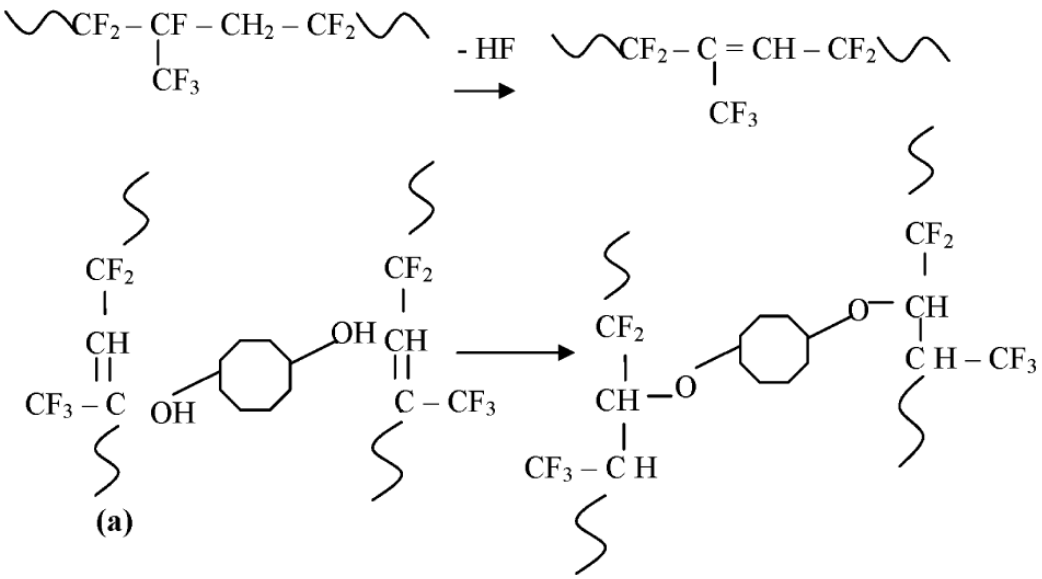
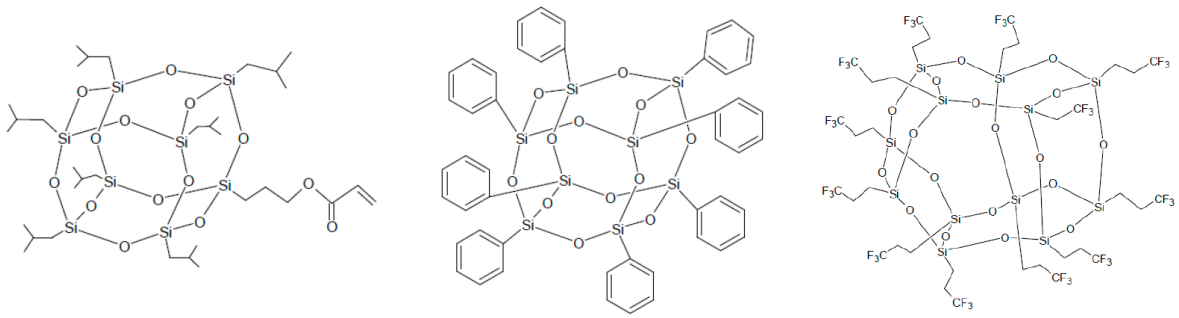


FIGURE I.51 – *Mécanismes de réticulation du FKM par des POSS [60]*

Berthier et al [46] ont étudié l'impact de trois POSS différents nommés POSS-A, POSS-P et POSS-F (figure I.52) sur les propriétés d'un terpolymère VF_2/HFP/TFE réticulé au peroxyde en présence d'un coagent (TAIC). Les échantillons sont préparés par voie solvant afin d'obtenir des films minces.



(a) (b) (c)

FIGURE I.52 – *Structure chimique des : (a) POSS-A (X=1), (b) POSS-P (X=0) et (c) POSS-F (X=0) [46]*

Les analyses DSC ne révèlent pas d'impact des POSS sur la transition vitreuse du FKM. Cependant, une réaction exothermique supplémentaire est observée en présence de POSS-A sur la plage associée à la réaction de réticulation. Les auteurs attribuent cette réaction supplémentaire au greffage des POSS-A sur les macromolécules. Les observations faites en ATG montrent que l'incorporation des POSS-A et des POSS-P augmente les $T_{50\%}$ (température à 50% de dégradation) d'environ 5°C. Enfin, les analyses mécaniques dévoilent que l'incorporation de nanocharges a un effet renforçant sur l'élastomère.

I.C.2 Par l'ajout d'oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des matériaux composés d'anions oxydes et de cations métalliques. Les plus utilisés dans le monde du caoutchouc sont les oxydes : de zinc (ZnO), de plomb (PbO), de magnésium (MgO), de calcium (CaO) ainsi que l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH_2)$). Ils servent souvent de systèmes de réticulation, pour le Polychloroprène par exemple, ou d'accepteurs d'acide pour limiter certaines réactions parasites diminuant le rendement de réticulation. Certaines fiches techniques [65] montrent qu'ils permettent aussi d'aider à la conservation des propriétés mécaniques des FKM après vieillissement thermique, mais peu d'articles l'expliquent. Franco-Urquiza et al [66] ont étudié l'impact de particules ZnO incorporées dans un Polyester. La cinétique de dégradation a été déterminée à partir d'analyses ATG à différentes vitesses de chauffe. Ainsi, l'étude montre que plus la taille des particules de ZnO est faible, plus l'énergie d'activation est élevée. Ils expliquent ceci par une meilleure dissipation de la chaleur en présence de ZnO permettant une meilleure résistance thermique.

I.D Objectifs de la thèse

La synthèse bibliographique met en évidence que les FKM possèdent de par leur nature de bonnes résistances thermique et chimique. Néanmoins, dans le but de repousser leur limite d'utilisation en température que ce soit en pointe ou lors d'un vieillissement, il est indispensable de mieux comprendre leur structure. Celle-ci va être fortement dépendante du système de réticulation choisi, les mécanismes de réticulation du FKM pouvant différer des autres élastomères. De ce fait, la suite du manuscrit se concentrera sur les mécanismes de réticulation d'un FKM en présence de peroxyde et de TAIC. Ainsi, le rôle de chacun sera clairement défini et une section importante sera accordée à la description du réseau final notamment en ce qui concerne la nature et le nombre de nœuds de réticulation.

L'étude bibliographique souligne également que les POSS semblent être des candidats idéaux dans l'objectif d'augmenter la tenue thermique des FKM. En effet, la littérature fait état de plusieurs systèmes polymère/POSS présentant de meilleures propriétés thermomécaniques que le matériau vierge. Toutefois, tenant compte de l'architecture du réseau FKM/Peroxyde/TAIC déterminée précédemment, il sera nécessaire d'établir en quoi l'ajout de ces nanocharges vient perturber le système initial et comment elles s'y intègrent (charges inertes, greffages, nœuds de réticulation ...). La connaissance de la structure permettra à terme une meilleure compréhension de la réponse thermomécanique de ces matériaux.

Le dernier objectif de ce travail est de mettre en évidence les mécanismes de dégradation du FKM lors d'un vieillissement thermo-oxydatif. Une comparaison avec un système chargé en POSS sera réalisée afin de caractériser l'apport de ces nanoparticules sur la tenue thermique lors d'une exposition prolongée à la température.

Conclusions du chapitre

- ➢ Les FKM semblent être idéaux lorsqu'une tenue thermique et une inertie chimique sont recherchées, notamment grâce à la présence de nombreux atomes de fluor sur la macromolécule.

- ➢ Pour une meilleure stabilité thermique, la réticulation au peroxyde semble la plus adaptée, cependant les mécanismes de réticulation et le réseau formé restent encore à définir.

- ➢ Les nanocharges de type POSS permettent *a priori* de repousser les limites thermiques d'utilisation de beaucoup de matériaux polymères mais leur grande diversité nécessite une fois encore de comprendre les interactions spécifiques pour un système polymère/POSS donné (inertes, greffages ou nœuds de réticulation...).

- ➢ Les mécanismes de vieillissement peuvent être multiples (scission de chaîne ou surréticulation), il conviendra de comprendre comment le FKM de cette étude se dégrade et l'action les POSS sur cette dégradation.

Chapitre II

Techniques expérimentales et caractérisation des matériaux bruts

II.A Techniques expérimentales

Cette section a pour but de présenter les techniques expérimentales ainsi que les protocoles utilisés lors de cette étude. Pour chacune des techniques, trois essais sont au minimum réalisés afin d'assurer la répétabilité.

II.A.1 Caractérisation thermique

II.A.1.a Calorimétrie différentielle à balayage

La technique d'analyse enthalpique différentielle (DSC : Differential Scanning Calorimetry) permet de mesurer, dans le cas des matériaux polymères, des transitions athermiques (transition vitreuse), exothermiques (cristallisation, polymérisation, réticulation) et/ou endothermiques (fusion, évaporation). Le système utilisé est une DSC à flux de chaleur composée d'un seul four où sont placés l'échantillon et une référence inerte, chacun sur un thermocouple. Ainsi, la différence de température (ΔT) entre les deux est évaluée puis convertie en flux de chaleur.

Les thermogrammes (flux de chaleur en fonction de la température) ont été obtenus sur une DSC Netzsch Maya 200F à partir d'échantillons d'environ 10mg placés dans des capsules d'aluminium percées. Les essais ont été réalisés sous atmosphère inerte (N_2, 50ml/min) pour éviter tout phénomène d'oxydation. L'appareil a été étalonné, en température et en puissance, avec de l'indium (In), de l'étain (Sn), du bismuth (Bi) et de l'adamantane ($C_{10}H_{16}$). Sauf cas particulier, la vitesse de chauffe est de 20°C/min et la gamme de température explorée s'étend de -60 à 300°C.

Dans ce travail, les élastomères ont été analysés avant et après réticulation. La température de transition vitreuse (T_g) a été déterminée en prenant la température à mi-hauteur du saut de capacité calorifique (C_p). Les températures caractéristiques des différents événements survenant lors de la réaction de réticulation, ont été relevées au maximum des pics. La précision des mesures d'enthalpie est de ± 1J/g et celle des températures est de ± 1°C.

II.A.1.b Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre, à l'aide d'une microbalance de précision, l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à une température constante (isotherme) et/ou à une rampe en température. De manière générale, il est possible d'observer soit une perte de masse liée à une évaporation ou une dégradation soit un gain de masse attribué par exemple à une fixation de gaz. Dans notre cas, au-delà d'une certaine température (ou d'un certain temps), lorsque la dégradation du matériau débute, il se décompose en produits volatils entrainant une perte de masse. Au cours de l'essai, l'atmosphère peut être contrôlée pour être oxydante (sous air) ou inerte (sous N_2).

Les essais sont réalisés sur une TGA-2 de Mettler-Toledo à partir d'échantillons d'environ 10mg placés dans un creuset d'oxyde d'aluminium. Une courbe "à blanc" est réalisée avant chaque essai pour s'affranchir des dérives associées notamment à la poussée d'Archimède. Sauf cas particulier, la plage de température analysée est de 25 à 800°C, à une vitesse de 20°C/min, sous air à un débit de 80ml/min.

Pour ces travaux, l'objectif étant de comprendre la dégradation thermo-oxydative des matériaux de l'étude, l'allure générale des thermogrammes (masse en fonction de la température) est analysée pour définir le nombre et la nature des différents évènements thermiques se produisant. Pour chacun d'eux, la dérivée du signal permet de déterminer la température pour laquelle la vitesse de dégradation est maximale. La quantité de résidus est mesurée et correspond au pourcentage massique restant dans le creuset à la fin de l'analyse.

II.A.2 Caractérisation mécanique

II.A.2.a Analyse mécanique dynamique

La technique d'analyse mécanique dynamique (DMA : Dynamic Mechanical Analysis) permet de caractériser le comportement viscoélastique linéaire d'un matériau à différentes températures. Pour ce faire, l'échantillon est soumis à une déformation dynamique ε^* de faible amplitude et de pulsation ω, de telle sorte que :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \, e^{(i\omega t)} \tag{II.1}$$

La réponse stabilisée en contrainte est elle aussi sinusoïdale mais déphasée d'un angle δ ; elle s'écrit :

$$\sigma^* = \sigma_0 \, e^{i(\omega t+\delta)} \tag{II.2}$$

Dès lors, le module complexe E^* est défini comme :

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = E' + iE'' \tag{II.3}$$

où la partie réelle $E' = \frac{\sigma_0 \cos\delta}{\varepsilon_0}$ est appelée module de conservation, il caractérise l'énergie accumulée sous forme élastique. La partie imaginaire $E'' = \frac{\sigma_0 \sin\delta}{\varepsilon_0}$ est nommée module de perte et représente l'énergie dissipée dans le matériau par frottements internes. Le facteur de perte $\tan(\delta)$ est défini comme suit :

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \tag{II.4}$$

Le comportement viscoélastique est caractérisé en traction uniaxiale à l'aide d'un viscoanalyseur Metravib 4400. Des balayages en température ont été menés entre -60 et 250°C à une vitesse de chauffe de 1°C/min et une fréquence de 1Hz. Des balayages en déformation ont été réalisés au préalable pour définir la zone de linéarité et fixer la déformation dynamique à appliquer. Les éprouvettes sont des parallélépipèdes ayant pour dimensions utiles 20x9x2mm^3. La température de relaxation principale T_α a été relevée au maximum du pic de $\tan(\delta)$ et est donnée avec une précision de ± 1°C.

II.A.2.b Traction uniaxiale

Les propriétés mécaniques en traction uniaxiale ont été mesurées sur une machine Zwick/Roell Z010 équipée d'une enceinte chauffante régulée à ± 1°C permettant d'effectuer des essais en température. Des éprouvettes haltères de type H2 (de dimensions utiles 20x4x2mm^3) ont été utilisées. Les essais ont été réalisés à une vitesse de déformation initiale $\dot{\varepsilon}_0$ de 0,01s^{-1}. Le comportement mécanique en température a été déterminé à 35, 150 et 240°C, avec un temps de stabilisation de l'éprouvette de 10min avant réalisation des essais. Les raisons du choix de ces températures seront détaillées dans la suite du manuscrit.

La contrainte nominale est représentée en fonction du taux d'élongation, avec :

— Contrainte nominale σ_n :

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0} \tag{II.5}$$

où F est la force mesurée à l'aide d'une cellule de 200N HP, de classe de précision 1 dans la gamme 0,4-2N et de classe 0,5 à partir de 2N (ISO 376), et S_0 est la section initiale de l'éprouvette.

— Taux d'élongation λ :

$$\lambda = \frac{L}{L_0} \tag{II.6}$$

où L est la longueur utile au cours de l'essai mesurée grâce à un extensomètre à grande course et L_0 est la longueur utile à l'état initial.

Le comportement hyperélastique des différents matériaux a été modélisé suivant la loi de Mooney-Rivlin pour des taux d'élongation allant de 1 à 1,8.

$$\sigma_n = 2 \left(C_1^{(MR)} + \frac{C_2^{(MR)}}{\lambda} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \tag{II.7}$$

L'identification des paramètres $C_1^{(MR)}$ et $C_2^{(MR)}$ de cette loi hyperélastique a permis de calculer le module d'Young E défini comme :

$$E = 6 \left(C_1^{(MR)} + C_2^{(MR)} \right) \tag{II.8}$$

Le paramètres $C_1^{(MR)}$ est généralement considéré comme étant directement relié à la densité de réticulation du réseau, alors que le module $C_1^{(MR)}+C_2^{(MR)}$ contient une contribution supplémentaire liée aux enchevêtrements [14].

A partir du module d'Young dans l'état caoutchoutique, il est possible de déterminer la densité de chaînes élastiquement actives de l'élastomère notée ν (en mol.cm^{-3}) :

$$E = 3\nu RT \tag{II.9}$$

avec R la constante des gaz parfaits (en J.mol^{-1}.K^{-1}) et T la température de l'essai (en K).

II.A.2.c Analyse rhéométrique

La rhéométrie MDR (Moving Die Rheometer) est une technique classiquement utilisée dans le domaine du caoutchouc. Elle est le plus souvent employée pour suivre l'évolution de la réticulation au cours du temps à une température donnée (isotherme). Fonctionnant de manière similaire à une analyse DMA, l'élastomère non réticulé est sollicité cycliquement en torsion entre deux plateaux oscillants.

Un exemple de courbe obtenue par analyse rhéométrique est donné en figure II.1 pour un élastomère fluoré contenant un système de réticulation au peroxyde [39]. A partir de l'évolution du couple en fonction du temps, plusieurs données sont extraites comme :

— Le couple minimum M_L qui caractérise la viscosité du mélange avant la réticulation à la température de l'essai.

— Le couple maximum M_H qui traduit la partie élastique du mélange après réticulation.

— Le temps de grillage t_s2 : temps conventionnellement choisi comme étant le temps nécessaire au démarrage de la réaction de réticulation.

— Le temps nécessaire pour atteindre 90% du couple (entre M_H et M_L) t_c90 : temps défini pour obtenir une réticulation optimale.

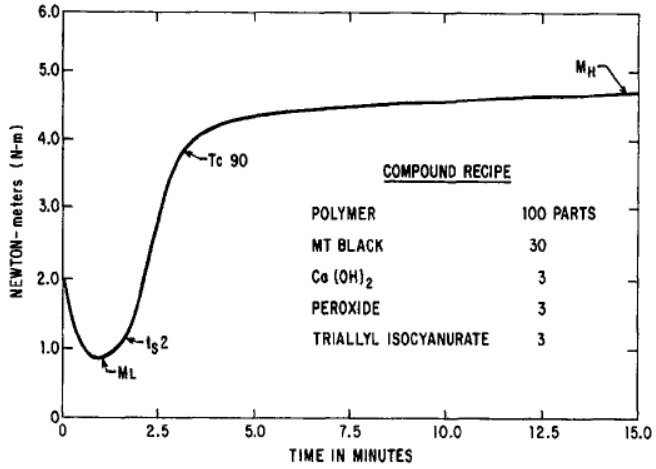


FIGURE II.1 – *Rhéogramme type d'un mélange FKM obtenu par ODR (Oscillating Disk Rheometer) [39]*

Les essais sont effectués sur un rhéomètre à plateaux biconiques oscillants MDR 2000E à une température de 150°C durant 120min. Les échantillons de quelques grammes ont été sollicités à un fréquence de 1,7Hz, suivant une amplitude d'oscillation de ± 0,5°.

II.A.3 Caractérisation structurale

II.A.3.a Mesure de gonflement à l'équilibre

Le test de gonflement à l'équilibre est une technique répandue pour quantifier le taux de réticulation d'un élastomère. Lorsque celui-ci est immergé dans un solvant compatible, l'absorption de solvant provoque une déformation tridimensionnelle du réseau jusqu'à atteindre un état d'équilibre, appelé gonflement d'équilibre, qui est fonction du nombre de pontages. Cet essai est basé sur la description thermodynamique des réseaux gonflés proposée par la théorie de Flory-Rhener [67]. Ainsi, l'énergie libre de mélange est compensée par l'énergie élastique de déformation du réseau élastomère lorsque l'équilibre est atteint.

Le terme de mélange est issu des interactions entre le polymère et le solvant. Il est généralement calculé en se basant sur la théorie de Flory-Huggins. Le terme élastique dépend quant à lui du modèle utilisé pour décrire le réseau. Les deux principaux sont le modèle de déformation affine et le modèle fantôme. Ce dernier suppose que les nœuds de réticulation ne sont pas fixes et peuvent bouger. Il est admis dans la littérature que le réseau fantôme est le plus à même de décrire le comportement réel d'un réseau élastomère gonflé [14, 68].

$$V_{r0} + \chi\ V_{r0}^2 + ln(1 - V_{r0}) = -\nu\ V_s\ \left(1 - \frac{2}{f}\right)\ V_{r0}^{1/3} \tag{II.10}$$

où V_{r0} représente la fraction volumique de polymère gonflé, V_s le volume molaire du solvant, f la fonctionnalité des nœuds de réticulation, χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins et ν

la densité de chaînes élastiquement actives (en mol.cm^{-3}). Il est à noter qu'un élastomère non réticulé se dissout intégralement dans le solvant.

La fraction volumique de polymère gonflé V_{r0} est égale à l'inverse du taux de gonflement Q calculé comme suit :

$$Q = \frac{\frac{M_s}{\rho_{poly}} + \frac{M_g - M_s}{\rho_{solv}}}{\frac{M_s}{\rho_{poly}}} = \frac{1}{V_{r0}} \tag{II.11}$$

où M_g et M_s sont les masses de l'échantillon respectivement à l'état gonflé et à l'état sec, ρ_{solv} et ρ_{poly} sont les masses volumiques du solvant et du polymère.

Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins dépend des forces intermoléculaires agissant entre l'élastomère et le solvant. Il peut être décomposé en la somme d'une contribution enthalpique χ_H et d'une contribution entropique χ_S. Cette dernière est généralement comprise entre 0,3 et 0,4. Dans le cadre de ces travaux χ_S sera fixé à 0,34 [69] :

$$\chi = \chi_H + \chi_S \tag{II.12}$$

La contribution enthalpique de χ s'exprime comme :

$$\chi_H = \frac{V_s}{RT} \left(\delta_{poly} - \delta_{solv}\right)^2 \tag{II.13}$$

avec R la constante des gaz parfaits, T la température absolue à laquelle la mesure est réalisée, δ_{solv} et δ_{poly} les paramètres de solubilité du solvant et du polymère (en MPa$^{\frac{1}{2}}$) et V_s le volume molaire du solvant utilisé (en cm^3.mol^{-1}). Les paramètres de solubilité peuvent être calculés à partir des constantes d'attraction molaire en suivant la méthode (et les tables) de Small [70] de telle sorte que :

$$\delta = \frac{\rho}{M} \sum_i G(i) \tag{II.14}$$

avec $G(i)$ les constantes d'attraction molaire de groupe (en J$^{\frac{1}{2}}$.cm$^{\frac{3}{2}}$.mol^{-1}), M la masse molaire (en g.mol^{-1}) et ρ la masse volumique (en g.cm^{-3}). Pour un polymère, cette méthode présuppose de connaître l'unité répétitive de la macromolécule, ce qui n'est pas le cas dans cette étude.

Cas des élastomères chargés

La masse des composants insolubles (charges) doit être prise en compte dans le calcul du taux de gonflement. Ainsi, en faisant l'hypothèse que les charges ne jouent pas le rôle de nœuds de réticulation et n'influent pas sur la mesure de gonflement [68], le taux de gonflement s'écrit :

$$Q = \frac{\frac{M_s - \epsilon M_s}{\rho_{poly}} + \frac{M_g - M_s}{\rho_{solv}}}{\frac{M_s - \epsilon M_s}{\rho_{poly}}} = \frac{1}{V_{r0}} \tag{II.15}$$

où ϵ est la fraction massique de charges.

Afin de déterminer la concentration de chaînes élastiquement actives ν, le paramètre de solubilité δ_{poly} ne pouvant être calculé à partir de la méthode de Small, il a été déterminé en immergeant les échantillons dans deux solvants différents [71]. Dès lors, considérant que ν est indépendant du solvant utilisé :

$$\nu_{FKM}\left(\chi_{(\delta_{poly};\delta_{solvant\ 1})}\right) = \nu_{FKM}\left(\chi_{(\delta_{poly};\delta_{solvant\ 2})}\right) \tag{II.16}$$

Les masse volumique, volume molaire et paramètre de solubilité des deux solvants utilisés sont précisés dans le tableau II.1.

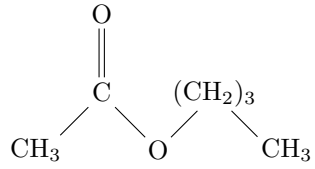
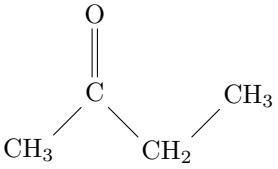
	Acétate de Butyle	Butanone
		
Masse volumique ρ (g.cm^{-3})	0,882	0,805
Volume molaire V_s (cm^3.mol^{-1})	131,70	89,58
Paramètre de solubilité δ (MPa$^{1/2}$)	17,4	19,1

TABLEAU II.1 – *Caractéristiques des deux solvants utilisés pour les essais de gonflement à l'équilibre : l'acétate de butyle et le butanone [72]*

Les pesées ont été réalisées avec une microbalance OHAUS précise à 0,01mg. Des échantillons de 10x9x2cm^{-3} ont été immergés dans chacun des deux solvants à température ambiante jusqu'à atteindre l'état d'équilibre c'est-à-dire une stabilisation de la masse et donc du gonflement. Après 24h dans le solvant, temps bien supérieur au temps de stabilisation, les échantillons sont séchés à 50°C jusqu'à complète évaporation du solvant.

II.A.3.b Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge (IR) est une analyse non destructive permettant d'identifier certaines liaisons inter-atomiques. Dans ce cadre, l'échantillon est soumis à un rayonnement infrarouge dont la composante électrique interagit avec les moments dipolaires des groupements chimiques, se traduisant par des modes de vibrations propres. Il existe deux principaux modes de vibration :

— la **vibration d'élongation**, correspondant à un mouvement d'atomes le long de l'axe de la liaison concernée, elle peut être symétrique ou antisymétrique.

— la **vibration de déformation**, correspondant à la déformation de l'angle de valence entre deux liaisons partageant un atome.

Lorsque l'énergie de la radiation incidente est égale à l'énergie d'un des modes de vibration de la molécule, cette dernière absorbe la lumière infrarouge. Ainsi, chaque vibration spécifique d'un groupe d'atomes correspond à une bande du spectre infrarouge.

Les spectres ont été obtenus sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Perkin Elmer Spectrum One en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) équipé d'un cristal diamant. Les analyses ont été effectuées sur une gamme de nombre d'ondes allant de 4000 à 600cm^{-1}, avec une résolution de 1cm^{-1}, un pas de 0,25cm^{-1} et un moyennage de 4.

Des analyses couplées ATG-FTIR ont été réalisées sous atmosphère inerte afin de déterminer les produits de dégradation des matériaux de l'étude. Les conditions d'acquisition sont identiques à celles décrites pour ces deux techniques expérimentales fonctionnant en mode découplé.

II.A.4 Techniques d'imagerie

II.A.4.a Analyses de microscopie

L'observation miscrostructurale des différents mélanges permettant notamment l'identification des charges et agrégats a été effectuée grâce à différentes techniques de microscopie. L'objectif est de cibler les particules d'intérêt et de les identifier. Les échantillons sont au préalable découpés à froid, avec un ultracryomicrotome UC7 de Leica, pour obtenir des lamelles d'environ 250nm d'épaisseur. Celles-ci ont été analysées à la fois par microscopie électronique en transmission (MET) et par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une sonde EDX.

Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet une analyse morphologique et structurale aux échelles nanométrique et atomique. Le principe du MET repose sur l'interaction entre les électrons et la matière avec un faisceau d'électrons traversant les échantillons. En plus des rayons X émis, il en résulte trois types d'électrons (autres que les électrons absorbés) :

1. Les **électrons transmis**, qui n'ont pas d'interaction avec l'échantillon.
2. Les **électrons diffusés inélastiquement** (avec perte d'énergie), qui résultent de l'interaction des électrons incidents avec les électrons de l'échantillon, provoquant un transfert d'énergie.
3. Les **électrons diffusés élastiquement** (sans perte d'énergie), qui résultent d'une interaction noyau-électron sans transfert d'énergie

Ainsi, le contraste provient de la nature des atomes constituant l'échantillon, il s'agit ici d'un contraste lié au numéro atomique (en supposant l'épaisseur constante).

Les coupes ont été observées en MET avec un microscope JEOL JEM-1400, à une tension d'accélération de 120kV. Les échantillons sont disposés sur la platine afin d'être observés. Les zones d'intérêts sont repérées pour ensuite être analysées en MEB.

Microscopie électronique à balayage et microanalyse (MEB-EDX)

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant de caractériser la surface d'un échantillon au moyen d'un faisceau d'électrons. L'interaction entre les électrons et la matière provoque la réémission de plusieurs types de particules et de rayonnement :

1. Les **électrons secondaires** provenant généralement de chocs inélastiques entre les électrons primaires du faisceau et ceux des atomes de l'échantillon, qui sont alors arrachés par ionisation. Ils possèdent une faible énergie et sont donc émis en proche surface, ce qui correspond à un volume de quelques nm^3. Cette émission est, par conséquent, très sensible à la **topographie** et aux irrégularités de la surface. Il s'agit d'un contraste topographique.
2. Les **électrons rétrodiffusés** correspondant aux électrons primaires réémis après avoir subi des chocs élastiques avec les noyaux des atomes ainsi que des chocs inélastiques avec les électrons orbitaux. Ils ont une énergie proche des électrons primaires et un volume d'interaction associé de 0,5 à 1μm^3. L'observation avec les électrons rétrodiffusés permet une analyse par **contraste chimique**.
3. Les **électrons Auger** sont émis lorsqu'un électron d'une couche profonde d'un atome de l'échantillon est éjecté. Le contraste observé est lié à la composition chimique.

4. Les **rayons X** résultant de l'interaction entre l'échantillon et les électrons primaires de haute énergie. Leur longueur d'onde est caractéristique des atomes constitutifs de l'échantillon ce qui permet d'identifier la nature chimique de chaque composant. Une sonde EDX permet de détecter ces rayons X.

Les échantillons ont été analysés en MEB avec un microscope EVO LS10 de ZEISS, et observés en contraste chimique avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés (Back Scattered Electron, ou BSE). En ajustant la tension d'accélération (notée sur les images) et le courant de sonde, les niveaux de gris permettent de séparer visuellement les éléments. Ainsi, une analyse RX des points d'intérêts déterminés avec le MET est réalisée à l'aide du système EDX INCA d'Oxford Instruments.

II.A.4.b Tomographie RX

La tomographie à rayons X est une méthode non destructive permettant d'obtenir une représentation en trois dimensions de la structure interne d'un matériau. Pour ce faire, l'appareillage est composé de trois parties : un générateur de rayons X, une platine rotative où est placé l'échantillon et un détecteur, disposées comme présenté dans la figure II.2.

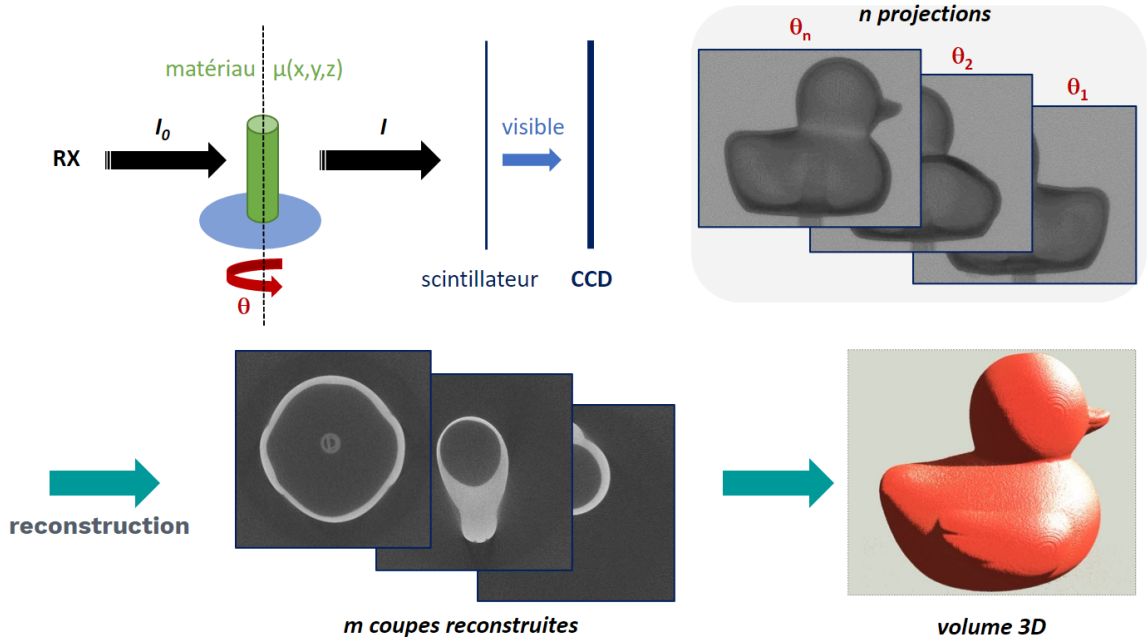


FIGURE II.2 – *Schéma du principe d'un tomographe à rayons X*

Lors d'un essai, l'échantillon est mis en rotation et est traversé par un faisceau de rayons X (RX) dont l'énergie est fixée. Ainsi, n radiographies 2D sont obtenues pour chacun des angles θ_n de rotation. Les différents niveaux de gris de ces images correspondent aux niveaux d'absorption des RX des différents matériaux composant l'objet suivant la loi de Beer-Lambert (équation II.17).

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\int_S \mu(S)dS} \tag{II.17}$$

où I_0 est le nombre de photons incidents, I le nombre de photons transmis et μ le coefficient d'absorption linéique du matériau le long du trajet S. En effet, plus l'échantillon traversé est épais, dense ou constitué d'atomes à forte éléctronégativité, plus les RX sont filtrés et les objets

apparaissent foncés sur la radiographie. Dès lors, il est possible de reconstruire par un traitement numérique l'échantillon en trois dimensions à partir des n radiographies.

La résolution α s'exprime en voxel et se calcule à partir du grossissement G et de la taille des pixels du détecteur K_{pix} comme ci-dessous :

$$\alpha = K_{pix} \cdot G \tag{II.18}$$

Ici, le grossissement est fonction de la distance entre le détecteur et la source RX, notée SDD (Source Detector Distance) ainsi que de la distance entre l'échantillon et la source RX, notée SOD (Source Object Distance), tel que :

$$G = \frac{SDD}{SOD} \tag{II.19}$$

Les essais ont été réalisés sur un microtomographe EasyTom160 de RX Solutions. La source de rayons X utilisée est un tube ouvert nanofoyer équipé d'un filament tungstène, la tension d'accélération est fixée à 70kV. Le détecteur utilisé est un détecteur plan et les conditions d'essai permettent d'atteindre une taille de voxels d'environ 4μm. La reconstruction a été effectuée à partir de 1440 scans. Dans notre étude, cette technique a permis de différencier les constituants de certains mélanges et de mettre en évidence l'endommagement d'éprouvettes post-mortem.

II.B Caractérisation des matériaux

La première partie de cette section est consacrée à la présentation et la caractérisation des différents éléments pouvant intervenir dans la formulation des élastomères de l'étude. Ainsi, la gomme, le système de réticulation et les nanocharges sont détaillées. Ensuite, les protocoles de mise en œuvre des mélanges et des vieillissements thermo-oxydatifs sont décrits. Certaines références matières ne seront pas détaillées pour respecter le caractère confidentiel de ces recherches.

II.B.1 Matrice FKM

II.B.1.a Présentation

Le fluoroélastomère étudié, aussi appelé FKM, est partiellement fluoré (présence d'hydrogène). La macromolécule est composée de quatre monomères : le fluorure de vinylidène (VF_2), l'hexafluoropropylène (HFP), le tétrafluoroéthylène (TFE) et un dernier dont la structure chimique est gardée secrète par le fournisseur. Ce quatrième monomère semble servir de point d'ancrage pour la réaction de réticulation, expliquant sa dénomination anglaise : *Cure Site Monomer (CSM)*. L'une des seules informations disponibles sur le CSM est la présence d'un atome de brome. La formule semi-développée de la macromolécule est présentée dans la figure II.3.

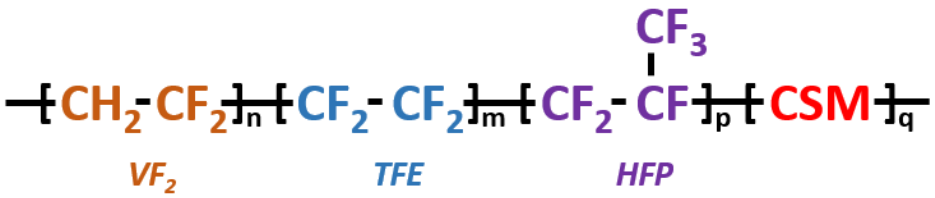


Figure II.3 – *Formule semi-développée du FKM étudié*

Bien que la proportion de chacun des monomères ne soit pas identifiée, le pourcentage massique de fluor est de 68%. De plus, la matrice contient un résidu d'environ 1% en masse de sulfate de baryum ($BaSO_4$). Il est à noter que la densité du FKM est égale à 1,86.

II.B.1.b Caractérisation du FKM

Caractérisation thermique

Le thermogramme obtenu par DSC (figure II.4) présente le comportement de la gomme seule lors d'un cyclage thermique entre -60 et 100°C. Lors de la première chauffe, deux évènements sont observés : un saut de Cp à -12°C correspondant à la transition vitreuse du polymère, suivi d'un pic endothermique asymétrique à 58°C. Lors de la seconde chauffe, seule la transition vitreuse du matériau est observée. La présence de traces de solvants utilisés lors de la fabrication du FKM, tels que de l'acétone, ayant une température de vaporisation de 56°C, peut expliquer la présence du pic endothermique uniquement lors de la première chauffe.

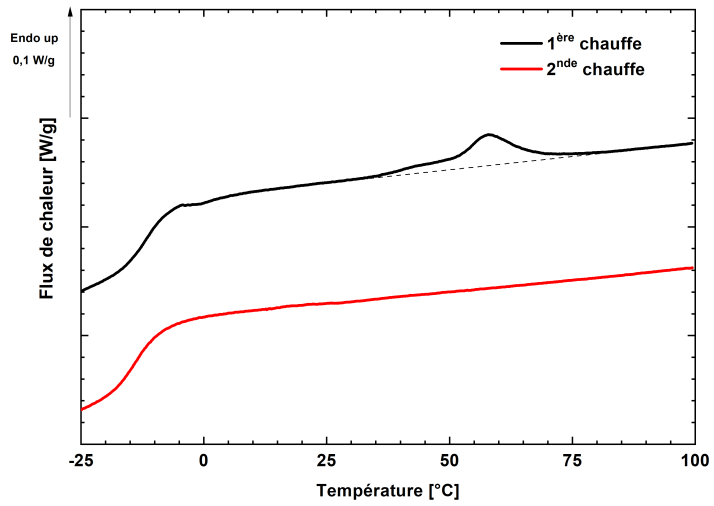


FIGURE II.4 – *Thermogramme DSC du FKM, lors de deux chauffes consécutives entre -60°C et 100°C*

La figure II.5 présente les thermogrammes obtenus par ATG ainsi que leur dérivée pour des atmosphères inerte et oxydante. La perte de masse sous azote et sous air se produit en une seule étape. Néanmoins, dans le cas d'une atmosphère oxydante, la perte de masse se produit à plus basse température (437°C) que sous atmosphère inerte (490°C). En effet, la présence d'oxygène accélère la réaction de dégradation en augmentant la concentration de radicaux dans le système, selon le mécanisme présenté dans le chapitre I.

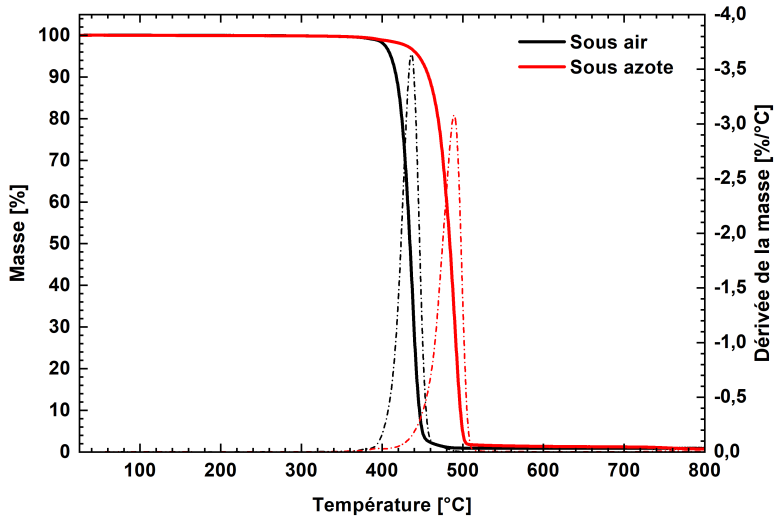


FIGURE II.5 – *Thermogrammes ATG du FKM et leur dérivée (sous air et sous azote)*

Les taux de résidus en fin d'essai sont d'environ 1% sous les deux atmosphères ce qui correspond à la valeur donnée par le fournisseur. Cependant, il est important de noter que ce résidu n'est pas forcément le $BaSO_4$ initialement présent. En effet, ce dernier peut réagir avec l'acide fluorhydrique (HF) dégagé lors de la dégradation de la gomme, selon la réaction chimique :

$$BaSO_4 + 2HF \longrightarrow BaF_2 + SO_3 + H_2O$$

Cette éventuelle formation de BaF_2 ne modifie pas notablement la masse de résidus.

Caractérisation structurale

Parallèlement aux essais thermiques, une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée sur la gomme seule. La figure II.6 présente le spectre infrarouge du FKM et montre ses différentes bandes d'absorption caractéristiques. Les attributions de ces bandes sont résumées dans le tableau II.2.

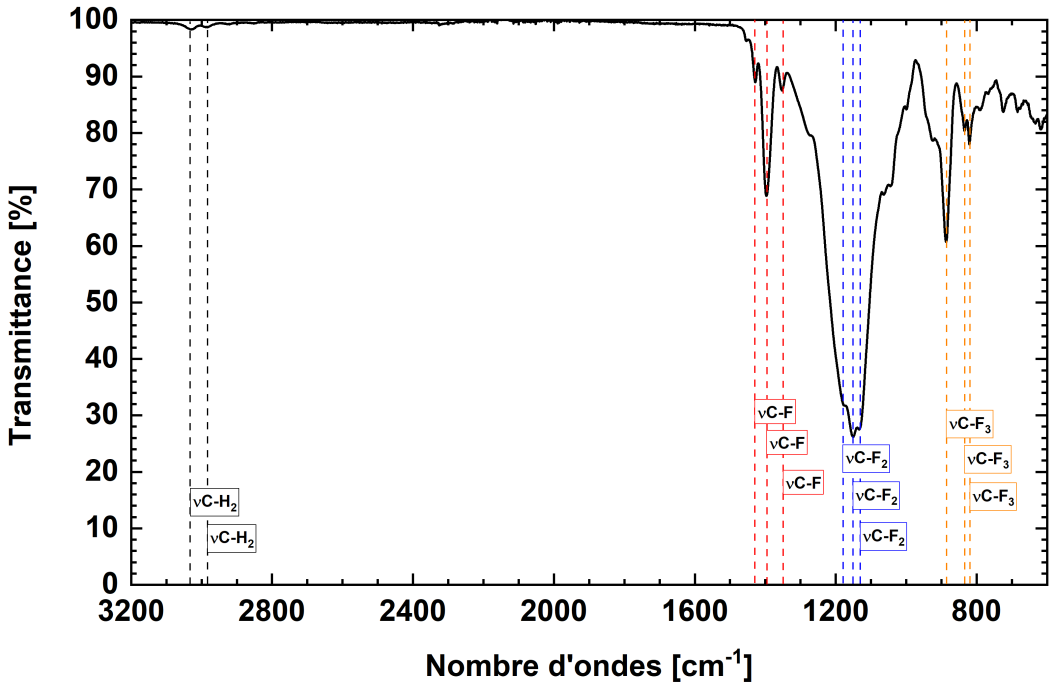


FIGURE II.6 – *Spectre infrarouge du FKM entre 3200 et 600cm^{-1}*

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attribution
3029 2986	ν C – H_2
1429 1397 1353	ν C – F
1179 1152 1131	ν C – F_2
886 835 820	ν C – F_3

TABLEAU II.2 – *Attributions des bandes d'absorption du FKM [73, 74, 75, 76]*

D'après le tableau II.2, toutes les liaisons correspondant à chacun des monomères sont présentes, c'est à dire les liaisons : C – F, C – F_2, C – F_3 et C – H_2. Cependant, la liaison C – Br ne semble pas détectable dans la gamme de nombre d'ondes étudiée, cela peut provenir de la faible proportion de CSM par rapport aux autres monomères.

II.B.2 Système de réticulation

II.B.2.a Présentation

Le peroxyde

Le peroxyde servant d'initiateur à la réaction de réticulation est le 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-ButylPeroxy)Hexane (DBPH), dont la formule semi-développée est présentée dans la figure II.7. Celui-ci a la particularité de posséder deux groupements peroxydes (R_1-O-O-R_2) permettant une plus grande production de radicaux. De plus, la référence utilisée est fournie sur support, c'est à dire en présence d'une part de charges minérales ($CaCO_3/SiO_2$) à hauteur de 55% en masse.

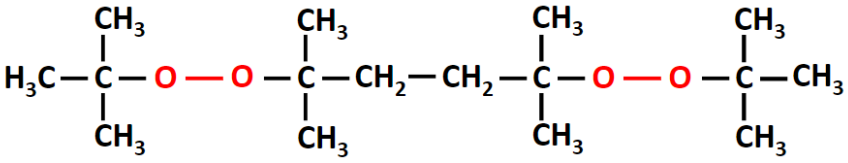


FIGURE II.7 – *Formule semi-développée du peroxyde DBPH*

Le coagent

Lors de ces travaux, le coagent utilisé est l'isocyanurate de triallyle (TAIC), sa formule semi-développée est détaillée dans la figure II.8. Il s'agit d'une molécule trifonctionnelle, présentant des fonctions vinyles à chacune de ses trois extrémités. De plus, la référence utilisée est fournie en présence de 30% en masse de SiO_2.

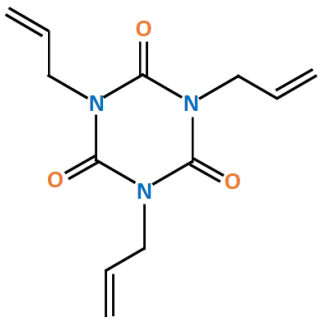


FIGURE II.8 – *Formule semi-développée du coagent TAIC*

II.B.2.b Caractérisation du système de réticulation

Cette partie a pour objectif de mettre en évidence les possibles interactions entre les différents constituants du système de réticulation : le peroxyde et le coagent. Pour cela, ces derniers ont été analysés seuls puis mélangés dans des proportions variables.

Caractérisation du peroxyde

La figure II.9 présente le thermogramme ATG du peroxyde. La dégradation du peroxyde se traduit par une perte de masse en une seule étape quelle que soit l'atmosphère. Cette perte de masse débute vers 100°C avec un maximum à 144°C sous air et 149°C sous azote. De plus, dans

les deux cas, le résidu mesuré est d'environ 55% massique, ce qui est en accord avec le taux de charges minérales donné par le fournisseur. Au vu de la forte similarité des thermogrammes, la présence d'oxygène ne semble pas influencer le processus de dégradation du peroxyde.

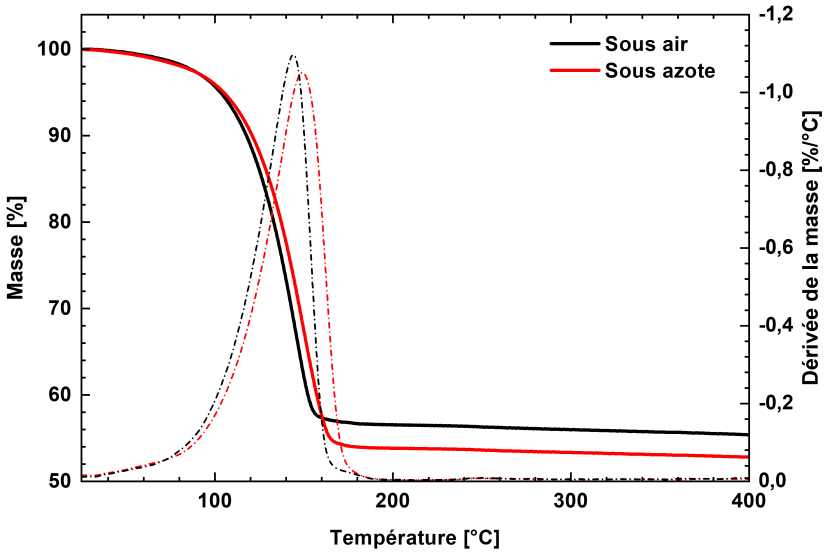


FIGURE II.9 – *Thermogrammes ATG du peroxyde et leur dérivée (sous air et sous azote)*

La Figure II.10 présente le thermogramme DSC du peroxyde. Tout d'abord, il est important de noter qu'il n'y a pas de retour à la ligne de base, contrairement à ce qui est observé dans la littérature [77]. Ceci peut provenir de l'utilisation de creusets percés. En effet, les produits de dégradation du peroxyde, présentés dans le tableau II.3, s'évaporent lors de la chauffe et induisent une perte de masse d'environ 45%, observable sur la figure II.9. De plus, ces dégradations se traduisent en DSC par la présence de plusieurs évènements endothermiques qui se superposent à l'exotherme associé à la dégradation. Cela rend difficilement quantifiable l'enthalpie de dégradation du peroxyde. Cependant, deux phénomènes peuvent être notés, la dégradation du peroxyde semble s'étendre de 125 à 275°C avec un profil assez complexe, et l'évènement majeur se situe à 184°C.

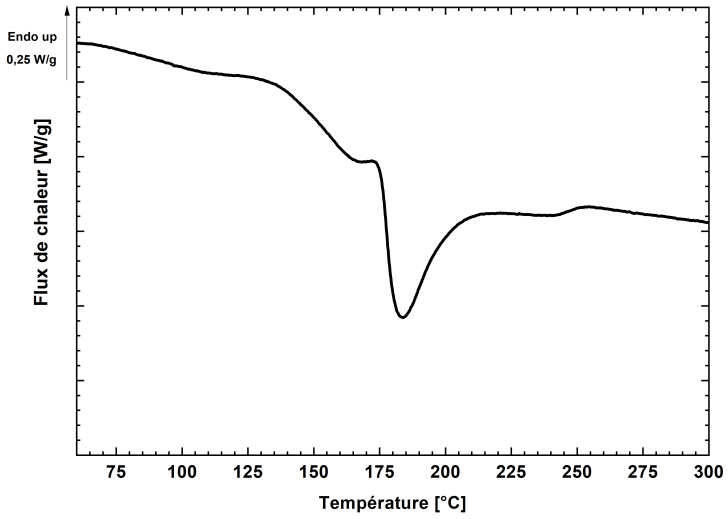


FIGURE II.10 – *Thermogramme DSC du peroxyde*

Produits de décomposition	Quantité (en mol/mol de peroxyde)	Température de vaporisation (°C)
Méthane	0,31	-162
Ethane	0,40	-89
Acétone	1,62	56
Butanol tertiaire	1,65	82
Alcool amylique tertiaire	0,23	102

TABLEAU II.3 – *Produits de décomposition du peroxyde DBPH avec la quantité dégagée par mole de peroxyde[78]*

En plus des essais thermiques, une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée. La figure II.11 présente le spectre infrarouge du peroxyde, la bande d'absorption caractéristique de la liaison $O-O$ à 871cm^{-1} [79] y est mis en évidence.

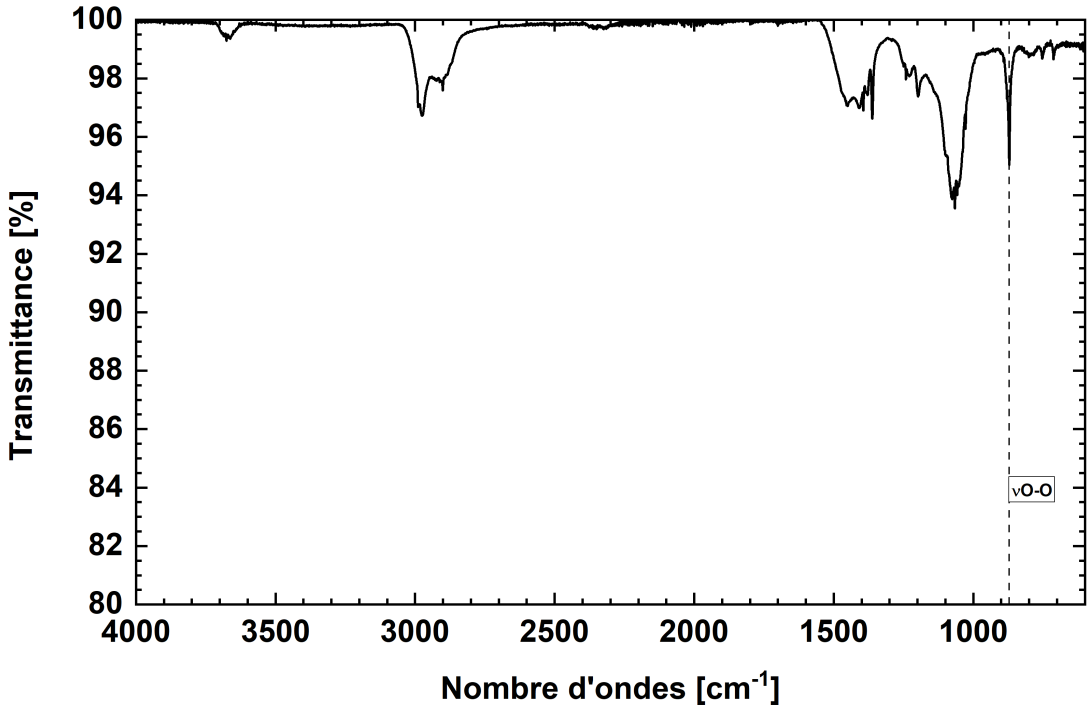


FIGURE II.11 – *Spectre infrarouge du peroxyde DBPH entre 4000 et 600cm^{-1}*

Caractérisation du TAIC

La figure II.12 présente le comportement thermique du TAIC par ATG, sous deux atmosphères différentes. Sous air, le TAIC se dégrade principalement en une étape conduisant à une perte de masse d'environ 71% à 234°C. Il est à noter une faible perte de masse supplémentaire de l'ordre de 3% à 679°C probablement liée au support. Sous atmosphère inerte, la perte de masse liée à la première étape de dégradation (toujours autour de 230°C) est moins importante que celle observée sous air. Cependant elle est complétée par une étape de dégradation supplémentaire à 474°C, entrainant une perte de masse de 16%. Enfin, une dernière étape de dégradation est observée à 698°C amenant une perte de masse de 2%.

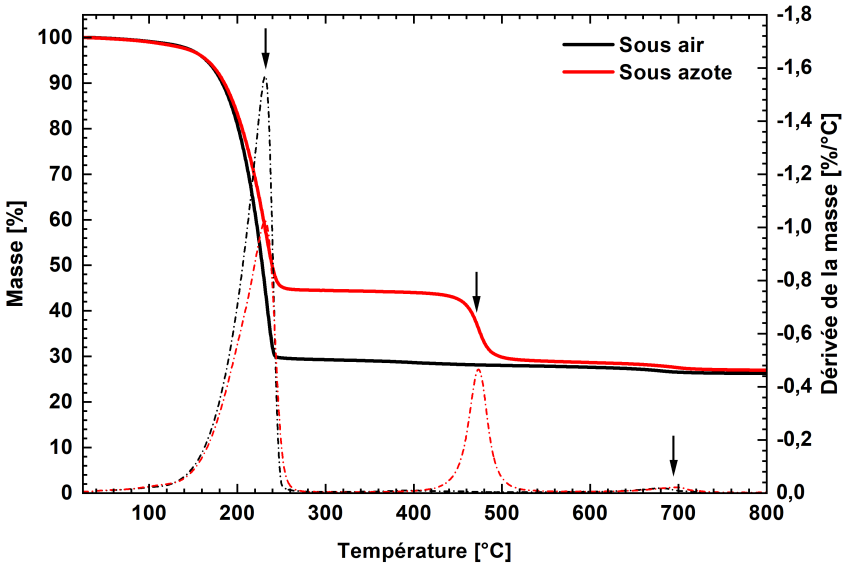


FIGURE II.12 – *Thermogrammes ATG du TAIC et leur dérivée (sous air et sous azote)*

Comme détaillé dans le chapitre I, sous air, les premiers radicaux produits lors de la rupture des liaisons les plus faibles vont réagir avec l'oxygène et augmenter la concentration de radicaux dans le système. Cette augmentation de radicaux permet l'initiation de la seconde réaction bien plus tôt que sous atmosphère inerte. Les taux de résidus en fin d'essai, pour les deux atmosphères, représentent environ 27% et correspondent au taux de support (SiO_2) donné par le fournisseur.

La figure II.13 montre le comportement du TAIC en DSC, lors d'un cyclage en température entre -80°C et 150°C.

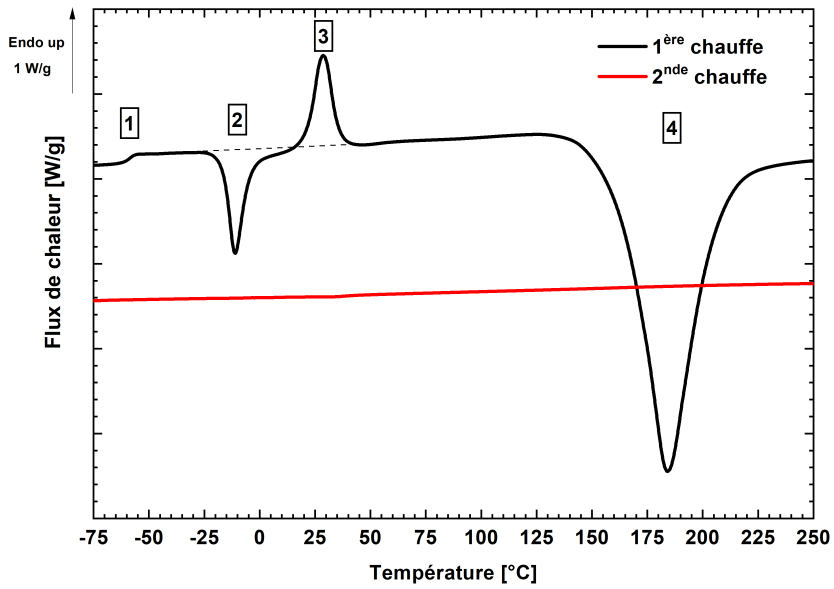


FIGURE II.13 – *Thermogramme DSC du TAIC lors d'une première et d'une seconde chauffe entre -80°C et 250°C*

Lors de la première chauffe, quatre évènements thermiques sont à noter :

1. **-59°C** : transition vitreuse du TAIC
2. **-11°C** : pic de cristallisation froide (ΔH_{cc} = -32J/g)
3. **29°C** : pic de fusion (ΔH_m = 33J/g)
4. **184°C** : dégradation du TAIC

Ce dernier exotherme est attribué à la dégradation du TAIC sur la base des résultats de l'analyse thermogravimétrique en figure II.12. L'enthalpie associée à la dégradation est difficilement mesurable pour les mêmes raisons évoquées dans le cas du peroxyde (vaporisation + absence de retour à la ligne de base). Aucun évènement ne se produit lors de la seconde chauffe, pas même la manifestation d'une transition vitreuse, ce qui confirme une dégradation totale du TAIC.

Parallèlement aux essais thermiques, une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée sur le TAIC. La figure II.4 présente le spectre infrarouge et montre ses différentes bandes d'absorption caractéristiques. Les attributions de ces bandes sont résumées dans le tableau II.4.

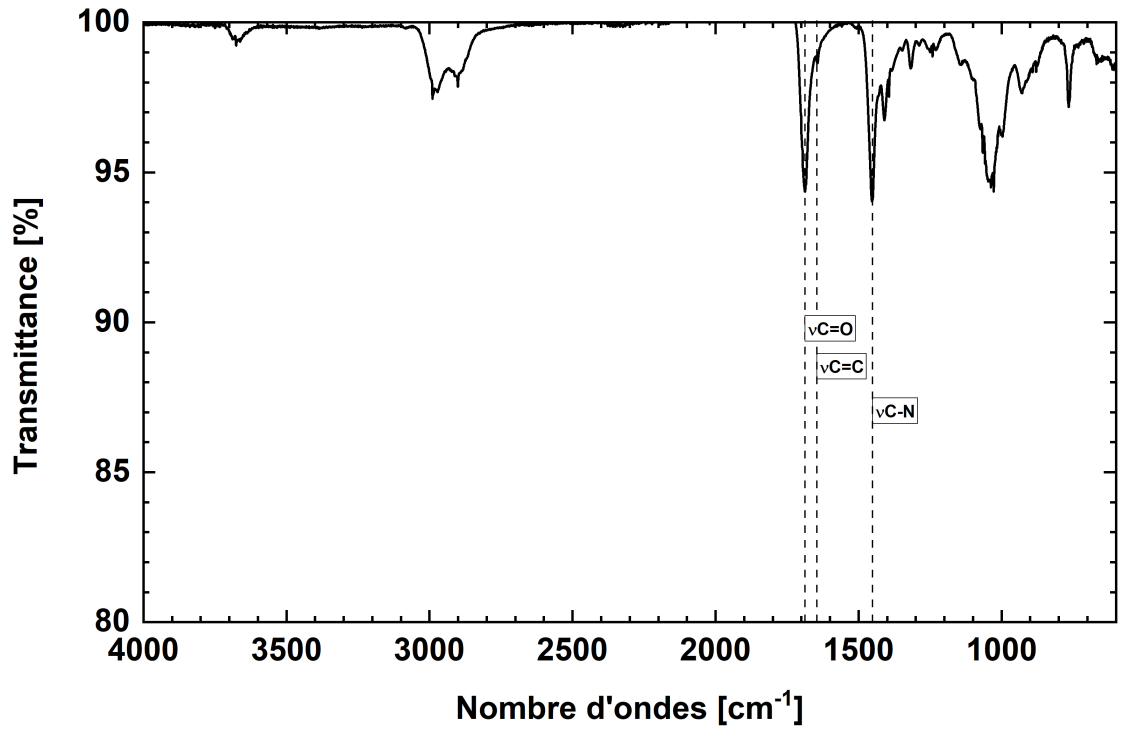


FIGURE II.14 – *Spectre infrarouge du TAIC entre 4000 et 600cm^{-1}*

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attribution
1688	ν C = O
1644	ν C = C
1453	ν C – N

TABLEAU II.4 – *Attributions des bandes d'absorption du TAIC [80, 81, 82, 83]*

Caractérisations de mélanges peroxyde/TAIC

Afin de comprendre les éventuelles interactions entre le peroxyde et le TAIC, plusieurs mélanges avec des rapports massiques différents de TAIC ont été réalisés et caractérisés par analyse thermique. Le rapport massique du TAIC et du peroxyde est défini comme :

$$R_{T/P} = \frac{Masse\ de\ TAIC}{Masse\ de\ peroxyde} \tag{II.20}$$

La figure II.15 regroupe les comportements thermiques mesurés en DSC de mélanges avec trois $R_{T/P}$ différents. Contrairement à chacun des composants pris séparément, les mélanges présentent un premier pic exothermique dépendant de la quantité de TAIC. En effet, l'amplitude et la température de l'exotherme augmentent avec le $R_{T/P}$, passant de 150°C pour un $R_{T/P}$ de 0,96 à 157°C pour un $R_{T/P}$ de 3,11. Ce phénomène est associé à la polymérisation du TAIC en présence d'un initiateur, ici le peroxyde, et est détaillé dans la littérature [84, 85].

De plus, lorsque le TAIC polymérise en "poly-TAIC", le pic associé à la dégradation du TAIC n'est plus présent, cela indique que la polymérisation du TAIC empêche sa dégradation et que le produit de polymérisation se dégrade à plus haute température. Afin de vérifier cette hypothèse, le poly-TAIC obtenu en DSC a été analysé en ATG, la figure II.16 présente son thermogramme en comparaison de celui du TAIC vierge de toutes sollicitations thermiques.

L'allure du thermogramme ATG du poly-TAIC montre plusieurs étapes de dégradation. L'identification de chacune de ces étapes est complexe du fait du moyen d'obtention du poly-TAIC. Cependant, plusieurs phénomènes sont notables : la dégradation commence par une première réaction à 285°C entrainant une faible perte de masse. La seconde réaction, quant à elle, entraine une perte de masse significative à 400°C. Enfin, la polymérisation du TAIC en poly-TAIC semble retarder le processus de dégradation thermique.

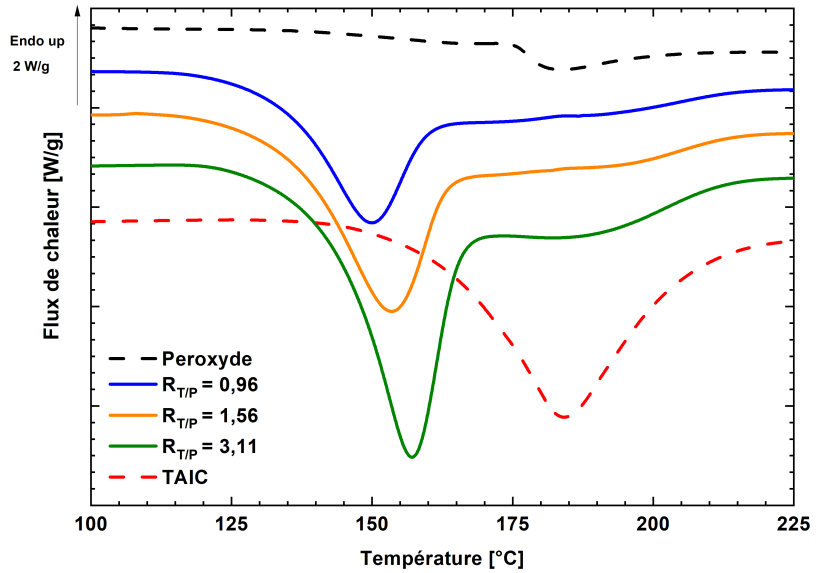


FIGURE II.15 – *Thermogrammes DSC des mélanges TAIC/peroxyde à différents* $R_{T/P}$

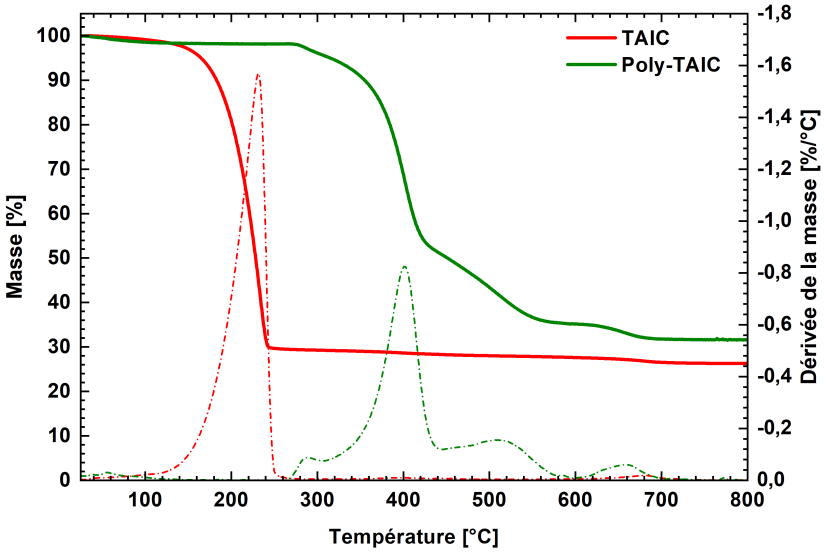


FIGURE II.16 – *Thermogrammes ATG du TAIC et du poly-TAIC ($R_{T/P}$ = 3,11) sous air*

II.B.3 Nanocharges fonctionnalisées : les POSS acrylates

II.B.3.a Présentation

Les POSS qui seront utilisés dans le chapitre IV sont fournis par la société HybridPlastics [54] et se présentent sous la forme d'un liquide incolore. Ils sont constitués d'une structure cage T_8 et ont la particularité d'être multifonctionnalisés (X=8) par des fonctions acryliques. Dans la suite de ce manuscrit ils seront nommés POSS-A (X=8). Leur structure semi-développée est présentée en figure II.17.

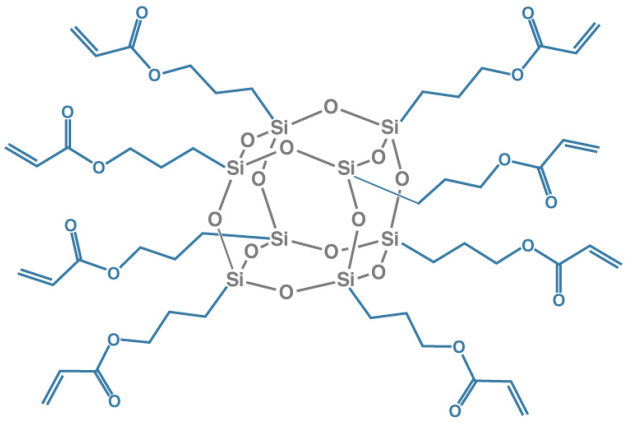


FIGURE II.17 – *Formule semi-développée des POSS-A (X=8) [54]*

II.B.3.b Caractérisation des nanocharges

Caractérisation thermique

Les essais DSC réalisés entre -60 et 300°C sur les POSS-A (X=8) sont présentés en figure II.18. Un très fort exotherme débutant à 225°C est constaté. Certains auteurs [86], ayant étudiés des POSS similaires, associent cet évènement à une auto-polymérisation, en montrant que ce phénomène se

produit d'autant plus tard que la fonctionnalité est élevée, du fait de l'encombrement stérique associé. Ainsi, pour les POSS-A (X=8), cet exotherme est attribué à l'auto-polymérisation se produisant par le biais des fonctions acryliques.

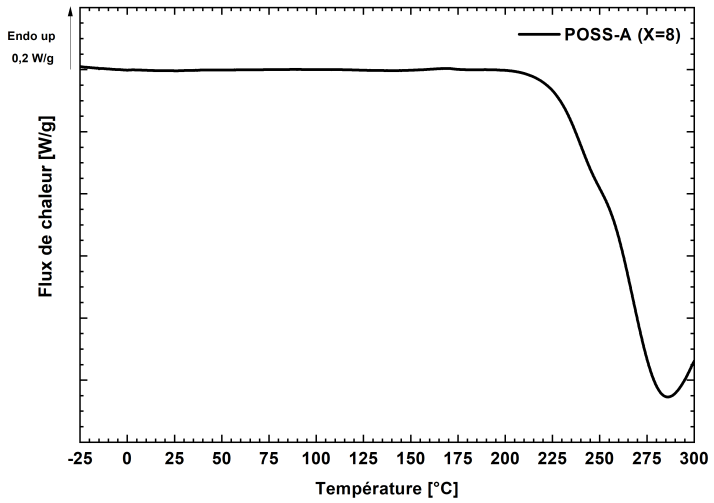


FIGURE II.18 – *Thermogramme DSC du POSS-A (X=8) lors d'une chauffe entre -25°C et 300°C*

Afin de compléter la caractérisation des POSS-A (X=8), des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous deux atmosphères et sont présentées en figure II.19. Sous azote, la dégradation se déroule en deux étapes successives à 438°C et 507°C, donnant lieu à un résidu de 57%. Sous air, la profil du thermogramme est similaire à l'exception de l'apparition d'une troisième étape de dégradation à plus haute température (671°C), cette étape mène à l'obtention d'un résidu de 37%

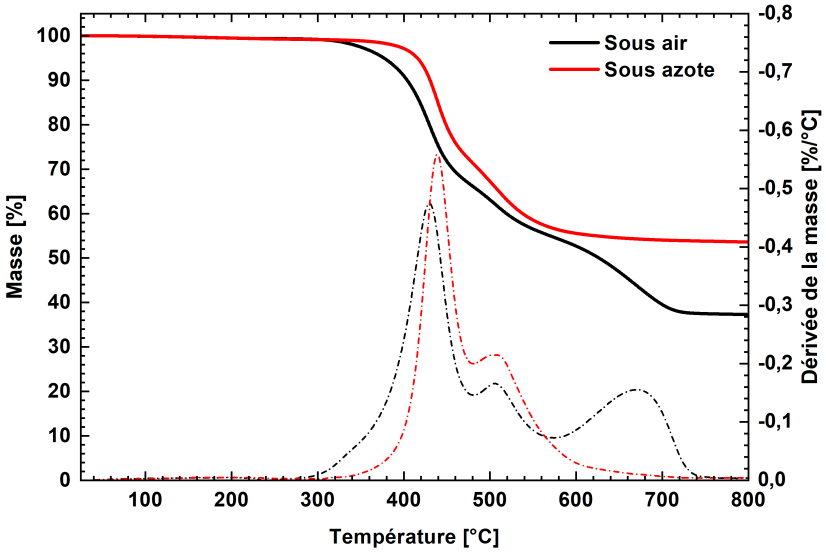


FIGURE II.19 – *Thermogrammes ATG des POSS-A (X=8) et leur dérivée (sous air et sous azote)*

Comme vu dans le chapitre I, des auteurs [58] ont montré que la dégradation thermique des POSS est dépendante de la nature de leur groupement organique. Lorsqu'ils sont substitués par des fonctions alkyles, des phénomènes d'évaporation et de sublimation peuvent être observés sous

atmosphère inerte. Sous air, il se produit une oxydation des parties carbonées et une possible réticulation des cages inorganiques menant à la formation de Silice (SiO_2). Ainsi, en accord avec la littérature [87], les deux premières étapes de dégradation du POSS-A (X=8) semblent correspondre aux groupements fonctionnels acrylate et la dernière étape, sous air, à l'oxydation des parties organiques restantes. De ce fait, la cage inorganique ne semble pas se dégrader dans cette gamme de température. Ce phénomène est observé pour les POSS possédant des groupes organiques volumineux.

Caractérisation structurale

En parallèle des analyses thermiques, une caractérisation des POSS-A (X=8) par spectoscopie infrarouge a été réalisée et est présentée en figure II.20. L'objectif est de mettre en évidence les bandes d'absorption caractéristiques à l'aide de la littérature, celles-ci sont résumées dans le tableau II.5.

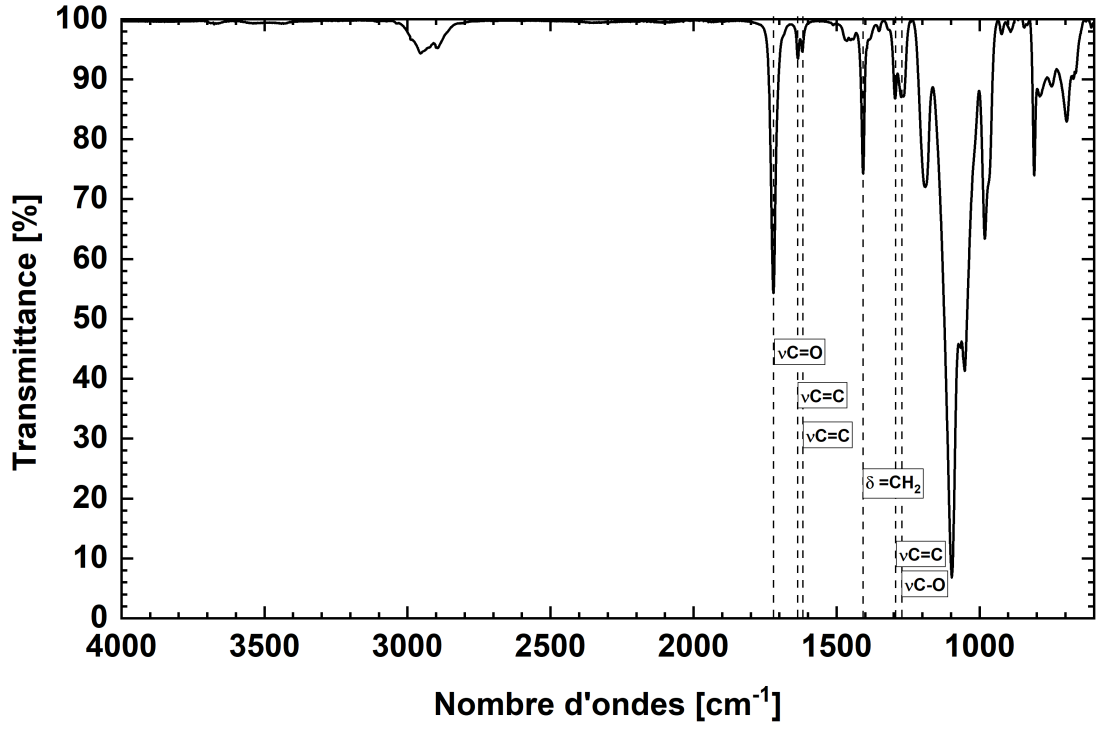


FIGURE II.20 – *Spectre infrarouge des POSS-A (X=8) entre 4000 et 600cm^{-1}*

Nombre d'ondes (cm^{-1})	Attribution
1719	ν C = O
1636 1621	ν C = C
1408	δ = CH_2
1294	ν C = C
1274	ν C − O

TABLEAU II.5 – *Attributions des bandes d'absorption des POSS-A (X=8) [88, 89]*

II.B.4 Fabrication des mélanges élastomères

Les différentes réactions entre le peroxyde et le TAIC ayant été déterminées, la prochaine étape est d'incorporer le système de réticulation dans le FKM, afin d'obtenir des mélanges dits "crus", c'est-à-dire non réticulés.

Toutes les références de cette étude ont été mises en œuvre sur un mélangeur externe schématisé sur la figure II.21. Dans un premier temps, l'élastomère est cisaillé entre deux cylindres contrarotatifs. Lorsque l'élastomère forme un manchon continu, le système de réticulation (peroxyde + coagent) est ajouté progressivement afin de conserver une continuité matière. Enfin, les différentes charges sont additionnées lentement pour garder un mélange homogène. Pour faciliter l'incorporation de certaines charges, une quantité de noir de carbone N990, à hauteur de 5phr, a été adjointe dans tous les mélanges. Il a été vérifié que sa présence n'influait pas sur les mécanismes de réticulation.

Afin d'obtenir des plaques de 15cm de côté et 2mm d'épaisseur, les dimensions du manchon sont contrôlées avec l'écartement des cylindres ainsi qu'avec les guides présents de chaque coté de l'élastomère cisaillé.

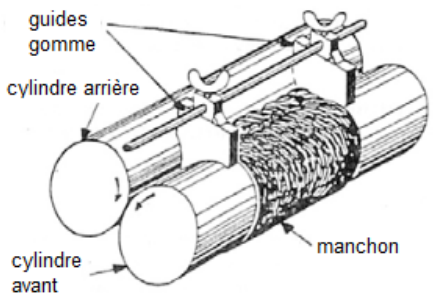


FIGURE II.21 – *Schéma représentant un mélangeur externe [90]*

La réticulation du mélange élastomère est réalisée par thermocompression : la matière prélevée sur le manchon est chauffée à 150°C pendant 45min entre deux plaques, à pression constante (200bars). Il s'ensuit une étape de post-vulcanisation de 6h à 180°C dans une étuve avec une circulation d'air. Afin que les éprouvettes destinées aux analyses mécaniques (DMA et Traction) soient sollicitées parallèlement au sens de calandrage, celui-ci est noté sur chacune des plaques.

II.B.5 Vieillissements thermo-oxydatifs

Le chapitre V se concentre sur l'étude des matériaux vieillis. Pour ce faire, des vieillissements thermo-oxydatifs sont réalisés dans une étuve à circulation d'air. Les échantillons sont découpés et pesés au préalable. Ils sont ensuite pendus dans l'étuve de telle façon qu'il subsiste un espace suffisant entre deux éprouvettes pour permettre la libre circulation de l'air.

Les différentes éprouvettes sont vieillies entre douze heures et quatre-vingt-quatre jours à 250°C. Après vieillissement, les éprouvettes refroidissent à température ambiante et sont de nouveau pesées avant utilisation. Ceci permet de calculer la perte de masse associée à chaque temps de vieillissement.

Conclusions du chapitre

- ➢ Le FKM étudié est un élastomère partiellement fluoré contenant quatre monomères dont l'un, nommé CSM, de formule chimique inconnue, est supposé être le siège de la réticulation.
- ➢ Les différentes liaisons du FKM sont identifiables par spectroscopie infrarouge, sauf la liaison $C-Br$ présente sur le CSM.
- ➢ Le système de réticulation est composé d'un peroxyde : le DBPH et d'un coagent : le TAIC.
- ➢ La dégradation du peroxyde débute aux alentours de 125°C.
- ➢ En présence de peroxyde, le TAIC polymèrise en poly-TAIC, cette réaction décelée par DSC se produit vers 150°C et semble se décaler vers les hautes températures avec l'augmentation de la quantité de TAIC.
- ➢ La dégradation principale du poly-TAIC, observée en ATG, se situe proche de 400°C.
- ➢ Les mélanges élastomères utilisés dans les prochains chapitres sont des plaques, obtenues par thermocompression, réticulées pendant 45min à 150°C et post-vulcanisées 6h à 180°C.

Chapitre III

Étude de la structure d'un FKM pour comprendre sa dégradation thermique

Ce troisième chapitre a pour objectif d'identifier les facteurs limitant l'utilisation du FKM à haute température. A ces fins, il est indispensable de connaître l'état du réseau réticulé. Ainsi, dans un premier temps, l'étude des mécanismes de réticulation permet une meilleure compréhension du rôle de chacun des constituants du mélange, notamment en ce qui concerne le peroxyde et le coagent. A la suite, une schématisation de l'histoire réactionnelle impliquant les différents acteurs de la réticulation est proposée. Enfin, en s'appuyant sur ces conclusions, plusieurs analyses vont permettre de sonder la structure, notamment en termes de densité de réticulation. La stabilité thermique des mélanges étudiés sera déterminée par ATG.

En ce qui concerne les mécanismes de réticulation, un premier mélange ne contenant pas de TAIC (FKM-T0) est réalisé dans le but de définir l'action du peroxyde seul dans le processus de réticulation du FKM. Il est à noter qu'il est impossible de mettre en forme ce mélange en format plaque du fait d'un phénomène de "bullage" important. Il n'a donc été caractérisé qu'à l'état cru. Ensuite, plusieurs mélanges faisant varier la quantité de TAIC sont étudiés afin d'établir le rôle de ce coagent dans la réticulation du fluoroélastomère (FKM-T1 à FKM-T10). Les différentes formulations utilisées sont présentées dans le tableau III.1. Les échantillons analysés dans la suite de ce manuscrit ont été obtenus selon le protocole présenté dans le chapitre II. Enfin, en s'appuyant sur la compréhension de la structure, la stabilité thermique des différents mélanges réticulés a été déterminée par analyse thermogravimétrique.

		FKM-T0	**FKM-T1**	**FKM-T2**	**FKM-T3**	**FKM-T5**	**FKM-T10**
Gomme	**FKM**	**98,0**	**98,0**	**98,0**	**98,0**	**98,0**	**98,0**
	$BaSO_4$	*2,0*	*2,0*	*2,0*	*2,0*	*2,0*	*2,0*
Peroxyde	**DBPH**	**1,4**	**1,4**	**1,4**	**1,4**	**1,4**	**1,4**
	$CaCO_3/SiO_2$	*1,6*	*1,6*	*1,6*	*1,6*	*1,6*	*1,6*
Coagent	**TAIC**	**0**	**1,0**	**2,0**	**3,0**	**5,0**	**10,0**
	SiO_2	*0*	*0,4*	*0,8*	*1,3*	*2,2*	*4,3*
Noir de carbone N990		**5,0**	**5,0**	**5,0**	**5,0**	**5,0**	**5,0**

TABLEAU III.1 – *Mélanges de FKM/peroxyde avec différents taux de TAIC, les quantités sont données en phr (parts per hundred rubber)*

III.A Capacité du FKM à réticuler en présence de peroxyde

Cette partie a pour but de déterminer les possibles réactions entre le FKM et le peroxyde. Pour cela, diverses analyses thermiques ont été réalisées sur l'échantillon ne contenant pas de TAIC (FKM-T0) avant réticulation. Le chapitre I a montré que de nombreux élastomères peuvent être réticulés au peroxyde. Ainsi, un premier mélange constitué de FKM, de peroxyde et de noir de carbone (FKM-T0) a été réalisé puis caractérisé par analyses thermiques (DSC, MDR) à l'état cru afin de suivre la réaction de réticulation lors d'un isotherme ou d'une rampe en température.

La figure III.1 présente l'évolution du couple mesuré par MDR à 150°C pour la gomme seule ainsi que pour le mélange FKM-T0 (sans TAIC).

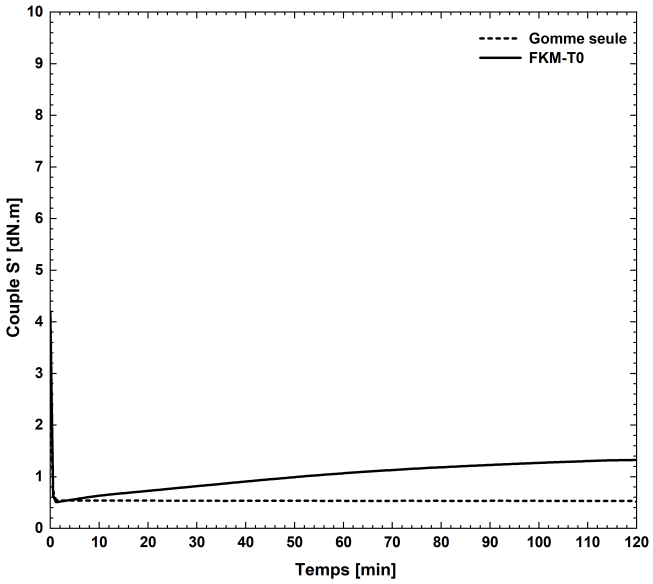


FIGURE III.1 – *Analyse MDR de la gomme seule et du FKM-T0 à 150°C*

Pour le FKM seul, la différence de couples $M_H - M_L$ n'évolue pas au cours de l'essai alors qu'une légère augmentation est observée pour le mélange contenant du peroxyde. Cette analyse indique que sans peroxyde ni coagent, le FKM seul ne forme pas de ponts de réticulation à 150°C. De plus, lorsque du peroxyde est ajouté au système, l'augmentation de couple observée semble trop faible pour correspondre à une réaction de réticulation. En outre, l'allure générale de la courbe ne correspond pas à ce qui est classiquement observé pour un élastomère réticulé à la fin de l'analyse [39]. Afin de confirmer l'absence de réticulation, un échantillon prélevé sur la pastille post-MDR a été mis en solution dans du MEK (butanone). Une dissolution complète est constatée, ce qui confirme que l'élastomère n'a pas réticulé.

L'augmentation de couple observée pourrait correspondre à la dégradation du peroxyde. En effet, comme les radicaux ne semblent pas réagir avec les macromolécules pour former des macroradicaux et conduire à la réticulation du système, ils se décomposent entrainant ainsi la formation de produits volatils. Ceci est en accord avec le phénomène de bullage observé lors de la tentative de fabrication des plaques.

Afin de corroborer cette hypothèse, des analyses DSC ont été effectuées sur le FKM-T0 cru et sont présentées en figure III.2. Le thermogramme du FKM-T0 montre deux faibles exothermes vers 125°C et 200°C. Cependant, il est intéressant de noter que le profil du thermogramme ne correspond pas à celui du peroxyde seul (cf. chapitre II, figure II.10). Néanmoins, ces deux exothermes peuvent être attribués à la dégradation du peroxyde en radicaux. La différence peut s'expliquer par la présence du FKM. En effet, le peroxyde étant dispersé dans un milieu visqueux les réactions possibles entre les produits de dégradation doivent être limitées et l'évaporation (phénomène endothermique) des produits volatils doit être ralentie, modifiant le profil du thermogramme. Enfin, le peroxyde étant en faible proportion, la précision de la mesure n'est peut être pas suffisante pour déceler les faibles variations du signal.

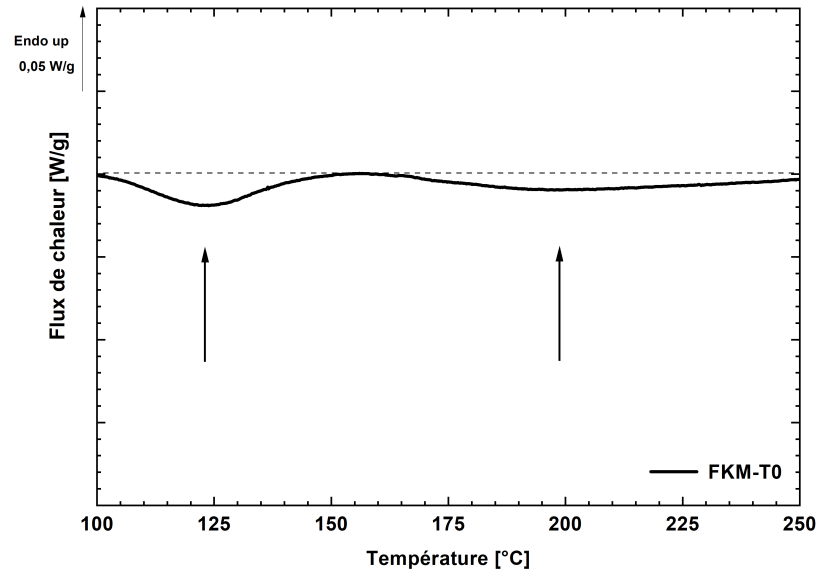


FIGURE III.2 – *Thermogramme DSC du mélange sans TAIC (FKM-T0)*

Afin de s'assurer que le peroxyde s'est complètement décomposé en produits volatils sans réaction avec le FKM, des analyses ATG ont été réalisées sur le FKM-T0, les résultats sont illustrés en figure III.3.

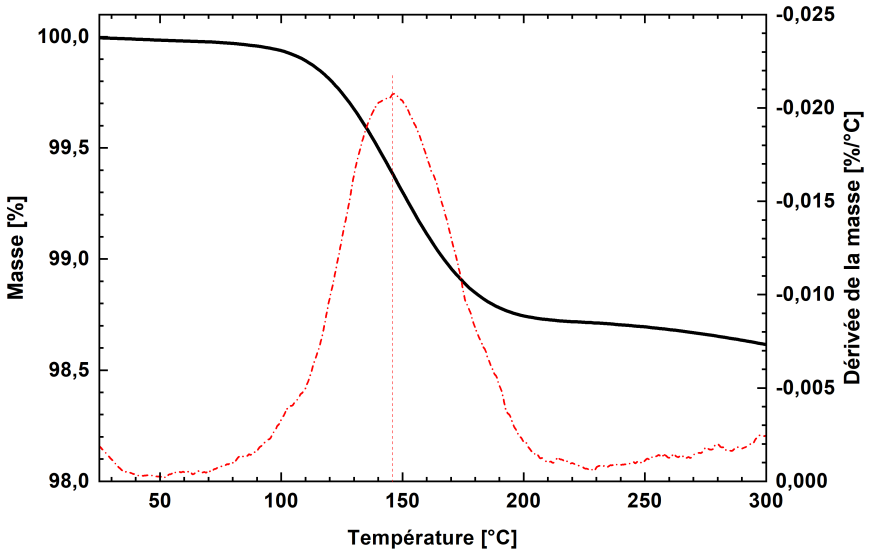


FIGURE III.3 – *Thermogrammes ATG et DTG du mélange sans TAIC (FKM-T0)*

Le thermogramme met en évidence une première étape de dégradation vers 145°C conduisant à une perte de masse d'environ 1,4% ce qui correspond au pourcentage massique de peroxyde présent dans le système (1,3%). Ainsi, cela semble confirmer que la totalité du peroxyde se décompose en produits volatils, et donc qu'il ne réagit pas avec le FKM.

Pour résumer, contrairement à de nombreux systèmes, le peroxyde seul ne permet par la réticulation du FKM. Les radicaux formés lors de la décomposition thermique du peroxyde ne réagissent

pas avec les macromolécules pour donner des macroradicaux. Sans eux, il est impossible d'obtenir un pontage direct par recombinaison menant à une réticulation. Ainsi, le peroxyde se consomme totalement en réagissant avec lui-même pour former des produits volatils. La suite du manuscrit se focalise sur l'ajout de TAIC dans le système pour déterminer son rôle dans les réactions pouvant mener à une réticulation.

III.B Contribution du TAIC dans le processus de réticulation du FKM

Afin de comprendre le rôle du coagent dans les mécanismes de réticulation, les mêmes analyses thermiques ont été effectuées sur les mélanges contenant différents taux de TAIC (tableau III.1). En complément, d'éventuels changements conformationnels induits par l'étape de réticulation ont été suivis par spectroscopie infrarouge.

III.B.1 Le coagent : acteur essentiel de la réticulation

La figure III.4 présente l'évolution du couple mesuré par MDR à 150°C en fonction du temps, pour les différents mélanges contenant du TAIC. La gomme seule ainsi que le FKM-T0 y sont aussi représentés à titre comparatif.

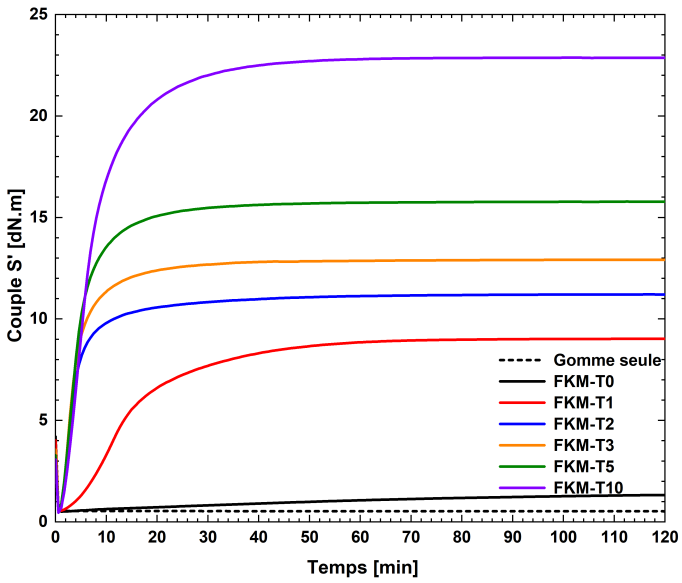


FIGURE III.4 – *Analyses MDR des mélanges contenant différents taux de TAIC à 150°C*

Contrairement à ce qui est constaté sans coagent, l'ajout de TAIC au système FKM/peroxyde conduit à une augmentation notable du couple au cours du temps jusqu'à atteindre un plateau. En effet, en présence de TAIC les courbes obtenues par MDR sont similaires à celles observées classiquement lors de la réticulation d'un élastomère [39]. Ceci semble indiquer que le TAIC présente un caractère indispensable à la réticulation du FKM au peroxyde, puisque sans sa présence l'évolution du couple est quasi nulle. La cinétique pour atteindre le plateau semble identique pour tous les échantillons sauf pour le FKM-T1 contenant la plus faible quantité de TAIC (1phr). De plus, la valeur du couple mesuré sur le plateau (M_H) est fonction du taux de TAIC. La différence $M_H - M_L$ est présentée pour chaque échantillon en figure III.5. Celle-ci augmente linéairement avec

la quantité de TAIC à partir de 3phr dans le système. Il est à noter que les mélanges contenant le moins de TAIC (FKM-T1 et FKM-T2) semblent s'écarter de cette linéarité en présentant une différence de couple inférieure.

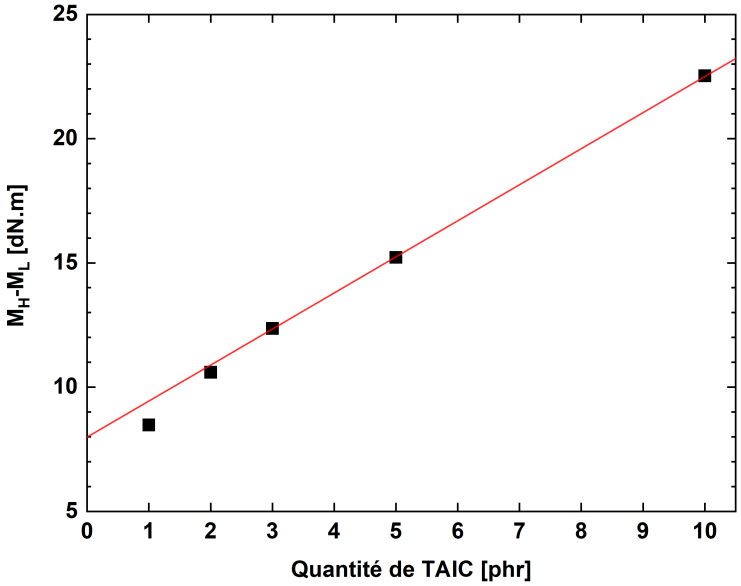


FIGURE III.5 – *Évolution de la différence de couple $M_H - M_L$ en fonction de la quantité de TAIC (les écarts types de mesure sont de l'ordre de 0,1dN.m)*

Au regard de ces résultats, il semble que les mécanismes réactionnels soient différents entre les faibles taux ($\leqslant$ 2phr) et les forts taux ($\geqslant$ 3phr) de TAIC. Hypothétiquement, plusieurs réactions peuvent expliquer l'évolution du couple observée par MDR :

— La formation de pontages chimiques directs entre deux macromolécules. Cette éventualité a été écartée par le fait qu'aucune réticulation ne soit possible en l'absence de TAIC.

— La polymérisation radicalaire du TAIC en poly-TAIC (cf. chapitre II), schématisée en figure III.6. Au vu de la fonctionnalité des TAIC, le polymère formé ne sera pas linéaire, il pourra être assimilé à un thermodur [84].

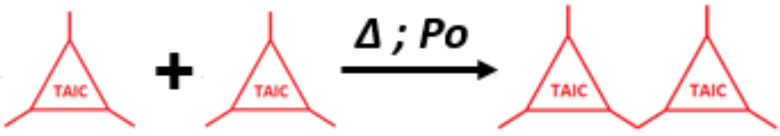


FIGURE III.6 – *Schématisation de la polymérisation du TAIC*

— La réaction entre les coagents et les macromolécules, comme schématisé en figure III.7. Il est à noter que seule cette réaction peut mener à une véritable réticulation de l'élastomère.

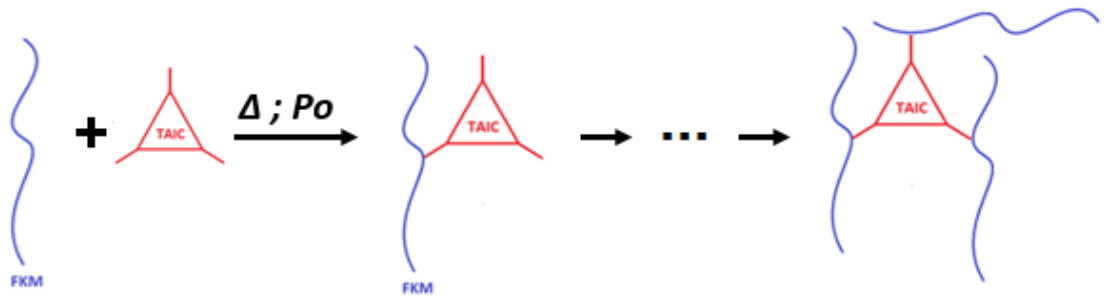


FIGURE III.7 – *Schématisation de la réaction entre le FKM et le TAIC*

Ces réactions sont des mécanismes radicalaires, nécessitant les radicaux apportés lors de la dégradation du peroxyde, d'où son caractère indispensable mais insuffisant à la réticulation du FKM.

III.B.2 Mécanismes réactionnels mis en jeu

Afin de déterminer si une ou plusieurs de ces réactions se produisent, des analyses DSC ont été réalisées sur les échantillons avant réticulation. La figure III.8 illustre les thermogrammes ainsi obtenus lors d'une chauffe depuis la température ambiante jusqu'à 300°C à 20°C/min.

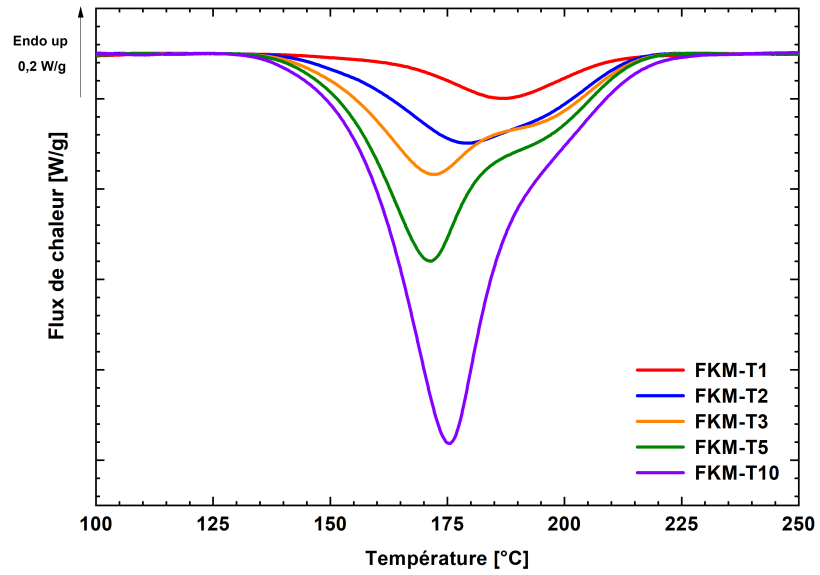


FIGURE III.8 – *Thermogrammes DSC des mélanges avant réticulation contenant différents taux de TAIC lors d'une chauffe entre 25°C et 300°C*

Comme pour les analyses MDR, le comportement thermique en DSC est fortement dépendant de la quantité de TAIC. En effet, à 1phr de TAIC, une seule réaction exothermique est constatée à 187°C tandis qu'à 3phr et plus, les mélanges présentent deux exothermes. Dans ce dernier cas, lorsque la quantité de TAIC augmente, le premier pic se décale vers les hautes températures. Ce phénomène a déjà été observé sur les mélanges Po/TAIC dans le chapitre II (figure II.15) dans la même gamme de température lorsque le ratio TAIC/Po augmentait, et a été associé à la polymérisation du TAIC. Le second exotherme, quant à lui, ne semble pas varier avec le taux de TAIC. Enfin, à 2phr le comportement est intermédiaire, il est difficile de statuer sur la présence

d'un seul pic dissymétrique ou de deux exothermes proches comme dans le cas de 3phr et plus de TAIC.

Afin d'évaluer la dépendance des diverses réactions exothermiques avec le coagent, les thermogrammes normalisés par la quantité de TAIC sont présentés en figure III.9.

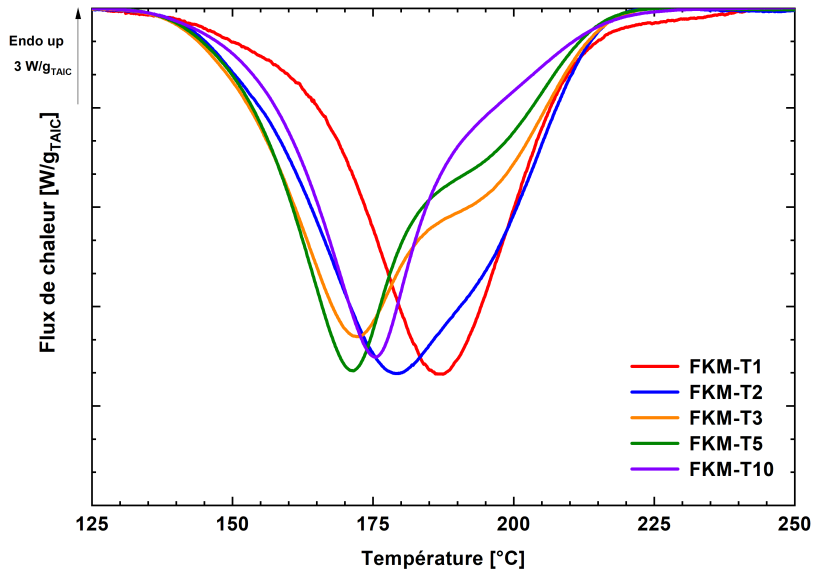


FIGURE III.9 – *Thermogrammes DSC normalisés par la quantité de coagent pour les mélanges avant réticulation contenant différents taux de TAIC lors d'une chauffe entre 25°C et 300°C à 20°C/min*

Rapportée à la quantité de TAIC, l'amplitude des exothermes du FKM-T1 et du FKM-T2 est quasi équivalente à celle du premier événement thermique observé dans les mélanges contenant 3phr et plus de TAIC. Cependant, pour ces derniers, le second pic est indépendant de la quantité de TAIC.

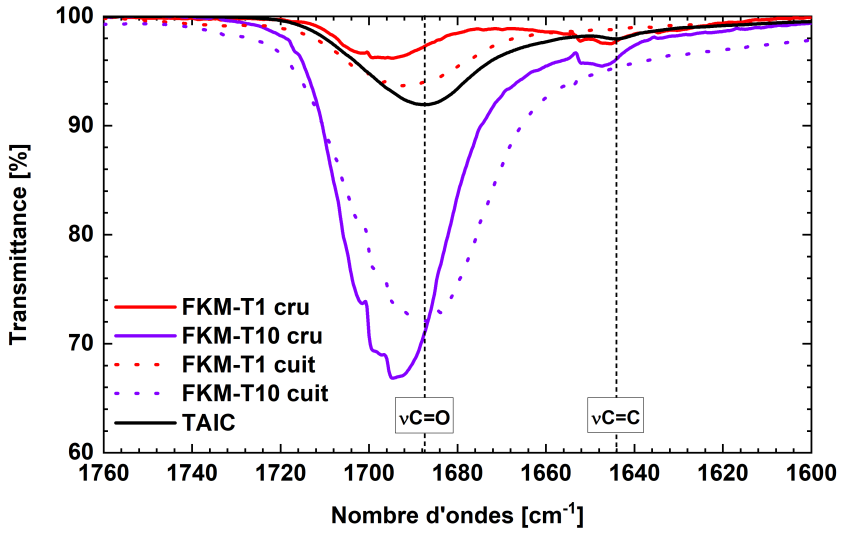
Pour de faibles taux de TAIC (cas du FKM-T1), il semble qu'une seule réaction se produise menant à la réticulation du FKM, celle-ci correspond à la réaction entre le FKM et le TAIC. Dans ce cas, les coagents ne réagissent pas entre eux car ils sont dispersés et en trop faible quantité dans la matrice élastomère. Ainsi, le réactif limitant de la réticulation est le TAIC.

A 2phr, le comportement thermique est intermédiaire. Il semble que les TAIC soient en assez grande quantité pour réagir partiellement entre eux. Ensuite, les TAIC réagissent avec le FKM par le biais des CSM permettant de réticuler l'élastomère.

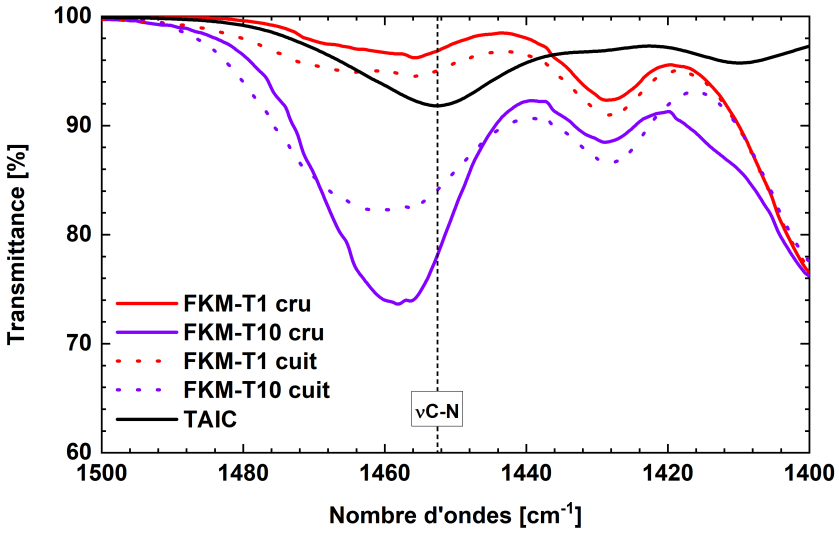
Au-delà de 2phr, les TAIC sont assez nombreux pour, dans un premier temps se rencontrer, réagir entre eux et former le poly-TAIC. Il s'en suit la réaction entre le poly-TAIC et les CSM du FKM, ces derniers étant dans ce cas les réactifs limitants de la réaction de réticulation.

III.B.3 Changements conformationnels observés lors de l'étape de réticulation

Les analyses précédentes ont montré que la réticulation du FKM est dépendante du taux de TAIC. Dans tous les cas, ces derniers semblent réagir complètement par polymérisation et/ou par la réticulation. Des analyses vibrationnelles par spectroscopie infrarouge ont été réalisées pour déterminer les changements conformationnels dans le TAIC. La figure III.10 illustre les spectres obtenus pour les mélanges FKM-T1 et FKM-T10 avant et après réticulation, le spectre du TAIC y est ajouté à titre comparatif.



(a)



(b)

FIGURE III.10 – *Spectres infrarouges des mélanges FKM-T1 et FKM-T10 avant et après réticulation dans les zones d'intérêt : (a) 1760 - 1600cm^{-1} et (b) 1500 - 1400cm^{-1}*

Dans les deux mélanges crus, les bandes caractéristiques du TAIC (ν C = O, ν C = C et ν C − N), identifiées dans le chapitre II, sont présentes mais décalées vers les plus hauts nombres d'ondes par rapport au TAIC seul. Après réticulation, plusieurs phénomènes sont à noter. Tout d'abord, la bande caractéristique de la liaison C = C n'apparait plus. Ensuite, pour le FKM-T10 la valeur caractéristique de la bande de la liaison C = O revient à celle mesurée pour le TAIC seul et se décale légèrement dans la même direction pour le FKM-T1. Enfin, pour les deux mélanges, la position de la bande caractéristique de la liaison C − N reste décalée cependant une diminution d'amplitude et un élargissement sont observés.

A température ambiante, le TAIC est cristallin mais proche de sa température de fusion (cf. chapitre II). Lors de l'étape de mélangeage, la friction des cylindres avec la gomme entraine une légère élévation de température permettant la fusion des cristaux. Ainsi, le TAIC ne forme plus de structure ordonnée dans le mélange cru, ce qui explique le décalage de certaines bandes caractéristiques.

L'étape de réticulation entraîne une réaction des TAIC (entre eux) ou avec le FKM, cela se traduit par la consommation des groupements fonctionnels du TAIC. Ainsi, la bande caractéristique de la liaison C = C n'apparait plus pour le matériau réticulé. De plus, dans cet état, les TAIC sont plus ou moins liés entrainant un élargissement et un décalage des bandes caractéristiques restantes.

III.B.4 Proposition d'une histoire réactionnelle

Pour résumer, l'étude des mécanismes réactionnels mène à penser que la réticulation du FKM est pilotée par la quantité de TAIC dans le mélange. En son absence aucune réaction n'est observée, ce qui montre leur caractère indispensable. De plus, en faible quantité les TAIC réagissent seulement avec la matrice élastomère pour former des nœuds de réticulation. A partir d'un certain seuil, proche de 2phr, les TAIC commencent à être en assez grande quantité pour avoir la possibilité de réagir entre eux. Au-delà (3phr et plus), les TAIC polymérisent de plus en plus et tous les points d'ancrage de réticulation sont consommés. La figure III.11 résume ces conclusions en schématisant les réactions se déroulant dans le matériau lors de la réticulation en fonction de la quantité de TAIC.

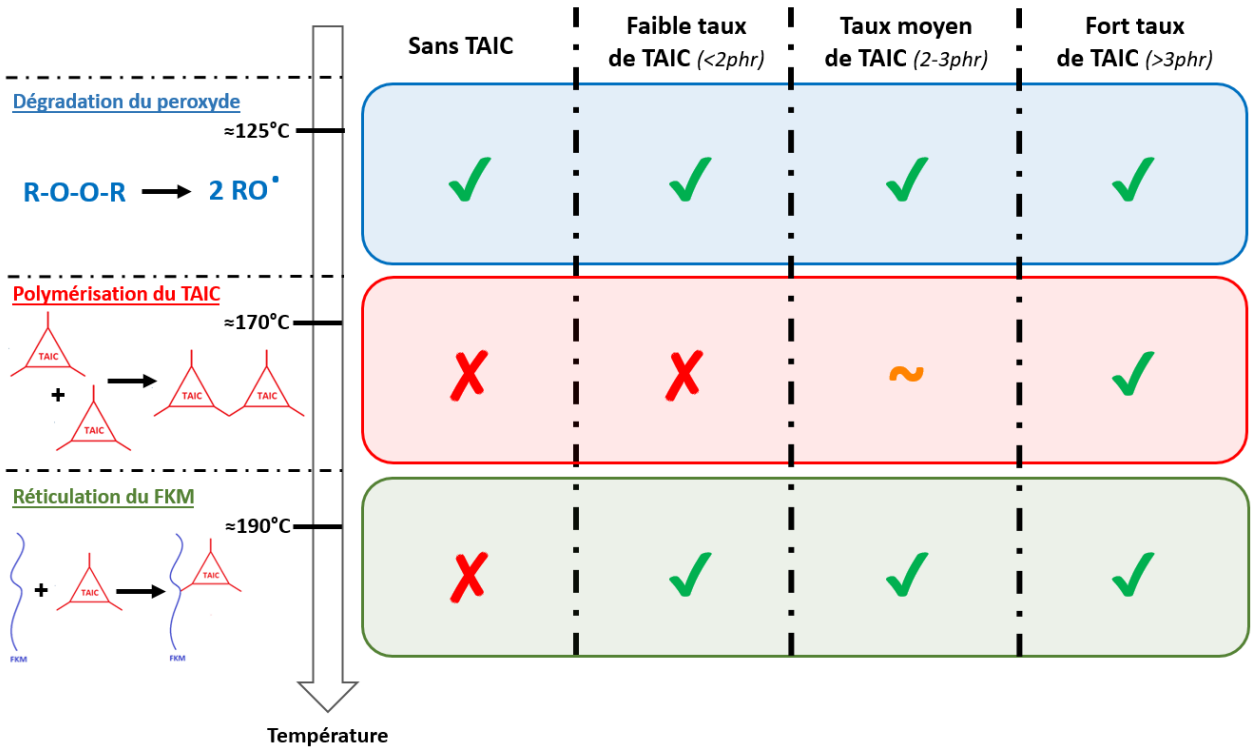


FIGURE III.11 – *Schéma récapitulatif des réactions se déroulant lors de la réticulation du FKM en fonction de la quantité de TAIC initialement présente*

III.C Structure du FKM et comportement mécanique après réticulation

Cette partie s'intéresse à la structure du réseau obtenu après réticulation en fonction du taux de TAIC incorporé au mélange. Pour rappel, les plaques ont été réticulées 45min à 150°C et post-réticulées 6h à 180°C. Ainsi, plusieurs analyses ont été effectuées pour sonder la structure, notamment par le biais de la détermination de la densité de réticulation du matériau.

III.C.1 Évolution de la mobilité moléculaire du FKM avec l'ajout de TAIC

La figure IV.11 illustre l'évolution de la température de transition vitreuse (mesurée en DSC) pour les mélanges après réticulation en fonction du taux de TAIC.

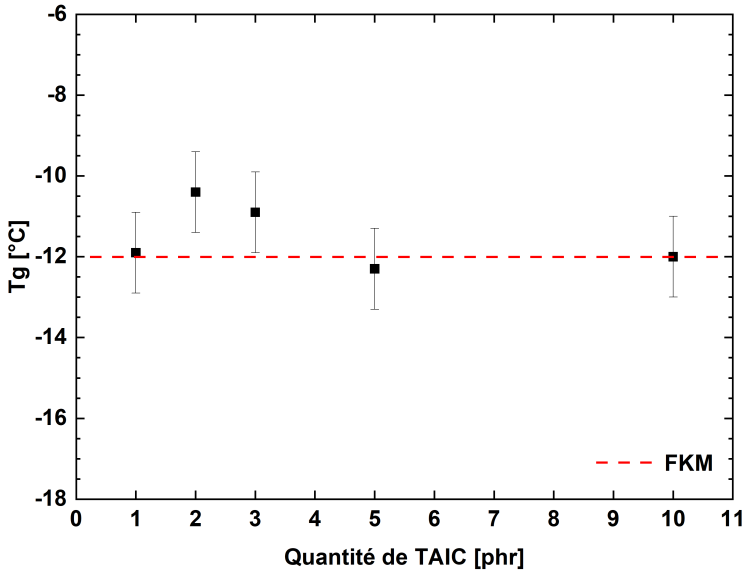


FIGURE III.12 – *Évolution de la température de transition vitreuse mesurée en DSC à 20K/min en fonction de la quantité de TAIC et comparaison au FKM seul*

La température de transition vitreuse n'évolue pas de manière significative avec la quantité de TAIC et est équivalente à la Tg du FKM seul (non réticulé). La précision de la mesure par DSC ne permet pas de statuer sur une possible évolution de la densité de réticulation fonction de la quantité de TAIC. Ce résultat n'est pas surprenant car, comme vu dans le chapitre I, la transition vitreuse n'augmente que très faiblement avec la densité de réticulation (dans la gamme du niveau de réticulation d'un élastomère). Il est à noter qu'aucun autre événement thermique n'a été observé jusqu'à 300°C pour chacun de ces matériaux indiquant que les réactions associées à la réticulation sont complètes.

Afin de comprendre plus amplement l'impact du TAIC sur la structure, des analyses DMA ont été effectuées. Ainsi, la figure III.13 présente l'évolution du module de conservation E' en fonction de la température, ainsi qu'un zoom sur le plateau caoutchoutique des échantillons entre 25 et 240°C.

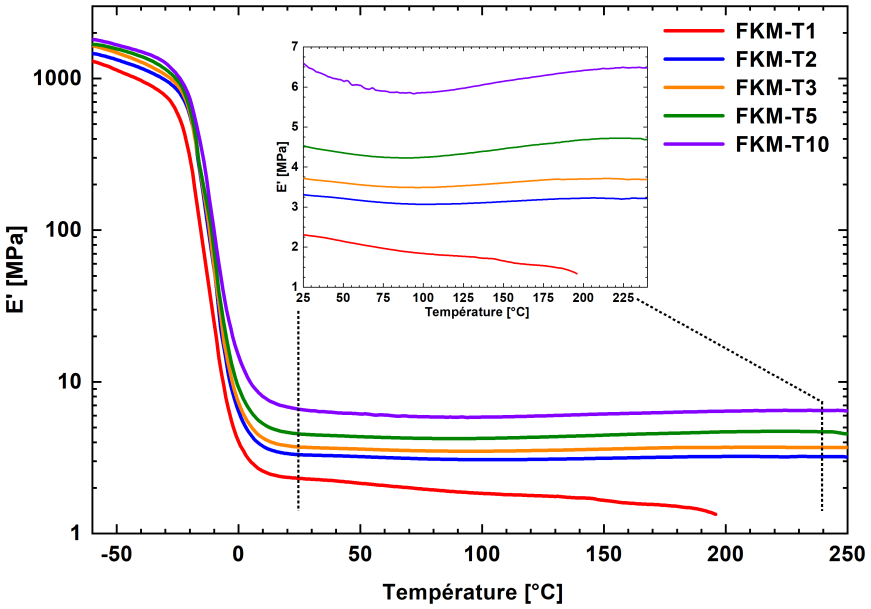


FIGURE III.13 – *Évolution du module de conservation E' obtenu en DMA en fonction de la température pour les différents mélanges contenant du TAIC, avec un zoom sur le plateau caoutchoutique*

Tous les mélanges présentent un plateau vitreux, dont la valeur croît avec la quantité de TAIC incorporée. Ensuite, la zone de transition vitreuse, caractérisée par la chute du module de conservation E' de plusieurs décades, se situe entre -30 et 20°C. Cette chute semble intervenir plus tôt dans le cas du mélange FKM-T1. Enfin, un plateau caoutchoutique est observé après 20°C pour tous les mélanges sauf le mélange FKM-T1 pour lequel le module continue de décroître avec la température. Pour tous les autres, il se stabilise autour d'une valeur dépendante de la quantité de TAIC incorporée. En effet, plus la quantité de TAIC est importante plus E' est élevé. De plus, pour ces mélanges, une fois le plateau caoutchoutique atteint, E' continue de décroître faiblement jusqu'à environ 90-100°C, puis augmente légèrement par effet entropique.

L'allure des courbes pour tous les mélanges est typique des élastomères, même s'il est à noter que l'absence d'un plateau caoutchoutique pour le FKM-T1 semble indiquer une absence ou un très faible niveau de réticulation. *A contrario*, la présence d'un plateau caoutchoutique indique une réticulation suffisante. L'augmentation du module avec la quantité de TAIC, observée notamment dans la zone caoutchoutique, peut provenir de deux phénomènes : un effet renforçant du TAIC [23] et/ou une augmentation de la densité de réticulation [91]. Cependant, seule cette dernière permet d'expliquer la chute prématurée du module du FKM-T1 dans la zone de la relaxation principale.

Afin de confirmer l'une ou l'autre de ces hypothèses, le facteur de perte est étudié en figure III.14, notamment dans la zone de transition vitreuse.

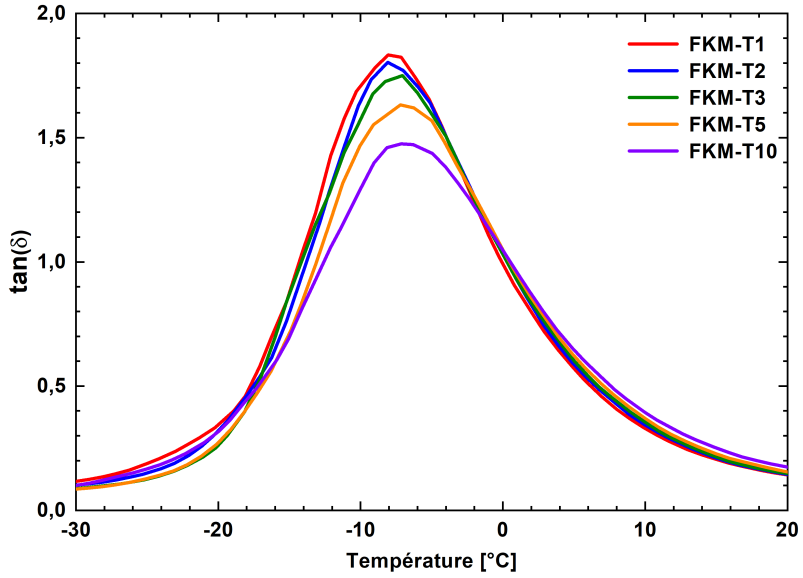


FIGURE III.14 – *Évolution du facteur de perte tan(δ) dans la zone de relaxation principale du FKM mesurée en DMA pour les mélanges contenant différentes quantités de TAIC*

Comme vu précédemment, la relaxation principale du FKM, correspondant au pic du facteur de perte, se situe entre -30 et 20°C. L'amplitude du pic diminue lorsque la quantité de TAIC augmente et la température de relaxation principale T_α évolue légèrement vers les hautes températures. De fait, la figure III.15 confirme le décalage de la T_α vers les plus hautes températures pour une quantité comprise entre 1 et 3phr. Pour des taux supérieurs la température de relaxation principale semble atteindre un seuil aux alentours de -7°C.

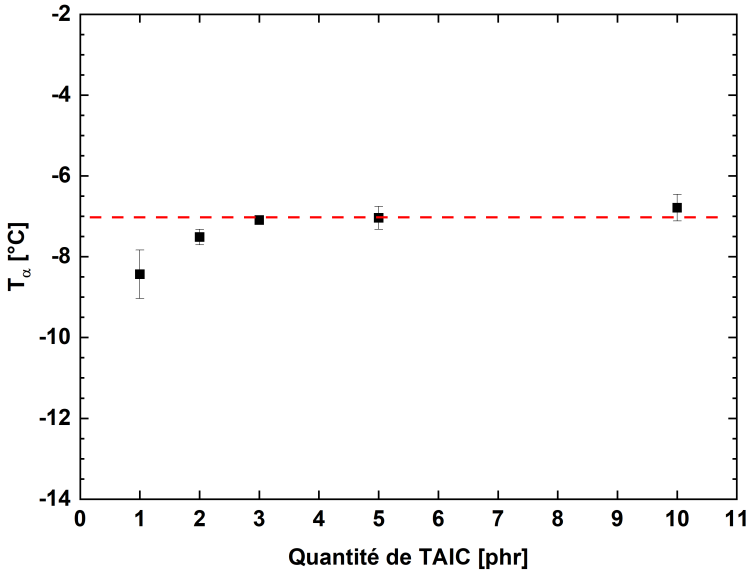


FIGURE III.15 – *Évolution de la température de relaxation principale (T_α) du FKM mesurée en DMA en fonction de la quantité de TAIC*

L'écart d'amplitude du pic associé à la relaxation principale du FKM s'explique notamment par la différence de proportion FKM/TAIC entre les mélanges, c'est-à-dire que plus la quantité de

TAIC augmente plus la proportion de FKM diminue, ce qui a pour effet de diminuer l'amplitude de la relaxation du FKM. L'évolution de T_α semble montrer que la densité de réticulation des échantillons est directement dépendante de la quantité de TAIC pour les plus faibles taux. Au-delà d'un certain seuil, la quantité de pontages chimiques entre les macromolécules n'évolue plus ou très faiblement. Par conséquent, pour les taux de TAIC les plus importants, l'augmentation du module de conservation semble s'expliquer par un effet renforçant du poly-TAIC plus que par une augmentation de la densité de réticulation.

III.C.2 Comportement mécanique du FKM en traction uniaxiale proche de la température ambiante

Afin de confirmer les hypothèses formulées en DMA, des essais de traction uniaxiale ont été effectués à 35°C et sont présentés dans la figure III.16. Cette température a été choisie pour être proche de la température ambiante mais extérieure à la zone de transition vitreuse, c'est-à-dire au début du plateau caoutchoutique.

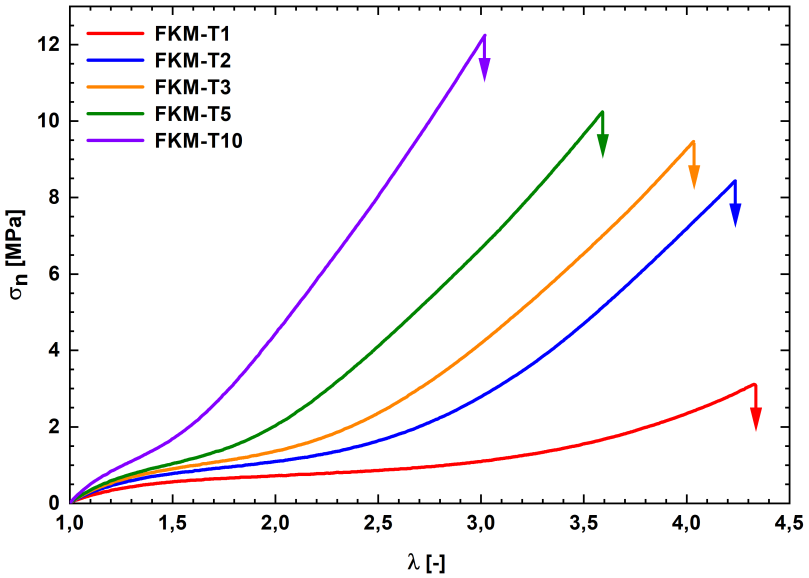


FIGURE III.16 – *Comportement mécanique global des mélanges FKM avec différents taux de TAIC à 35°C* ($\dot{\varepsilon}_0 = 0,01s^{-1}$)

La quantité de TAIC incorporée dans les mélanges joue un rôle important sur les propriétés mécaniques mesurées en traction uniaxiale. Tout d'abord, en ce qui concerne les propriétés à rupture, l'allongement diminue et la contrainte augmente avec le taux de TAIC. De plus, il est à remarquer que la phase de durcissement s'opère à des niveaux de déformation plus faibles et est de plus en plus marquée à mesure que la quantité de TAIC augmente. L'ensemble de ces constatations est en faveur d'une augmentation de la densité de réticulation avec l'incorporation de TAIC [92] et/ou d'un effet renforçant.

Il est à noter que le mélange FKM-T1 (présentant le plus faible taux de TAIC) montre un comportement singulier : il présente l'allongement à rupture le plus important tout en ayant une phase de durcissement peu marquée. Ce comportement est caractéristique d'un échantillon pas ou peu réticulé. Dans ce cas, le polymère s'écoule et le durcissement résulte des enchevêtrements (ou

du faible taux de pontages). Tout cela est en adéquation avec les résultats de DMA, notamment l'absence de plateau caoutchoutique observée pour cet échantillon.

Le comportement mécanique aux faibles déformations, représenté en figure III.17, est aussi fonction de la quantité de TAIC. En effet, une augmentation du module d'élasticité est observée avec l'ajout de coagent. Cette rigidification peut avoir deux origines : une augmentation de la densité de réticulation et/ou un effet renforçant du TAIC qui agirait comme charge pour l'élastomère.

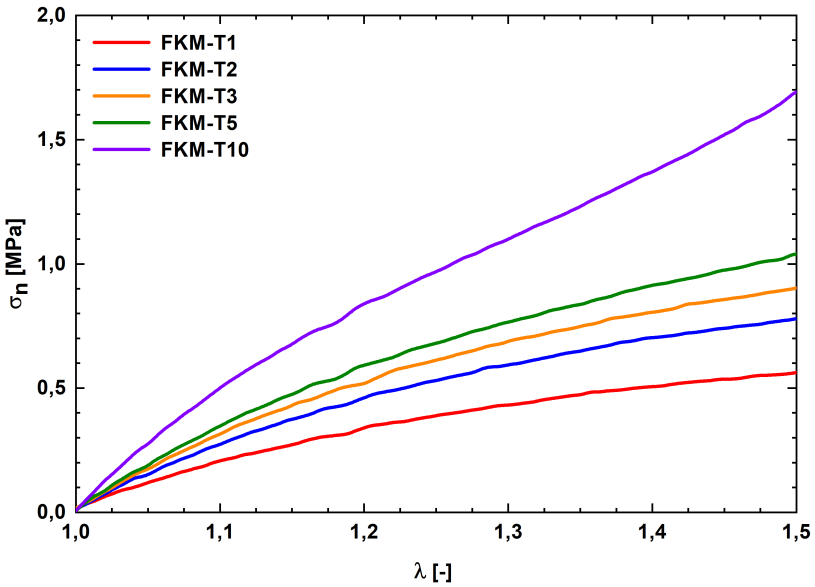


FIGURE III.17 – *Comportement mécanique aux faibles déformations des mélanges avec différents taux de TAIC à 35°C* ($\dot{\varepsilon}_0 = 0,01s^{-1}$)

III.C.3 Comportement mécanique du FKM en traction uniaxiale à hautes températures

Le matériau de l'étude devant être utilisé à haute température, les mélanges ont aussi été sollicités en traction uniaxiale bien au dessus de la température ambiante et de leur transition vitreuse. Le choix s'est porté sur 240°C qui est la température maximale atteignable par l'enceinte thermique. Une température intermédiaire (150°C) a également été investiguée.

La figure III.18 montre que les allongement et contrainte à rupture chutent drastiquement lorsque la température augmente, ceci est constaté pour tous les mélanges. La littérature a montré [2] que les enveloppes de rupture étaient dépendantes des vitesses de sollicitation et des températures d'essai, il est donc prévisible d'observer une diminution de ces deux paramètres avec l'augmentation de la température d'essai.

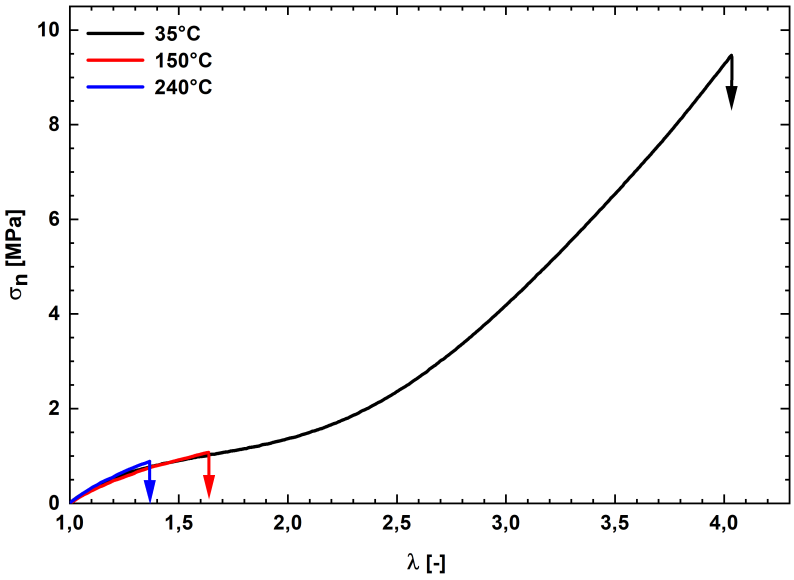


FIGURE III.18 – *Comportement mécanique en traction uniaxiale du mélange FKM-T2 à 35, 150 et 240°C* ($\dot{\varepsilon}_0 = 0,01s^{-1}$)

III.C.4 Propriétés mécaniques aux faibles élongations

Afin de calculer la densité de réticulation des différents mélanges à partir des essais de traction, les modules d'Young ont été déterminés à partir des coefficients de la loi hyperélastique de Mooney-Rivlin $C_1^{(MR)}$ et $C_2^{(MR)}$ (équation II.7). Pour s'assurer de la justesse de cette dernière méthode, les résultats expérimentaux sont comparés à la courbe reconstruite à partir des coefficients obtenus. La figure III.19 présente cette comparaison pour le cas du mélange FKM-T2 à 35°C. Il est remarqué que, comme attendu, les paramètres déterminés permettent de rendre compte du comportement du matériau sans la phase de durcissement.

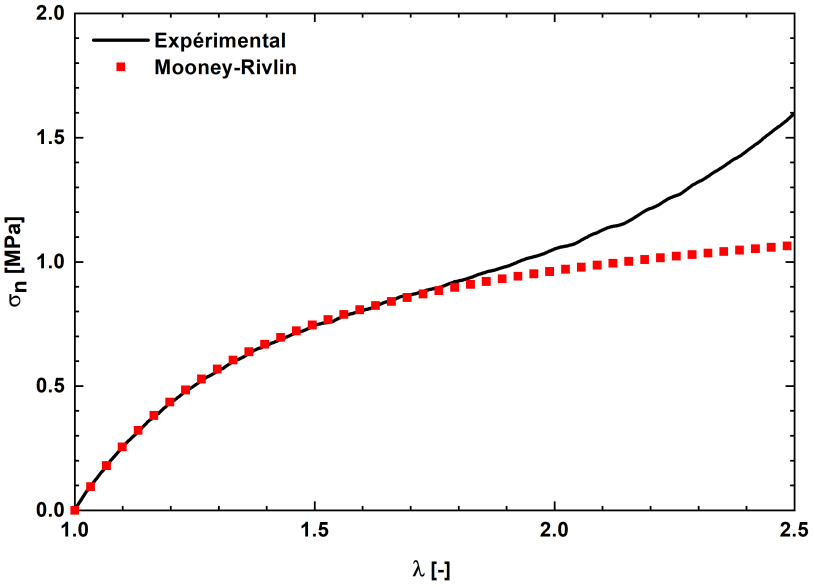


FIGURE III.19 – *Comparaison des courbes expérimentale et obtenue à partir des paramètres de Mooney-Rivlin identifiés pour un essai de traction à 35°C du mélange FKM-T2*

Ainsi, la figure III.20 montre l'évolution du module E défini comme $6 \times (C_1^{(MR)} + C_2^{(MR)})$ pour tous les mélanges aux trois températures d'essai.

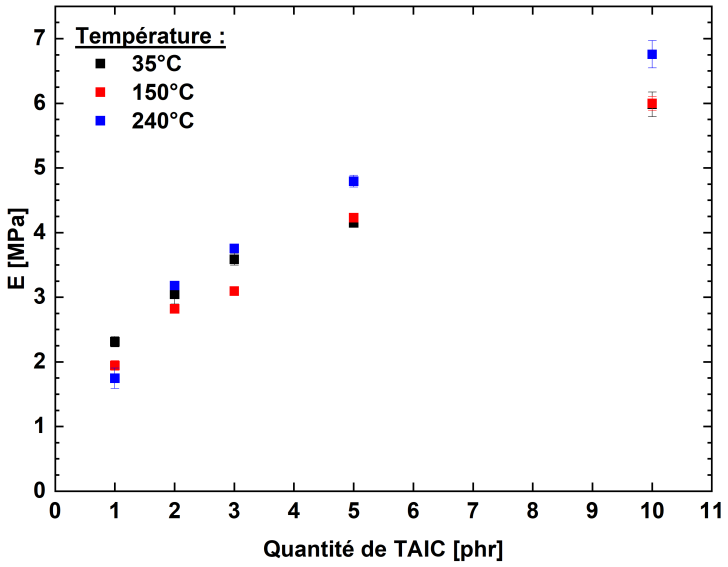


FIGURE III.20 – *Évolution du module d'Young en fonction de la quantité de TAIC et de la température d'étirage*

L'évolution du module d'Young avec la température est dépendante de la quantité de TAIC. En effet, à 1phr de TAIC le module chute avec la température, ce qui est en adéquation avec les observations faites en DMA. *A contrario*, les mélanges FKM-T2 et FKM-T3 ont un module qui chute, entre 35°C et 150°C, puis augmente à 240°C par effet entropique. Quant aux forts taux de TAIC, le module semble se stabiliser jusqu'à 150°C puis augmente jusqu'à 240°C toujours par effet entropique. La particularité des mesures à 35°C peut provenir de la proximité de la zone de transition vitreuse, entraînant une plus ou moins forte dépendance à la vitesse. De ce fait, dans la suite de ce chapitre seules les mesures à 150°C seront présentées.

L'évolution non linéaire du module avec le taux de TAIC peut s'expliquer grâce aux précédentes analyses. En effet, si à partir d'une certaine quantité de TAIC la densité de réticulation n'évolue plus comme semble l'indiquer la DMA, seul le possible effet renforçant induit par le TAIC s'ajoutera.

Pour essayer de prendre en compte l'effet renforçant du TAIC sur la réponse mécanique du FKM, plusieurs modèles correctifs (cf. chapitre I) ont été appliqués au module mesuré à 150°C. La figure III.21 présente l'évolution des modules corrigés E_0 en fonction de la quantité de TAIC, en tenant compte à la fois des charges inertes ajoutées directement (noir de carbone) et indirectement ($BaSO_4$, SiO_2 et $CaCO_3$) au système ainsi que du TAIC.

Pour tous les mélanges, l'utilisation des modèles conduit à une diminution significative du module. Celle-ci est d'autant plus importante que la quantité de TAIC incorporée est élevée. Ainsi, le module d'Young du FKM non chargé, E_0, tend à se stabiliser avec l'augmentation de la quantité de TAIC. Cette évolution du module suggère que la densité de réticulation du FKM tend à stagner lorsque la quantité de TAIC augmente. Cependant, il est important de noter que l'usage de ces modèles n'est pas optimal puisqu'ils ont été initialement développés pour s'affranchir de l'effet des

charges disposant de morphologies diverses et sans interactions avec la matrice. Dans cette étude, la taille et la morphologie du poly-TAIC ne sont pas connues, et les analyses précédentes ont montré qu'il se lie chimiquement avec la matrice. Berriot et al. [93] ont développé un modèle pour prendre en compte les interactions charges/matrices qui pourrait être plus adapté à notre système. Néanmoins, ce modèle nécessite de connaître la forme ainsi que les paramètres de gonflement sans charges de la matrice FKM (fournie avec du $BaSO_4$). Il n'a donc pas pu être appliqué sur ce cas.

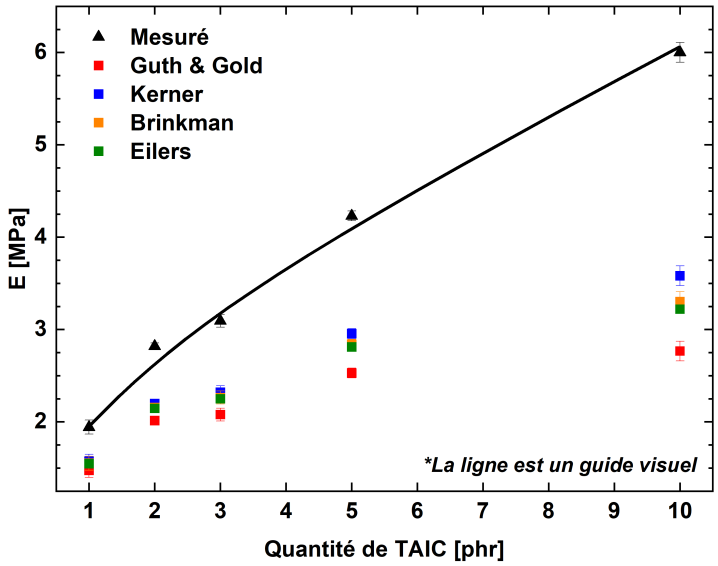


FIGURE III.21 – *Évolution du module E en fonction de la quantité de TAIC en appliquant plusieurs modèles correctifs*

Pour la suite du manuscrit, seul le modèle de Guth et Gold sera utilisé en ayant conscience que les interactions FKM/poly-TAIC ne sont pas prises en compte et que, par conséquent, le module corrigé E_0 est surestimé par rapport à la réalité. La figure III.22 illustre la part des charges inertes et du TAIC sur la rigidité du matériau.

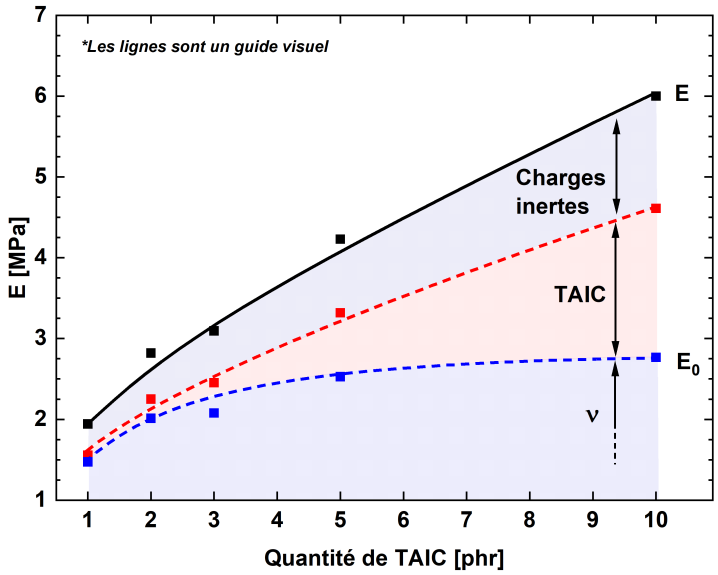


FIGURE III.22 – *Part des charges inertes et du TAIC dans la correction appliquée au module d'Young E*

III.C.5 Évolution de la densité de réticulation du FKM avec la quantité de TAIC

Afin d'étayer les précédentes conclusions, la densité de réticulation a été déterminée à partir du module corrigé E_0, ainsi qu'en utilisant les résultats de gonflement à l'équilibre avec la méthodologie développée au chapitre II en faisant le choix d'un réseau fantôme. A partir d'essais dans plusieurs solvants, le paramètre de solubilité du FKM (δ_{FKM}) est calculé à 17,8MPa^{-1}. Cependant, une inconnue subsiste pour la détermination de la densité de réticulation : la fonctionnalité des nœuds de réticulation. En effet, pour des systèmes utilisant du soufre ce paramètre est classiquement fixé à 4. Néanmoins, dans cette étude, le nœud de réticulation étant le TAIC, il est possible que la fonctionnalité diffère. Au vu de la symétrie du TAIC, il semble que la fonctionnalité f soit égale à 6. En outre, la polymérisation du TAIC avant l'étape de réticulation du FKM peut avoir pour conséquence de faire varier la fonctionnalité du nœud de réticulation. Ainsi, il semble raisonnable de penser que la fonctionnalité va croître avec l'ajout de TAIC. La figure III.23 présente l'évolution de la densité de chaînes élastiquement actives ν calculée en prenant différentes possibilités de fonctionnalité f. Les valeurs sont comparées à celles calculées à partir des essais de traction.

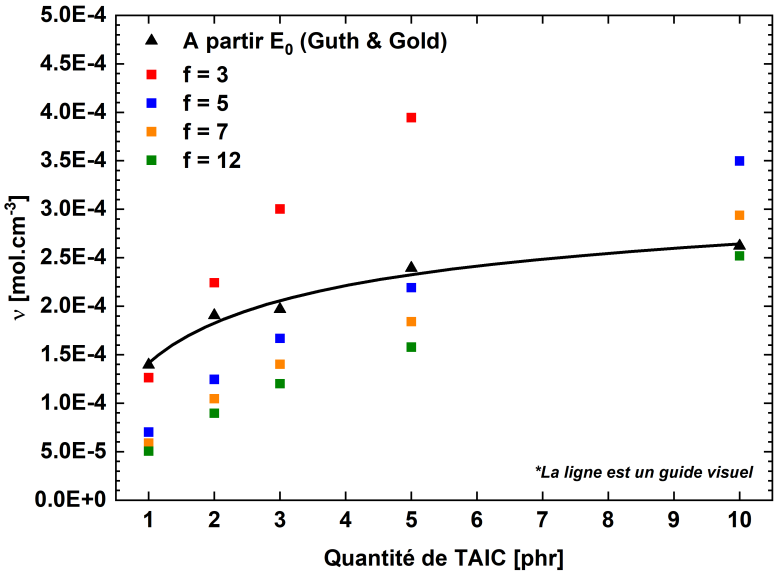


FIGURE III.23 – *Comparaison de la densité de chaînes élastiquement actives calculée à partir des données de traction (noir) et de gonflement à l'équilibre*

Les densités de chaînes élastiquement actives calculées à partir des données obtenues en traction uniaxiale sont du même ordre de grandeur que celles obtenues à partir des essais de gonflement à l'équilibre. Cependant, si la fonctionnalité du nœud de réticulation est considérée comme indépendante de la quantité de TAIC, alors les densités de chaînes élastiquement actives déterminées par les deux techniques n'ont pas la même évolution avec l'ajout de TAIC. Cela semble confirmer l'hypothèse précédente suggérant une augmentation de f avec la quantité de TAIC présente dans le système. Afin d'illustrer ce propos, la figure III.24 présente la fonctionnalité des nœuds de réticulation déterminée de telle sorte que la densité de chaînes élastiquement actives obtenue par gonflement soit égale à celle calculée à partir des essais de traction, et ce pour chacun des mélanges. Il est important de souligner que cette méthode sous-estime la fonctionnalité f puisque le modèle appliqué dans la correction du module ne prend pas en compte le fait que les TAIC soient liés à la matrice. Par conséquent, cette erreur est d'autant plus grande que la quantité de TAIC est élevée.

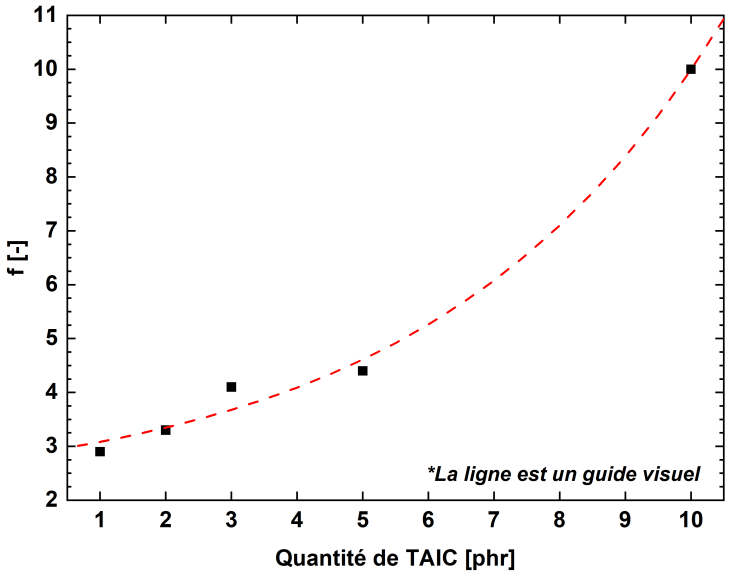


FIGURE III.24 – *Evolution de la fonctionnalité des noeuds de réticulation avec la quantité de TAIC présente dans le système*

Ainsi, la fonctionnalité des nœuds de réticulation évolue exponentiellement avec la quantité de TAIC, corroborant l'idée que les TAIC polymérisent avant la réticulation du FKM. C'est aussi pour cela que pour les faibles taux, les TAIC ne réagissant pas entre eux, elle est inférieur à la fonctionnalité théorique de six.

III.D Évolution de la structure du FKM en présence de TAIC et de peroxyde au cours de la réticulation

Pour résumer, les analyses sur matériaux cuits tendent à montrer qu'il y a bien une différence de structure dépendant de la quantité de TAIC ce qui impacte la réponse mécanique du FKM réticulé. Ainsi, cette différence de comportement s'explique par deux phénomènes, l'effet renforçant du TAIC qui croît lorsque la quantité de TAIC augmente et la densité de réticulation qui elle augmente jusqu'à atteindre un plateau. De plus, il est important de garder à l'esprit que les TAIC forment les nœuds de réticulation et que leur polymérisation entraîne une augmentation de la fonctionnalité.

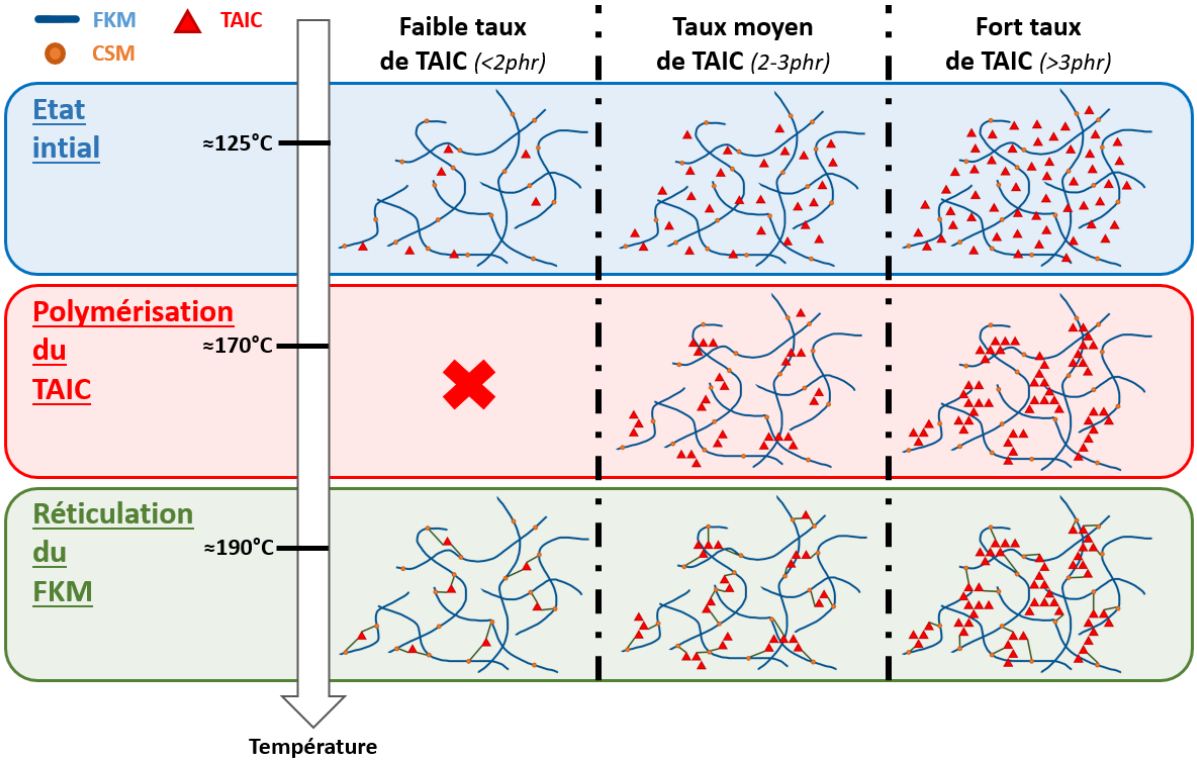


FIGURE III.25 – *Schéma récapitulatif de l'évolution de la structure au cours de la réticulation en fonction de la quantité de TAIC*

III.E Dégradation thermique du FKM en fonction du taux de TAIC

Maintenant que les différentes structures développées par le FKM en fonction de la quantité de TAIC ont été appréhendées, leurs dégradations thermiques sont investiguées. Dès lors, la figure III.26 présente les thermogrammes obtenus par ATG sous air.

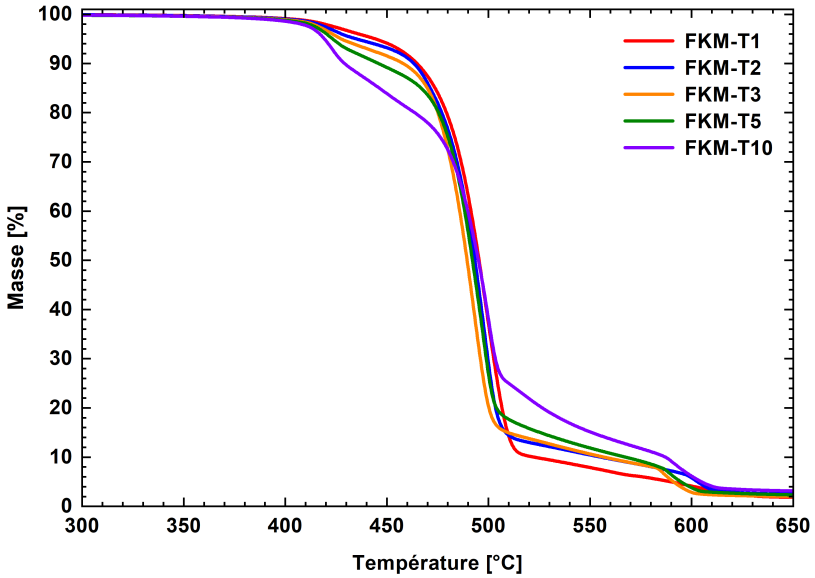


FIGURE III.26 – *Thermogrammes ATG sous air des mélanges FKM contenant du TAIC*

Le profil de perte de masse se décompose en trois grandes étapes pour tous les mélanges. Tout d'abord, une première phase de dégradation qui s'étend de 400°C à 450°C et dont l'amplitude augmente avec la quantité de TAIC. Il s'ensuit l'étape de dégradation principale qui ne semble pas être impactée par l'incorporation de TAIC. Enfin, une dernière perte de masse est observée entre 500°C et 600°C. Celle-ci survient d'autant plus tôt que la quantité de TAIC augmente.

La figure III.27 présente les courbes DTG entre 380°C et 470°C, ce qui correspond à la zone de la première dégradation. Un pic à 423°C est détecté pour tous les mélanges, en plus de mettre en évidence la dépendance de cette dégradation avec la quantité de TAIC. Les dégradations observées peuvent correspondre à plusieurs éléments : l'élastomère, le TAIC et les charges. Ainsi, la perte de masse la plus importante (la seconde) peut être associée au composé majoritaire : le FKM. Les charges, telles que la silice, le carbonate de calcium et le noir de carbone se dégradent aux plus hautes températures. La dépendance de cette dégradation avec la quantité de TAIC s'explique du fait des charges ajoutées en même temps que le TAIC (support du TAIC à hauteur de 30%). Enfin, la première dégradation semble correspondre à celle du TAIC, ce qui coïncide avec l'ordre de grandeur de la dégradation du poly-TAIC observée dans la figure II.16 du chapitre II.

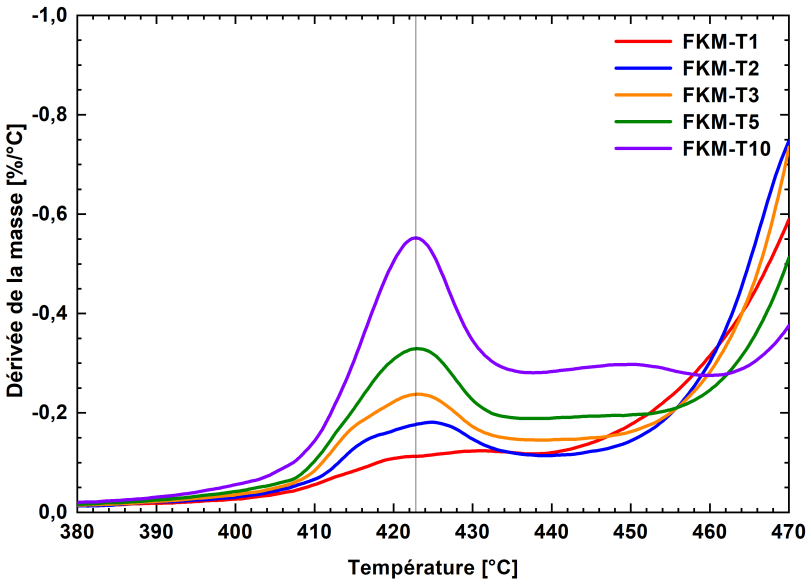


FIGURE III.27 – *Dérivées des thermogrammes ATG sous air des mélanges FKM contenant du TAIC*

Si, comme vu précédemment, les TAIC (polymérisés ou non) jouent bien le rôle de ponts de réticulation, l'exposition aux hautes températures risque d'entraîner une déréticulation de l'élastomère ce qui conduira à une perte des propriétés mécaniques. En d'autres termes, le TAIC, essentiel à la réticulation, semble aussi être le point faible thermique du matériau. Une perte des propriétés mécaniques liée à la dégradation du TAIC a été observée récemment pour deux élastomères fluorés : le TFE/P [42] et le FFKM [94].

Conclusions du chapitre

- ➢ Le peroxyde est nécessaire mais insuffisant pour réticuler le FKM.
- ➢ Le TAIC, associé au peroxyde, conduit à la réticulation du FKM.
- ➢ Le TAIC constitue les nœuds de réticulation du réseau.
- ➢ La réticulation met en jeu deux réactions dépendantes de la quantité de TAIC. La première se produit uniquement si le taux de TAIC est suffisant pour induire leur polymérisation. La seconde permet de lier le FKM et le TAIC.
- ➢ L'effet renforçant observé mécaniquement a deux origines : l'augmentation de la densité de réticulation avec la quantité de TAIC jusqu'à un certain seuil, et l'augmentation de la taille des agglomérats de TAIC qui agissent alors comme charges renforçantes en plus d'être les nœuds de réticulation.
- ➢ La fonctionnalité des nœuds de réticulation semble augmenter avec la quantité de TAIC incorporée, ce qui indiquerait que la masse molaire du poly-TAIC est de plus en plus importante.
- ➢ Le point faible thermique du matériau est le TAIC, c'est-à-dire le noeud de réticulation.

Chapitre IV

Impact de l'incorporation de nanocharges fonctionnalisées de type POSS sur la structure et les propriétés thermomécaniques du FKM

L'enjeu de ce quatrième chapitre est d'améliorer la tenue thermique du FKM par l'ajout de nanocharges fonctionnalisées de type POSS. En effet, les travaux antérieurs à cette thèse ont montré que de tels nanocomposites présentaient une meilleure stabilité thermique par rapport à la gomme seule [1]. En accord avec ces résultats, il a été choisi d'étudier les POSS-A (X=8) présentés dans la partie II.B.3. Le but est ici de comprendre la façon dont ces nanocharges s'intègrent à la structure précédemment définie et leur implication dans la tenue thermique du fluoroélastomère. A ces fins, une démarche scientifique similaire à celle du chapitre III a été mise en place. Dans un premier temps, il a été déterminé si les mécanismes réactionnels conduisant à la réticulation du FKM étaient modifiés par l'ajout de POSS-A (X=8). Par la suite, la structure de ces nanocomposites a été caractérisée par le biais d'analyses thermomécaniques. Enfin, la dégradation thermique de ces matériaux a été sondée par ATG et comparée à celle du FKM décrit dans le chapitre III (section III.E) .

Suite au chapitre précédent, le matériau de référence choisi est celui contenant 2phr de TAIC (FKM-T2). Il s'agit d'un taux classiquement utilisé dans la littérature et qui permet de s'affranchir en partie de la présence du poly-TAIC tout en ayant une réticulation suffisante de l'élastomère. Dans la suite de ce chapitre, il sera nommé FKM-T2-P0 pour signifier l'absence de nanocharges dans la formule. De plus, un mélange FKM-T0-P5 remplaçant le TAIC par 5phr de POSS-A (X=8) a été formulé afin de qualifier les POSS comme potentiel agent réticulant pour le FKM. A partir de ces résultats, plusieurs mélanges contenant un système de réticulation (peroxyde + TAIC) identique mais une quantité de POSS variable ont été étudiés afin de comprendre le rôle des POSS dans la structure. L'ensemble des mélanges précédemment évoqués est répertorié dans le tableau IV.1

		FKM-T0 -P5	**FKM-T2 -P0**	**FKM-T2 -P2.5**	**FKM-T2 -P5**	**FKM-T2 -P10**	**FKM-T2 -P20**
Gomme	**FKM**	**98,0**	**98,0**	**98,0**	**98,0**	**98,0**	**98,0**
	$BaSO_4$	*2,0*	*2,0*	*2,0*	*2,0*	*2,0*	*2,0*
Peroxyde	**DBPH**	**1,4**	**1,4**	**1,4**	**1,4**	**1,4**	**1,4**
	$CaCO_3/SiO_2$	*1,6*	*1,6*	*1,6*	*1,6*	*1,6*	*1,6*
Coagent	**TAIC**	**0**	**2,0**	**2,0**	**2,0**	**2,0**	**2,0**
	SiO_2	*0*	*0,8*	*0,8*	*0,8*	*0,8*	*0,8*
POSS-A (X=8)		**5,0**	**0**	**2,5**	**5,0**	**10,0**	**20,0**
Noir de carbone N990		**5,0**	**5,0**	**5,0**	**5,0**	**5,0**	**5,0**

TABLEAU IV.1 – *Mélanges avec différents taux de POSS-A (X=8), les quantités sont données en phr (parts per hundred rubber)*

IV.A Possibilité d'une réticulation du FKM par le biais des POSS

Dans cette étude, les POSS acrylates utilisés ont une fonctionnalité égale à huit, faisant d'eux un potentiel agent réticulant pour le FKM. Ainsi, cette première partie a pour objectif d'étudier le système FKM/peroxyde/POSS ne contenant pas de TAIC.

La figure IV.1 présente l'évolution du couple mesuré par MDR pour l'échantillon FKM-T0-P5, les résultats obtenus sur la gomme seule et le FKM-T0 sont ajoutés à titre comparatif. Le mélange FKM-T0-P5 contenant des POSS-A (X=8) présente une très légère augmentation de couple, du même ordre de grandeur que pour le système FKM-T0. Celle-ci a été associée dans le chapitre III à la dégradation du peroxyde en produits volatils. Néanmoins, l'ajout de POSS modifie le profil de la courbe obtenue qui s'apparente désormais à une réticulation même si la différence de couples $M_H - M_L$ reste très faible.

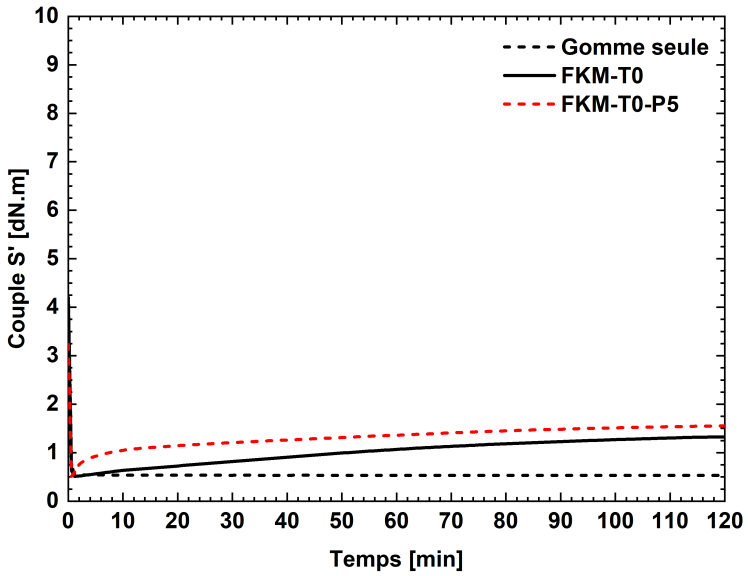


FIGURE IV.1 – *Analyses MDR de la gomme seule et des mélanges FKM-T0 et FKM-T0-P5 à 150°C*

Ainsi, l'analyse MDR montre qu'une ou plusieurs réactions se produisent dans le matériau. Par conséquent, les POSS-A (X=8) ne semblent pas être inertes dans le système et peuvent réagir entre eux et/ou avec la matrice pour former des nœuds de réticulation. Afin de vérifier une possible réaction du FKM par le biais des POSS, un échantillon prélevé sur la pastille post-MDR a été mis en solution dans du MEK. Une dissolution complète du FKM est constatée, ce qui semble indiquer que les POSS réagissent préférentiellement entre eux ne permettant pas la réticulation de l'élastomère.

Afin de corroborer cette hypothèse, des analyses DSC ont été réalisées et sont présentées en figure IV.2.

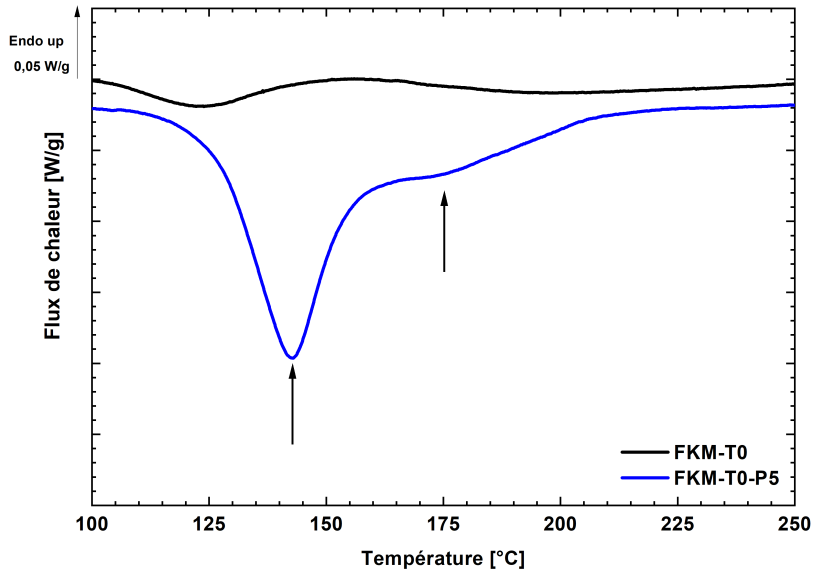


FIGURE IV.2 – *Thermogrammes DSC des mélanges FKM-T0 et FKM-T0-P5*

Le thermogramme du mélange FKM-T0-P5 révèle deux exothermes à 143°C et 174°C. En comparant ce résultat au thermogramme du FKM-T0 (référence utilisée dans le chapitre III), la première réaction du mélange contenant des POSS semble initiée par la dégradation du peroxyde. Dans l'impossibilité d'une réaction entre FKM et POSS, il semble que ce premier exotherme résulte de la réaction des POSS entre eux par le biais de leurs groupements fonctionnels à travers des mécanismes radicalaires à l'instar des polyacrylates [95] comme l'illustre la figure IV.3. Il s'ensuit la réaction de dégradation du peroxyde présent en excès dans le système qui correspondrait au deuxième exotherme observé. Il a été vérifié l'absence d'exothermes lors d'une seconde chauffe.

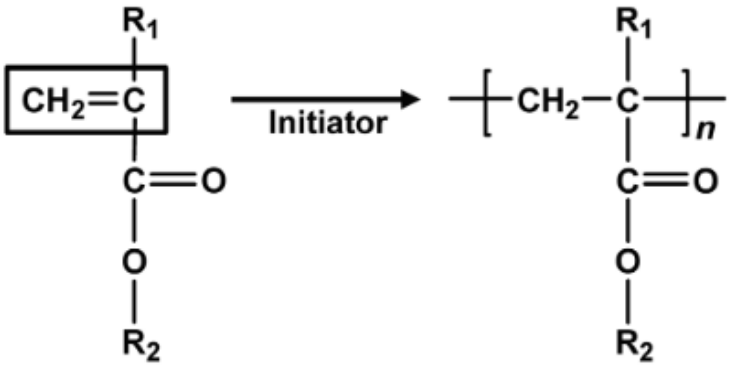


FIGURE IV.3 – *Mécanisme de polymérisation des polymères acryliques [95]*

IV.B Impact des POSS sur les processus de réticulation du FKM

Les précédentes analyses ont mené à la conclusion que les POSS-A (X=8) sont susceptibles de réagir entre-eux mais pas avec l'élastomère. L'objectif de cette partie est de définir leur rôle lorsqu'ils sont intégrés à un FKM contenant un système de réticulation complet (peroxyde + TAIC). Pour ce faire, des mélanges contenant différents taux de POSS ont été étudiés.

IV.B.1 Hypothèses réactionnelles concernant les POSS-A (X=8) dans un milieu FKM/peroxyde/TAIC

La figure IV.4 illustre l'évolution du couple mesuré par MDR à 150°C en fonction du temps, pour les différents mélanges contenant des POSS-A (X=8). La courbe obtenue pour le mélange non chargé en POSS (mais avec un système de réticulation complet Po+TAIC) est ajoutée à titre comparatif.

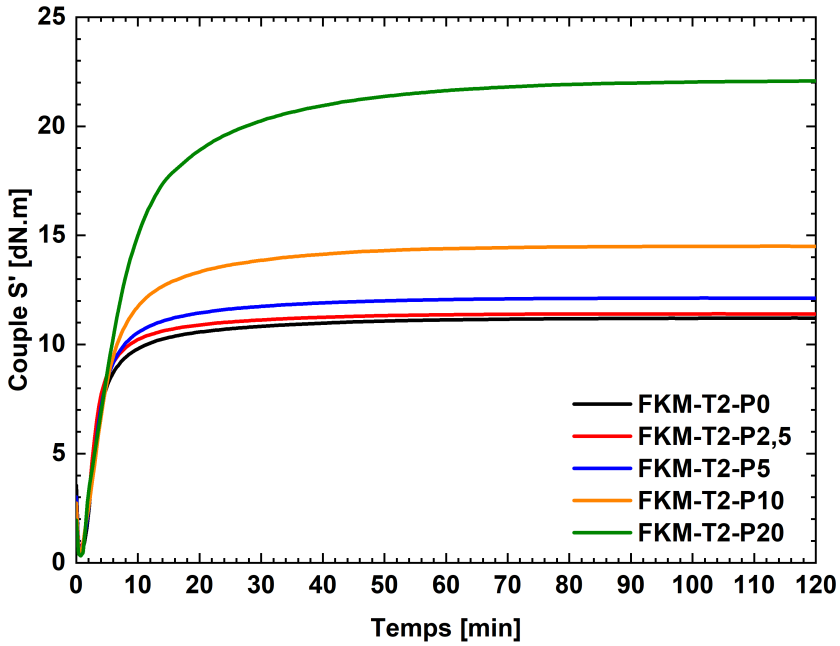


FIGURE IV.4 – *Analyses MDR des mélanges FKM contenant différents taux de POSS-A (X=8) à 150°C*

L'ajout de POSS-A (X=8) au système FKM/peroxyde/TAIC ne semble pas agir sur la capacité du mélange à réticuler. En effet, peu importe la quantité incorporée, les courbes présentent l'allure classique d'un élastomère qui réticule [39]. Cependant, la valeur du couple mesuré au plateau (M_H), c'est-à-dire lorsque la réticulation est complète, augmente fortement avec la quantité de POSS-A (X=8). Ce phénomène est mis en évidence dans la figure IV.5 illustrant l'évolution de la différence de couples $M_H - M_L$ avec la quantité de POSS-A (X=8). Enfin, il est à noter que les cinétiques de réticulation ne semblent pas varier avec l'ajout de POSS-A (X=8)dans le fluoroélastomère.

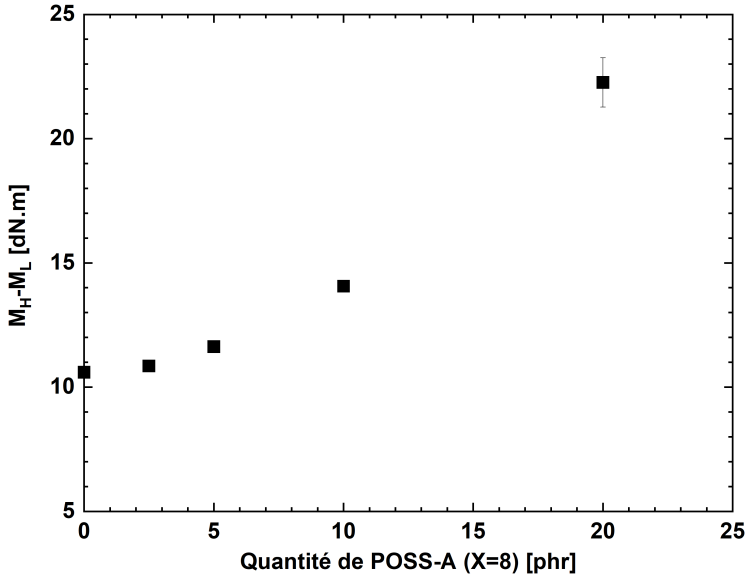


FIGURE IV.5 – *Évolution de la différence de couples $M_H - M_L$ en fonction de la quantité de POSS-A (X=8) (les écarts types de mesure sont de l'ordre de 0,1dN.m jusqu'à 10phr)*

Grâce aux conclusions du chapitre III sur les interactions du système FKM/peroxyde/TAIC il est possible d'expliquer le comportement observé par MDR en présence de POSS-A (X=8). Notamment, l'augmentation de la différence de couples $M_H - M_L$ peut être due à :

— **La polymérisation des POSS** : comme le montrent les analyses de la première partie de ce chapitre, les POSS-A (X=8) réagissent entre-eux. Compte tenu de leur fonctionnalité, ils peuvent former un polymère tridimensionnel. La schématisation de cette réaction est présentée en figure IV.6.

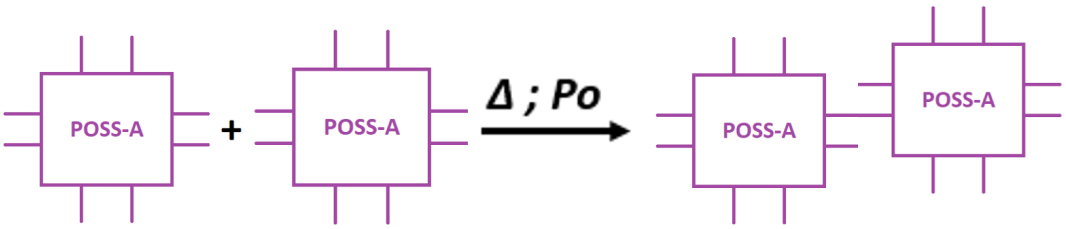


FIGURE IV.6 – *Schématisation de la polymérisation des POSS-A (X=8)*

— **Une réaction POSS/TAIC** : l'autre possibilité, qui peut être concomitante à la première, est que les POSS-A (X=8) réagissent avec les TAIC. Ceci entraînerait la formation d'un copolymère TAIC/POSS. La réaction correspondante est schématisée en figure IV.7.

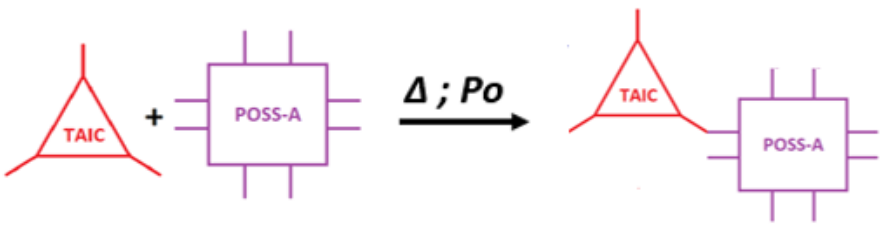


FIGURE IV.7 – *Schématisation de la réaction entre TAIC et POSS-A (X=8)*

L'hypothèse d'une réaction directe entre les macromolécules FKM et les POSS-A (X=8) est écartée par les analyses de la première partie.

Afin de déterminer si une ou plusieurs de ces réactions se produisent, des analyses DSC ont été réalisées sur les échantillons non réticulés. La figure IV.8 illustre les thermogrammes obtenus lors d'une chauffe depuis la température ambiante jusqu'à 250°C à 20°C/min.

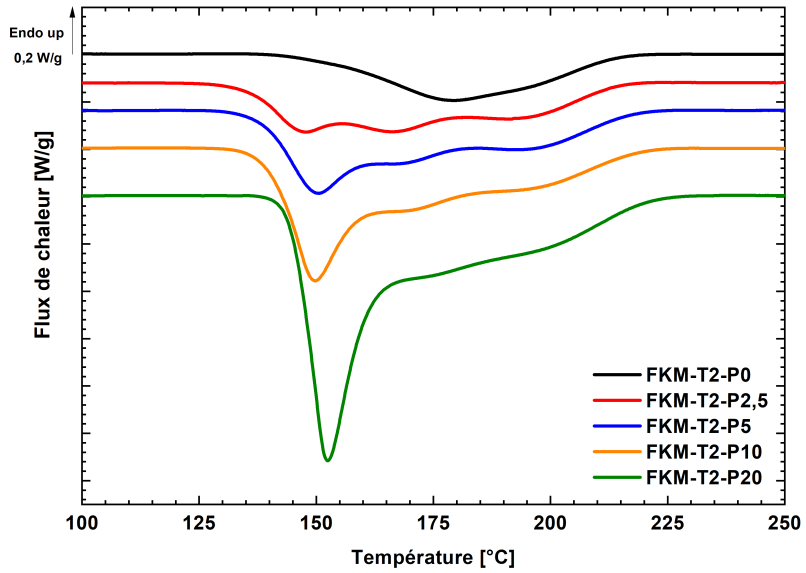


FIGURE IV.8 – *Thermogrammes DSC des mélanges contenant différents taux de POSS-A (X=8) lors d'une chauffe entre 25°C et 250°C à 20°C/min*

De la même manière que pour les analyses MDR, le comportement observé en DSC semble fortement dépendant de la quantité de POSS-A (X=8). En effet, leur présence induit un exotherme supplémentaire à plus basses températures en comparaison au mélange exempt de ces nanocharges. L'amplitude et la température de ce premier exotherme augmentent avec la quantité de POSS. Cette réaction supplémentaire se manifeste dans la même gamme de température que celle observée dans le mélange sans TAIC (FKM-T0-P5 ; figure IV.2). Tout ceci, semble indiquer qu'elle correspond à la réaction entre les POSS-A (X=8), rendue possible grâce au peroxyde.

A plus hautes températures, se situent deux autres exothermes qui semblent indépendants de la quantité de POSS-A (X=8). Selon les conclusions du chapitre III, ils correspondraient à la polymérisation du TAIC suivie de la réaction entre les TAIC et le FKM. Cependant, à taux de TAIC équivalent, la présence de POSS semble induire une réaction entre TAIC à plus basse température, ce qui permet de mieux la distinguer de la réaction entre FKM et TAIC. Il est donc possible que l'ajout de ces nanoparticules agisse sur la cinétique des deux réactions impliquant le TAIC et le FKM.

Enfin, en l'absence d'un quatrième exotherme visible, il est à noter que l'hypothèse d'une réaction entre les POSS-A (X=8) et le TAIC (figure IV.7) est écartée.

IV.B.2 Liaisons mises en jeu lors de la réaction entre les POSS-A (X=8)

Pour s'assurer que les POSS-A (X=8) ont réagi au niveau de leurs groupements fonctionnels, des caractérisations par spectroscopie infrarouge sur les mélanges avant et après réticulation ont été effectuées. La figure IV.9 présente les résultats pour l'échantillon contenant 5phr de POSS-A (X=8), les spectres des FKM, TAIC et POSS-A (X=8) y sont ajoutés à titre de comparaison.

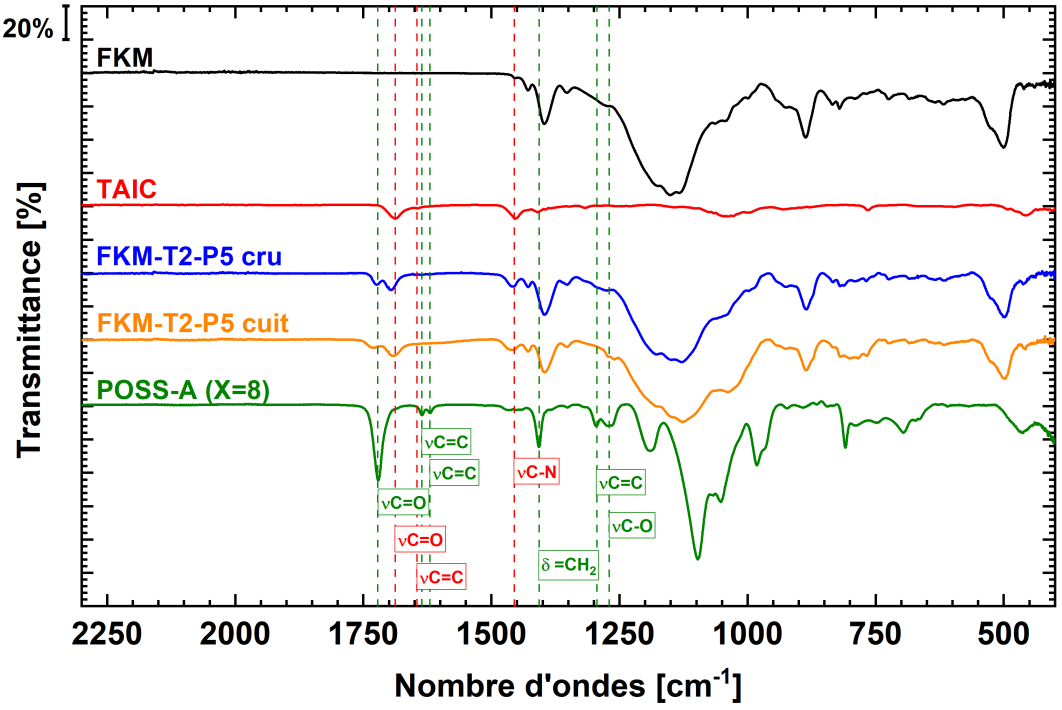


FIGURE IV.9 – *Spectres infrarouges du mélange FKM-T2-P5 avant et après réticulation ; les spectres des FKM, TAIC et POSS-A (X=8) sont ajoutés à titre indicatif*

Les bandes caractéristiques des POSS-A (X=8), identifiées dans le chapitre II, sont retrouvées dans les matériaux non réticulés. Cependant, il est à noter que celle associée la liaison C – O est difficilement perceptible. Après réticulation, les bandes caractéristiques de la liaison C = C associées aux groupements fonctionnels des POSS (acrylate) ne sont plus présentes. De plus, un décalage de la bande caractéristique de la liaison C = O de cette même fonction vers des nombres d'ondes plus élevés est observé.

Le couplage des analyses thermiques et structurales semble indiquer une polymérisation radicalaire des POSS. Celle-ci est initiée par le peroxyde et utilise les doubles liaisons de la fonction acrylate lors de la phase de propagation.

IV.B.3 Histoire réactionnelle en présence de POSS-A (X=8)

Pour résumer, l'étude des réactions lors de la réticulation mène à penser qu'en présence de POSS-A (X=8), une réaction supplémentaire se produit, correspondant à la polymérisation des silsesquioxanes oligomères polyédriques, par l'intermédiaire de la fonction acrylate présente sur leurs groupements fonctionnels. L'hypothèse majeure est que le polymère ainsi formé est tridimen-

sionnel du fait de la fonctionnalité des POSS. De plus, il semble n'y avoir aucune réaction entre les POSS-A (X=8) et le FKM ou le TAIC, cela sera confirmé par l'étude de la structure réticulée dans la suite de ce chapitre. Les réactions se produisant lors de la réticulation du FKM en fonction de la présence de POSS-A (X=8) sont répertoriées dans la figure IV.10.

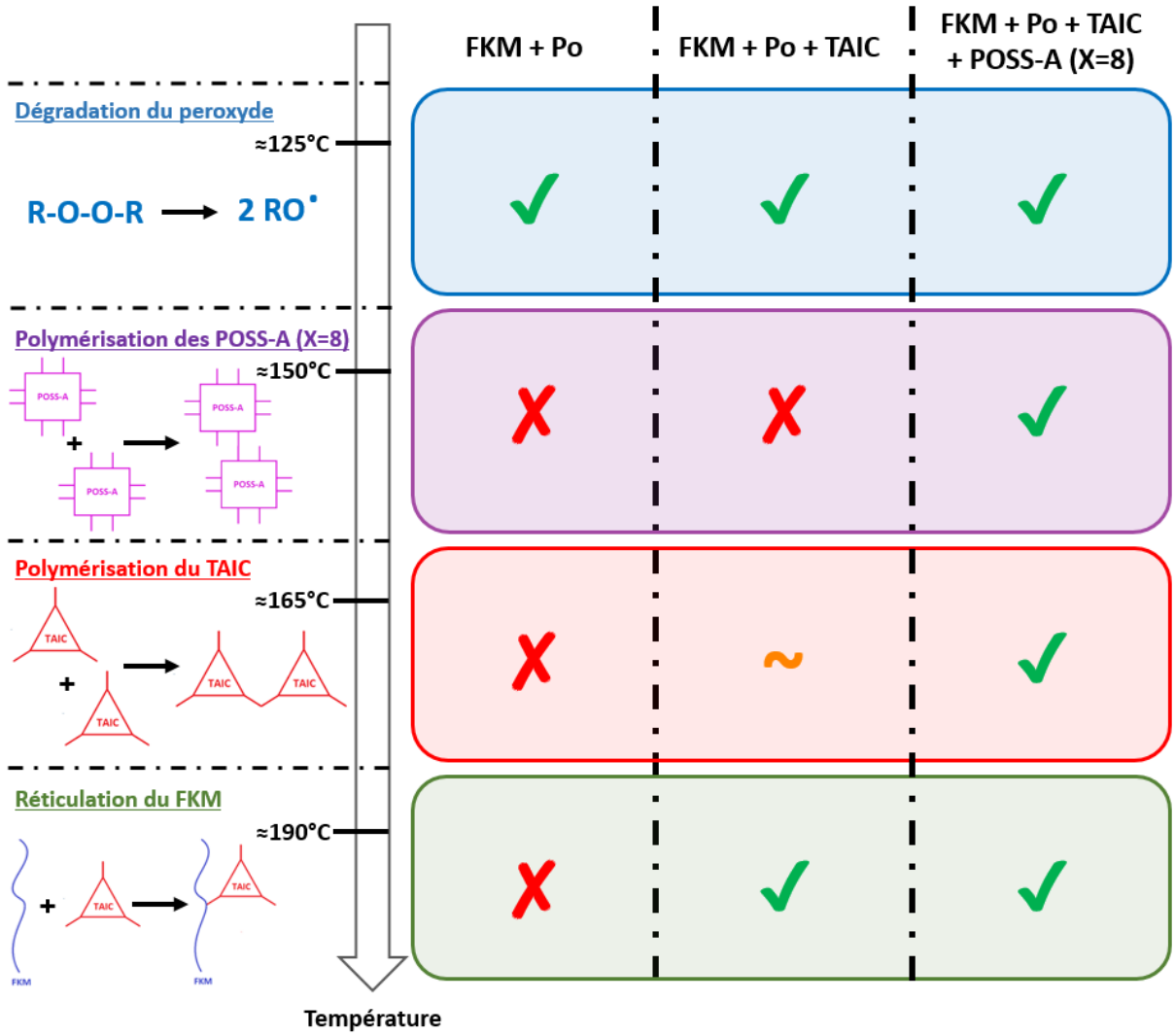


FIGURE IV.10 – *Schéma récapitulatif des réactions se déroulant lors de la réticulation du FKM en présence de peroxyde, TAIC et/ou POSS*

IV.C Structure du mélange FKM/POSS et comportement thermomécanique

Les réactions induites par l'ajout de POSS-A (X=8) ayant été mises en évidence, cette partie s'intéresse à la structure des matériaux après réticulation. Pour ce faire, diverses analyses thermomécaniques ont été réalisées.

IV.C.1 Impact des POSS sur la mobilité moléculaire du FKM

La figure IV.11 illustre l'évolution de la température de transition vitreuse (mesurée en DSC) pour les mélanges après réticulation en fonction du taux de POSS-A (X=8).

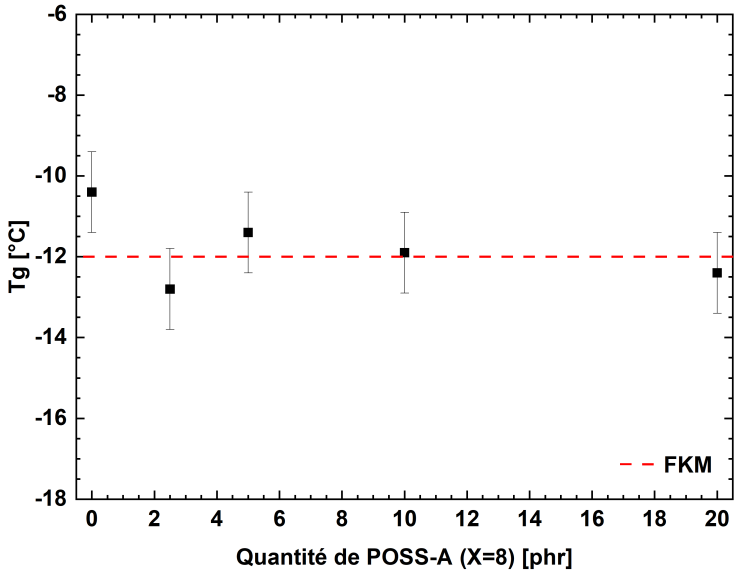


FIGURE IV.11 – *Évolution de la température de transition vitreuse mesurée en DSC à 20°C/min en fonction de la quantité de POSS-A (X=8) et comparaison avec le FKM seul*

Les mesures de DSC ne font pas état d'une variation significative de la température de transition vitreuse fonction de la quantité de POSS-A (X=8) incorporée. Comme expliqué dans le chapitre III, la précision de l'analyse permet uniquement de statuer sur les fortes évolutions de Tg, qui seraient induites par des changements de densité de réticulation importants. De ce fait, l'absence de variation perceptible de la Tg corrobore l'hypothèse que les POSS-A (X=8) ne participent pas à la réticulation du FKM. En effet, si tel était le cas, au vu de la fonctionnalité élevée des POSS, une forte variation de densité de réticulation serait attendue.

Aucun autre événement thermique n'a été observé dans la gamme -60 à 300°C pour chacun de ces matériaux, indiquant que les réactions associées à une réticulation et/ou polymérisation sont complètes.

Afin de statuer sur l'agencement de la structure du FKM en présence de POSS-A (X=8), des essais DMA ont été réalisés. La figure IV.12 présente l'évolution du module de conservation E', lors d'un balayage en température entre -60 et 250°C.

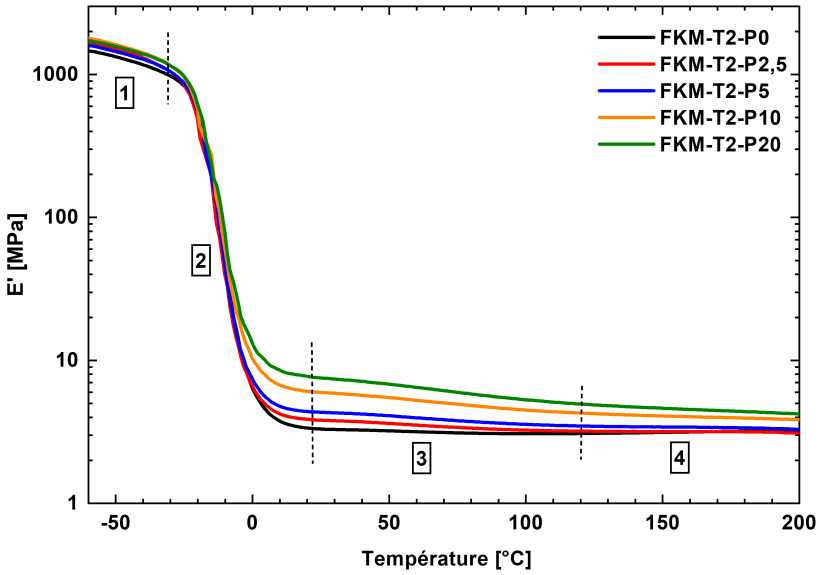


FIGURE IV.12 – *Évolution du module de conservation E' obtenu en DMA en fonction de la température pour les différents mélanges contenant des POSS-A(X=8)*

L'évolution du module de conservation se décompose en quatre parties distinctes :

1. Tous les mélanges présentent un plateau vitreux, dont la valeur semble augmenter avec la quantité de POSS-A(X=8).
2. Entre -30°C et 20°C se situe la zone de transition vitreuse caractérisée par la chute de E' de plusieurs décades. Cette chute semble se produire à une température similaire pour tous les échantillons. Cependant, elle se stabilise à une valeur d'autant moins importante que la quantité de POSS-A (X=8) est faible.
3. En présence de POSS-A (X=8), une seconde chute de module de quelques MPa, entre 20°C et 120°C, apparait.
4. Après 120°C, un plateau caoutchoutique est observé, qui se stabilise autour d'une valeur dépendante de la quantité de POSS-A (X=8) dans le mélange.

L'allure des courbes est classique pour un élastomère, à l'exception de la seconde chute du module de conservation E'. Ce phénomène semble indiquer qu'une seconde relaxation apparait lorsque des POSS-A (X=8) sont ajoutés au système. Afin de vérifier cette hypothèse, le facteur de perte est représenté en figure IV.13 en fonction de la température et ce pour chacun des mélanges.

Les mélanges contenant des POSS-A (X=8) présentent bien deux relaxations. Comme vu dans le chapitre III, la première entre -20°C et 30°C correspond à la relaxation principale du FKM, son amplitude diminue avec la quantité de POSS-A (X=8) incorporée au mélange, ceci s'expliquant par une plus faible proportion de FKM. La seconde relaxation se situe à plus haute température et n'apparait pas pour le mélange FKM-T2-P0. Celle-ci possède une amplitude bien inférieure à la première, ce qui explique la faible chute de module E' associée. Lorsque la quantité de POSS-A (X=8) augmente, cette relaxation se décale vers les hautes températures et son amplitude croît. Ainsi, cette seconde relaxation semble être associée à la présence des POSS-A (X=8).

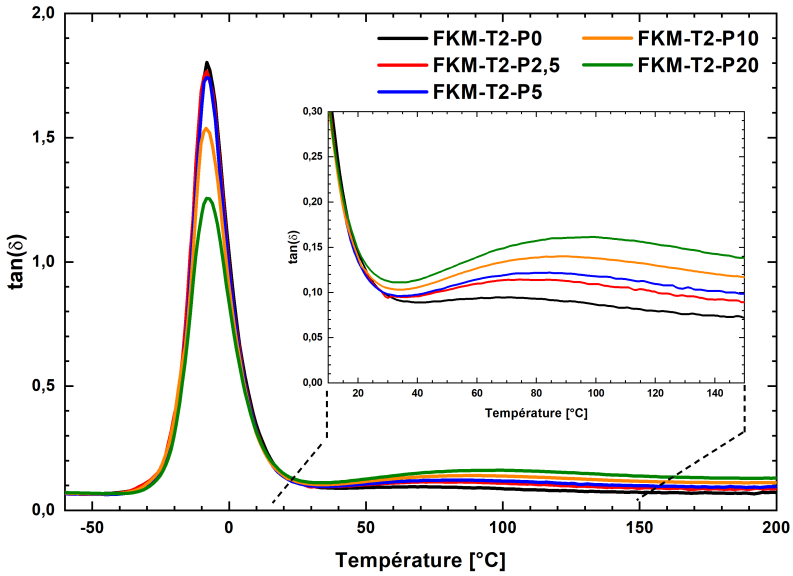


FIGURE IV.13 – *Évolution du facteur de perte tan(δ) entre -60 et 200°C mesuré en DMA pour les mélanges avec différents taux de POSS-A (X=8)*

Afin de comprendre plus amplement l'impact des nanocharges sur les deux relaxations observées en DMA, l'évolution de leur température en fonction de la quantité de POSS-A (X=8) est illustrée en figure IV.14.

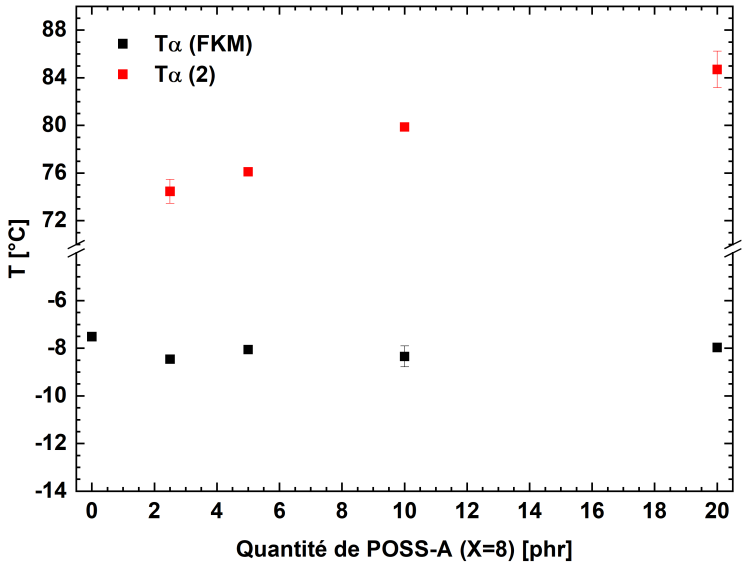


FIGURE IV.14 – *Evolution de la température des deux relaxations observées en fonction de la quantité de POSS-A (X=8)*

La température de la relaxation principale du FKM ($T_{\alpha,FKM}$) semble se décaler légèrement vers les basses températures dès lors que des POSS-A (X=8) sont présents dans le système. Cependant, la quantité incorporée n'a pas d'effet puisque pour tous les mélanges contenant des nanocharges la $T_{\alpha,FKM}$ se situe autour de -8°C. Cette variation peut s'expliquer par une légère diminution de la densité de réticulation du FKM en présence de POSS-A (X=8). Hypothétiquement, la réaction

des POSS-A (X=8) entre-eux consomme une partie de l'initiateur (Po) qui n'est donc plus disponible pour les réactions impliquant le FKM et/ou les TAIC. En effet, Apotheker [39] a montré qu'en dessous d'un certain seuil de peroxyde, l'état de réticulation (proportionnel à la densité de réticulation) diminue, ce qui corrobore l'hypothèse énoncée.

En ce qui concerne la température de relaxation $T_{\alpha,2}$, celle-ci augmente linéairement avec la quantité de POSS-A (X=8) dans le mélange. Des auteurs ont associé cette relaxation au réseau de POSS-A (X=8) issu de leur polymérisation [89]. Ainsi, il semble que ce second réseau résultant de la réaction entre les nanoparticules soit présent et que sa proportion augmente ainsi que sa densité de réticulation. Au vu de la fonctionnalité des POSS-A (X=8) et de la faible chute de module lors de cette relaxation, ce second réseau doit être tridimensionnel. Il est à noter que l'absence d'une troisième relaxation intermédiaire signifie que l'élastomère et le réseau de POSS sont non miscibles. Cette absence d'interaction conforte les conclusions précédentes sur l'impossibilité d'une réaction FKM/POSS-A (X=8) ou TAIC/POSS-A (X=8).

IV.C.2 Évolution de la densité de réticulation du FKM avec l'ajout de POSS

Afin d'étayer les précédentes conclusions, des essais de gonflement à l'équilibre ont été réalisés sur les mélanges après réticulation afin de déterminer la densité de réticulation du FKM. Pour ce faire, les POSS-A (X=8) ont été considérés comme des charges renforçantes ne jouant pas le rôle d'agent réticulant. Cette hypothèse a été vérifiée par la fabrication d'un mélange peroxyde/POSS-A(X=8) polymérisé, qui ne gonfle pas lorsqu'il est immergé dans du MEK. De plus, le paramètre de solubilité δ_{FKM} et la fonctionnalité moyenne des nœuds de réticulation f ont été fixés à 17,8MPa^{-1} et à 3,3 respectivement. Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans le chapitre III sur le mélange FKM-T2 qui possède le même système de réticulation (peroxyde + TAIC) que les échantillons contenant des POSS. Ainsi, l'évolution de la densité de chaînes élastiquement actives en fonction de la quantité de POSS-A (X=8) est présentée en figure IV.15.

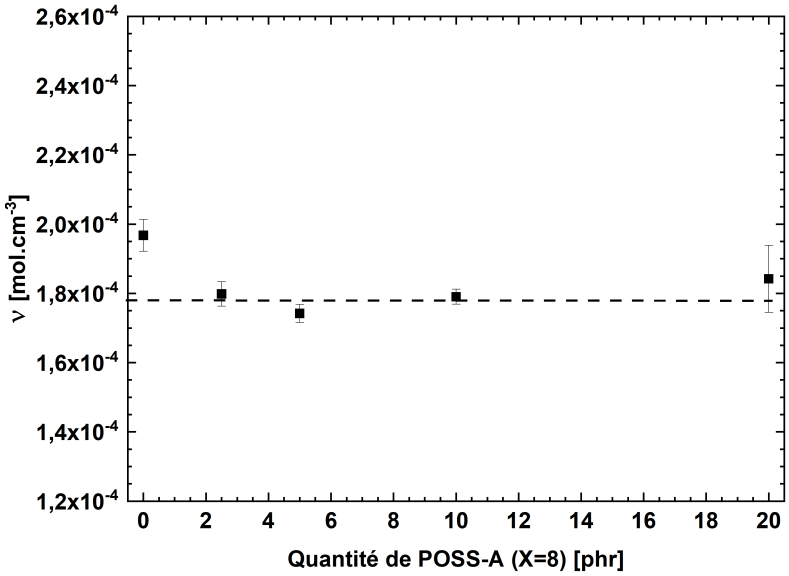


FIGURE IV.15 – *Évolution de la densité de chaînes élastiquement actives en fonction de la quantité de POSS-A (X=8)*

La densité de chaînes élastiquement actives du FKM dans le mélange FKM-T2-P0 est égale à $1{,}98.10^{-4}$mol.cm^{-3}. L'ajout de POSS-A (X=8) (quelle que soit la quantité) provoque une diminution de celle-ci proche de $1{,}78.10^{-4}$mol.cm^{-3}. Ainsi, l'hypothèse formulée précédemment semble se confirmer, c'est-à-dire que peu importe le taux de POSS-A (X=8), la même quantité de peroxyde est consommée pour la polymérisation radicalaire, impactant de manière équivalente la réticulation du FKM.

Il est à noter qu'à 20phr de POSS-A (X=8), l'écart type de mesure est élevé, ceci s'explique par une mauvaise dispersion des POSS dans le mélange FKM-T2-P20. Cette hypothèse sera vérifiée dans la suite de ce chapitre.

IV.C.3 Morphologie des mélanges FKM/POSS

Afin de caractériser la dispersion des POSS dans la matrice élastomère, les mélanges réticulés ont été étudiés par microscopie électronique en transmission (MET). Pour chacune des références, une image ciblant une ou plusieurs particules correspondant aux POSS-A (X=8) est présentée en figure IV.16. Pour rappel, ceux-ci ont été identifiés selon le protocole décrit dans le chapitre II.A.4.a.

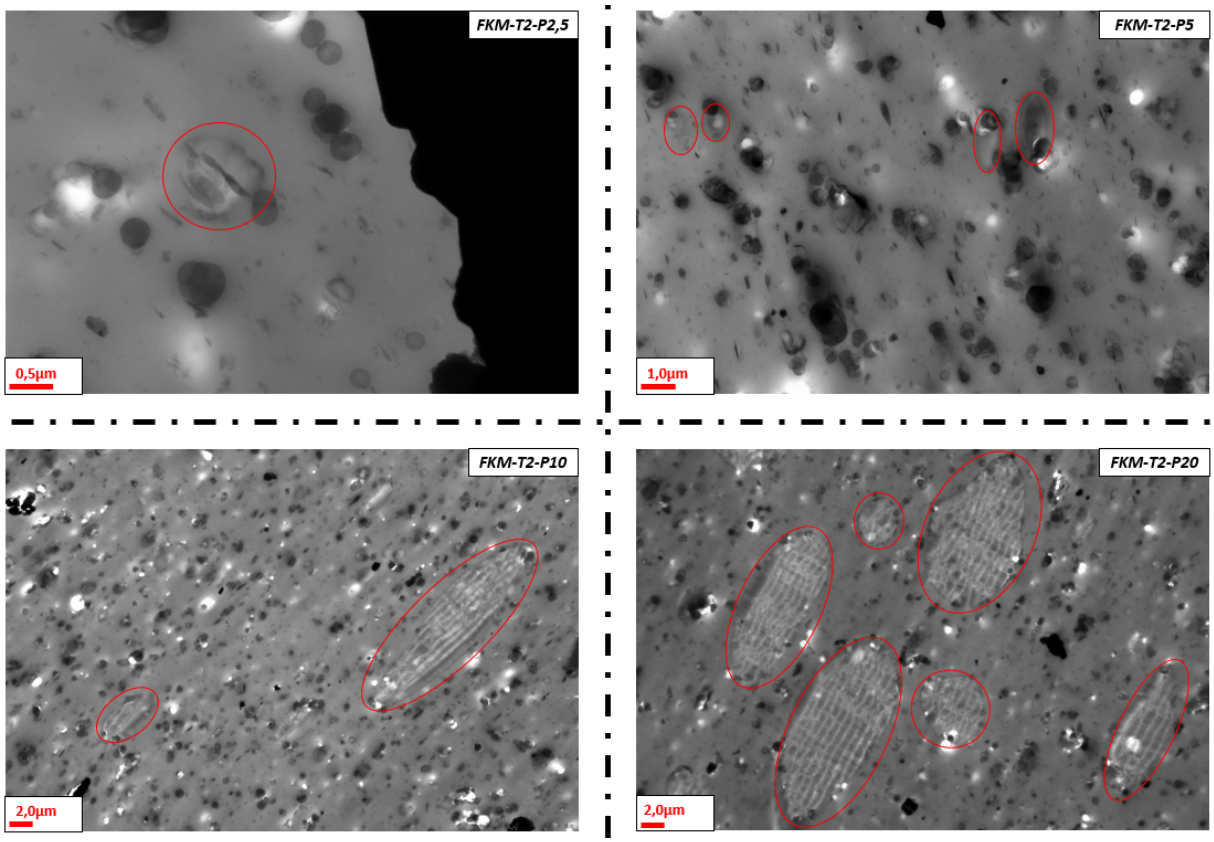


FIGURE IV.16 – *Observations en MET des FKM contenant différents taux de POSS-A (X=8)*

Jusqu'à 5phr de POSS-A (X=8), les POSS prennent la forme d'objets sphériques dont le diamètre est compris entre 1 et 2μm. Dans ce cas, il semble que les POSS soient bien dispersés puisqu'ils forment des petits domaines de taille proche de celle des particules avoisinantes (noir de carbone, carbonate de calcium, ...). A partir de 10phr, en plus des petits objets sphériques, des ovoïdes atteignant une dizaine de micromètres sont présents. Ces objets semblent hétérogènes et composés

de lamelles parallèles qui se superposent. Cela peut indiquer qu'en grande quantité les POSS ont tendance à s'agréger et possèdent une direction de croissance préférentielle lors de la polymérisation probablement due au procédé de mise en oeuvre. Ainsi, bien qu'ajoutés sous forme de nanocharges à l'élastomère, les POSS, de par leur polymérisation, conduisent après réticulation du FKM à des domaines de taille micronique et ce même pour des faibles quantités de POSS.

IV.C.4 Évolution de la structure du FKM au cours de la réticulation en présence de POSS-A (X=8)

L'ensemble des analyses de la structure des mélanges réticulés FKM/POSS ainsi que l'étude de leurs réactivités pendant l'étape de réticulation, mènent à penser que l'ajout de POSS-A (X=8) entraine la formation d'un réseau indépendant. En effet, ce dernier ne présente pas d'interactions chimique et/ou physique avec le réseau FKM/TAIC. Cependant, la polymérisation des POSS-A (X=8) consommant une partie du peroxyde disponible, induit une diminution de la densité de réticulation finale du FKM. L'évolution des deux réseaux au cours de l'étape de réticulation du FKM en fonction de la quantité de POSS-A (X=8) présente dans le mélange est schématisée en figure IV.17.

La suite de ce chapitre se concentre sur l'impact de ce réseau de POSS sur les propriétés thermomécaniques des mélanges.

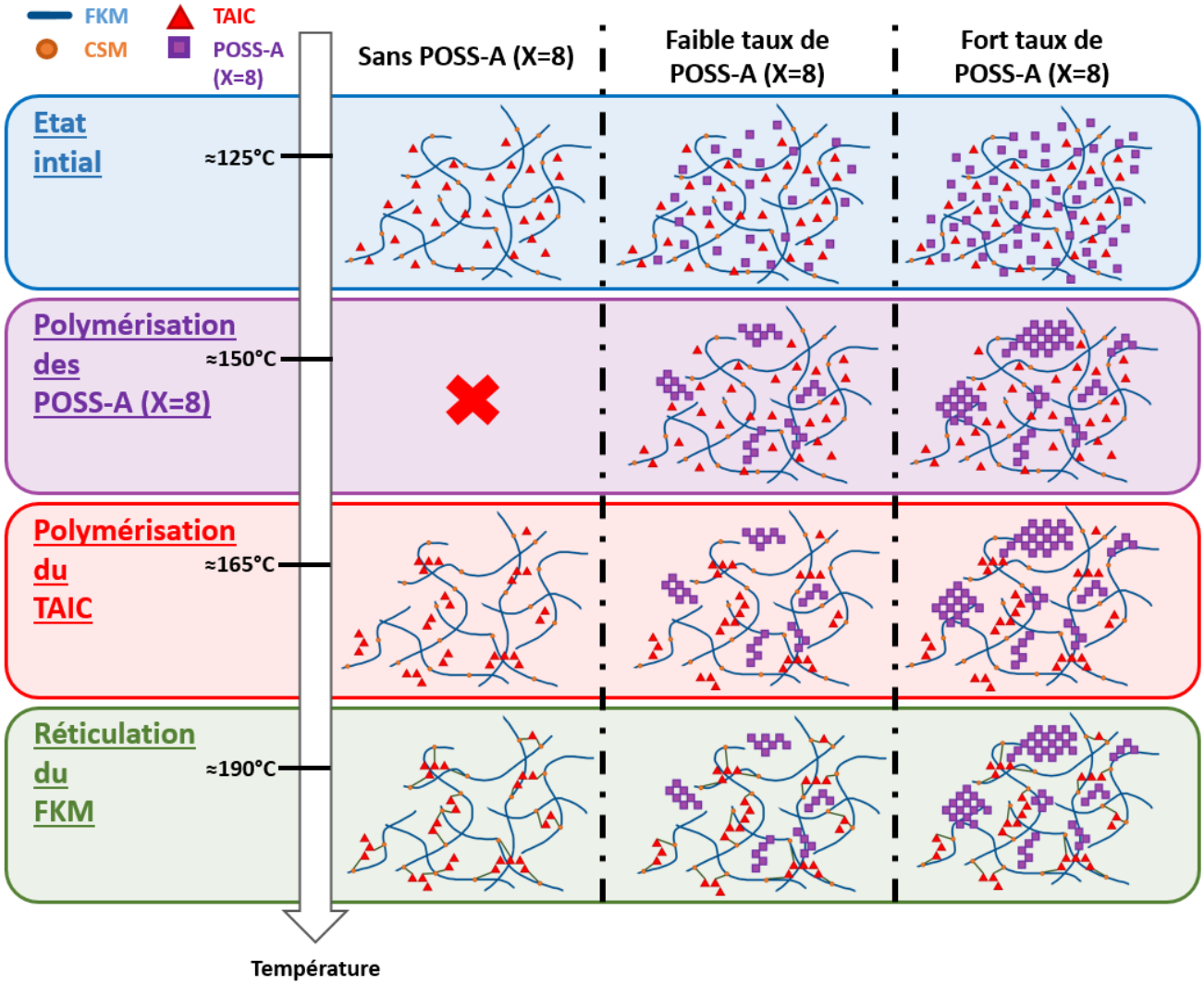


FIGURE IV.17 – *Schéma récapitulatif de l'évolution de la structure FKM/POSS au cours de la réticulation en fonction de la présence ou non de POSS-A (X=8)*

IV.C.5 Comportement mécanique en traction uniaxiale des mélanges FKM/POSS proche de la température ambiante

Le comportement mécanique des différents FKM/POSS a été déterminé par des essais de traction uniaxiale à 35°C. L'évolution de la contrainte nominale en fonction du taux d'élongation est représentée en figure IV.18. Il est à noter qu'à cette température, les échantillons se situent entre les relaxations principales du FKM et des POSS-A (X=8) observées en DMA. Le FKM est alors dans son état caoutchoutique (début du plateau) alors que les POSS-A (X=8) sont dans leur domaine vitreux.

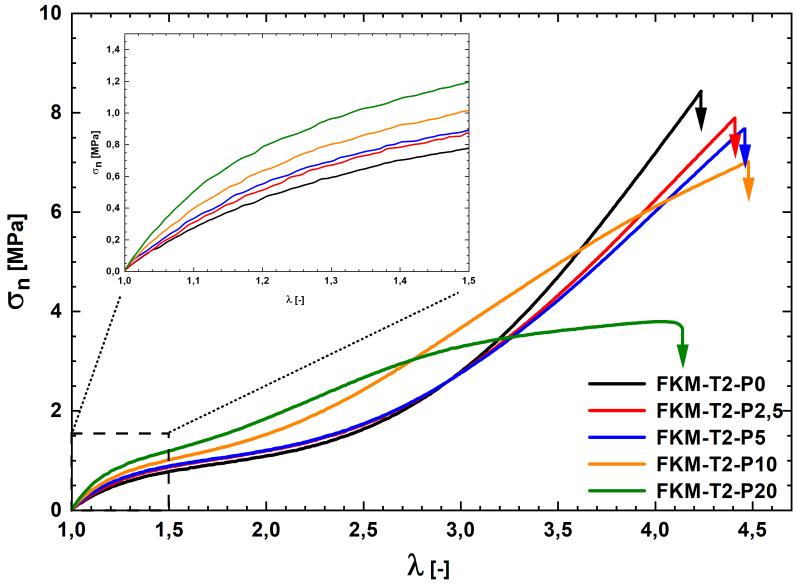


FIGURE IV.18 – *Comportement mécanique en traction uniaxiale des mélanges FKM/POSS avec différents taux de POSS-A (X=8) à 35°C* ($\dot{\varepsilon}_0 = 0,01s^{-1}$)

L'allure générale des courbes montre que les mélanges FKM-T2-P2,5 et FKM-T2-P5 ont un comportement mécanique similaire, ils présentent un allongement à rupture supérieur et une contrainte à rupture inférieure au mélange exempt de POSS-A (X=8). La différence de densité de réticulation évoquée entre les FKM chargés ou non en POSS suffit à expliquer l'évolution des propriétés à rupture. Cependant, aux faibles déformations, une augmentation du module d'Young avec l'ajout de POSS-A (X=8) est observée ce qui semble contradictoire avec la diminution de densité de réticulation mais s'explique par l'effet renforçant du réseau de POSS qui à 35°C se situe dans sa zone vitreuse. Cet effet renforçant aux faibles déformations est d'autant plus marqué que la quantité de POSS-A (X=8) augmente.

Lorsque les POSS-A (X=8) sont présents en plus grande quantité dans le mélange (10 et 20phr) un adoucissement aux forts allongements est observé menant à une forte diminution de la contrainte à rupture et à une rupture prématurée du FKM-T2-P20. De plus, il convient de souligner pour ces deux formulations que les éprouvettes post-mortem présentent un blanchiment dans leur zone utile.

Pour comprendre ces phénomènes, des essais de microtomographie à rayons X ont été réalisés sur la zone utile des éprouvettes de traction post-mortem au voisinage du faciès de rupture. La figure IV.19 présente une image de la section ainsi obtenue pour le mélange FKM-T2-P20.

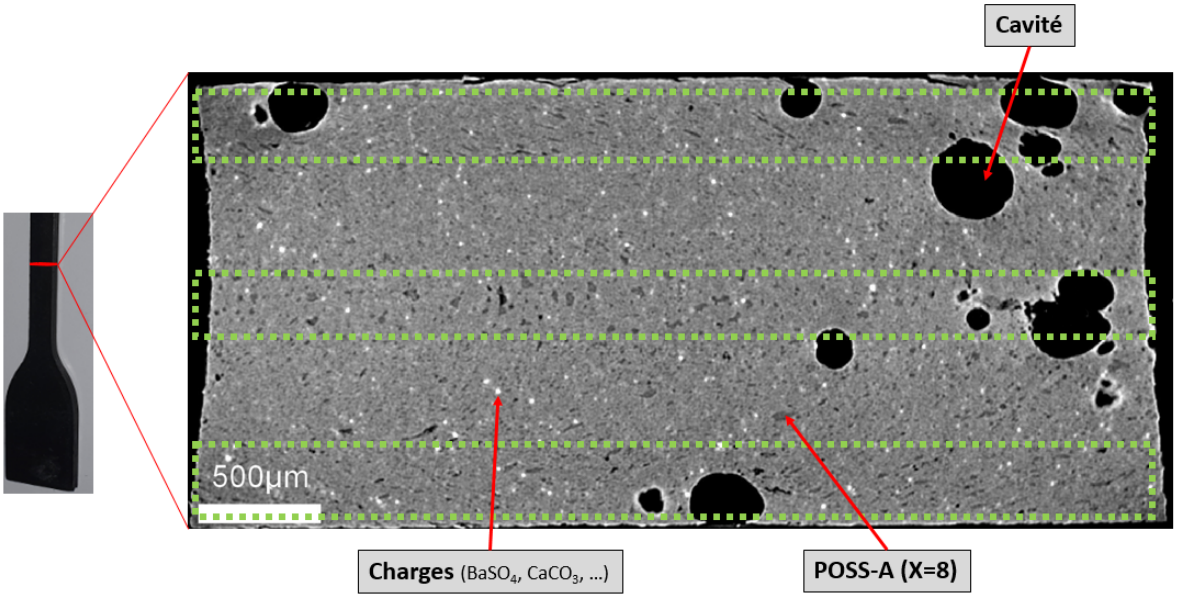


FIGURE IV.19 – *Cliché tomographique de la section d'une éprouvette après rupture de l'échantillon FKM-T2-T20*

Le cliché de tomographie permet de distinguer plusieurs zones par leur niveau de gris :

1. Les charges très denses, telles que le $BaSO_4$ présentes initialement dans la gomme, apparaissent en blanc.
2. En gris clair apparait le composé majoritaire, c'est à dire la matrice. Les légères nuances de gris peuvent correspondre aux charges peu denses telles que le noir de carbone.
3. Le réseau de POSS-A (X=8) se présente en gris foncé. Il est à noter que dans le cas du mélange FKM-T2-P20, les particules correspondantes se concentrent proche de la surface et à cœur de l'éprouvette (zones encadrées en vert dans la figure IV.19).
4. Tout ce qui n'appartient pas au matériau se distingue en noir, cela correspondant à l'air environnant.

L'éprouvette post-mortem fait apparaître des cavités de plusieurs centaines de micromètres dans les zones où se situent les POSS (bords et cœur de l'éprouvette). La formation de ces cavités peut provenir d'une concentration de contraintes à l'interface entre le FKM et les POSS-A (X=8) conduisant à une décohésion renfort/matrice. Il est à noter que des cavités nettement plus petites ($< 10\mu$m) sont présentes post-mortem pour le 10phr ce qui explique l'adoucissement observé sur la courbe de traction. Pour les plus faibles taux de POSS-A (X=8), une résolution de 1,5μm/voxel ne permet pas de distinguer la présence de cavités. Si elles existent, alors elles sont donc inférieures à cette taille.

IV.C.6 Comportement mécanique en traction uniaxiale à hautes températures

Des essais de traction uniaxiale à plus hautes températures (150 et 240°C) ont aussi été effectués. L'exemple des coubes obtenues pour le mélange FKM-T2-P5 est présenté en figure IV.20.

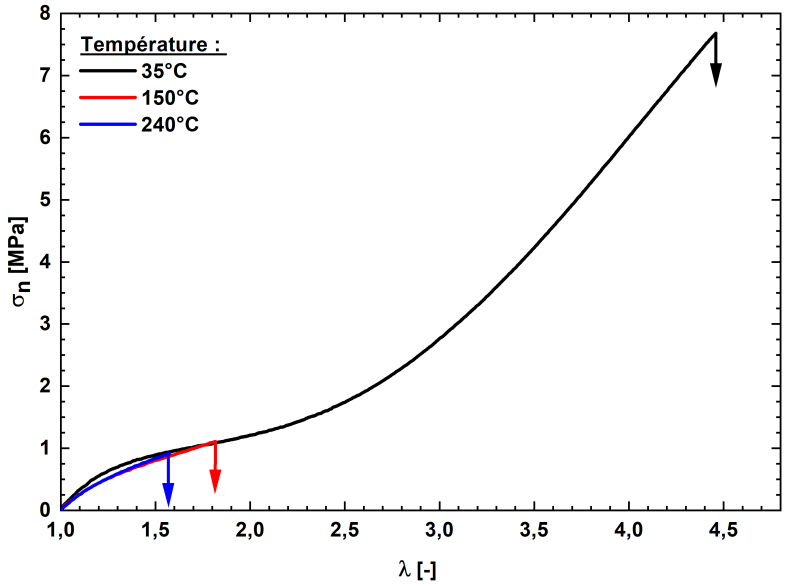


FIGURE IV.20 – *Comportement mécanique en traction uniaxiale du mélange FKM-T2-P5 à 35, 150 et 240°C* ($\dot{\varepsilon}_0 = 0,01s^{-1}$)

Pour tous les mélanges, lorsque la température augmente la contrainte et l'allongement à rupture diminuent fortement. Comme expliqué pour les différents taux de TAIC dans le chapitre III, les enveloppes de rupture sont dépendantes de la température [2].

Il est remarqué que le comportement aux faibles déformations, notamment le module d'Young à 150 et 240°C, semble identique. Afin de s'en assurer, l'évolution de E calculé à partir des paramètres de la loi de Mooney-Rivlin, pour les trois températures d'essai, est représentée en figure IV.21. Le mélange FKM-T2-P0, ne contenant pas de POSS-A (X=8), est ajouté à titre indicatif mais ne sera pas commenté, puisque sa densité de réticulation diffère des autres mélanges.

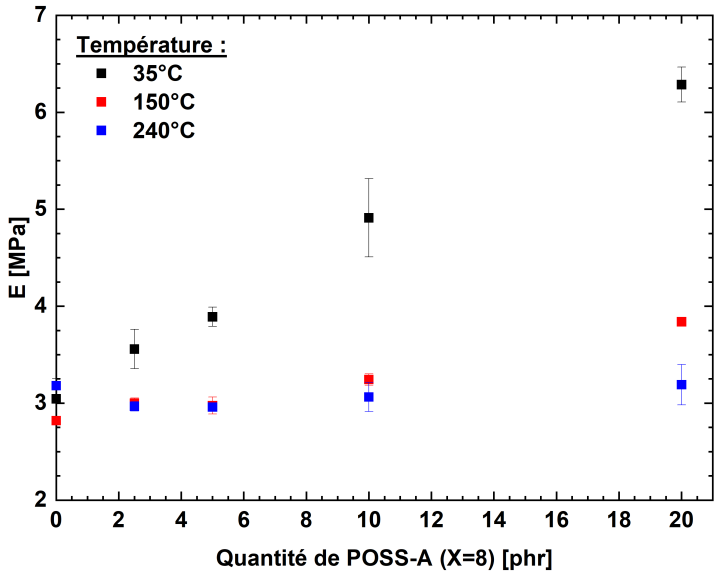


FIGURE IV.21 – *Évolution du module d'Young en fonction de la quantité de POSS-A (X=8) et de la température d'étirage*

A 35°C, le module d'Young augmente fortement avec la quantité de POSS-A (X=8). Ceci s'explique par le fait que le réseau de POSS se situe dans son domaine vitreux tandis que le FKM est dans son domaine caoutchoutique. Ainsi, à 240°C E n'augmente que très faiblement puisque les deux réseaux sont dans leur état caoutchoutique. Enfin, à 150°C le comportement est intermédiaire. Pour les mélanges FKM-T2-P2,5 et FKM-T2-P5 le module est équivalent à celui obtenu à 240°C, indiquant que pour ces deux mélanges les deux réseaux sont dans leur domaine caoutchoutique. Cependant, pour les mélanges avec 10phr et 20phr de POSS-A (X=8), le module est compris entre ceux mesurés à 35°C et 240°C, suggérant qu'à 150°C les POSS se situent encore dans leur zone de relaxation principale. Ceci se confirme avec le décalage en température de la relaxation associée observée en DMA (figure IV.14).

La morphologie et la taille des inclusions de POSS-A(X=8) ainsi que l'évolution du module permettent de s'interroger sur le fait que les matériaux étudiés dans ce chapitre puissent être considérés comme des mélanges de polymères plutôt que comme des nanocomposites. En effet, la morphologie observée en MET (figure IV.16) suggère un mélange de deux polymères non miscibles où les POSS sont plus ou moins bien dispersés dans une matrice FKM [96]. Ainsi, il a été vérifié que les références contenant des POSS suivent une loi des mélanges de la forme :

$$E = E_{FKM} \times \left(1 - \phi_{POSS-A(X=8)}\right) + E_{POSS-A(X=8)} \times \phi_{POSS-A(X=8)} \tag{IV.1}$$

où E_{FKM} est le module de la partie élastomère (présentant une densité de réticulation équivalente à celle déterminée en présence de POSS), $\phi_{POSS-A(X=8)}$ est la fraction volumique de POSS-A(X=8) dans le mélange et $E_{POSS-A(X=8)}$ le module d'Young du réseau de POSS.

Les modules mesurés à 35°C et 240°C sont présentés en fonction de la fraction volumique de POSS-A (X=8) en figure IV.22. Le mélange sans POSS-A (X=8) a été écarté puisque la densité de réticulation du FKM y est supérieure (figure IV.15).

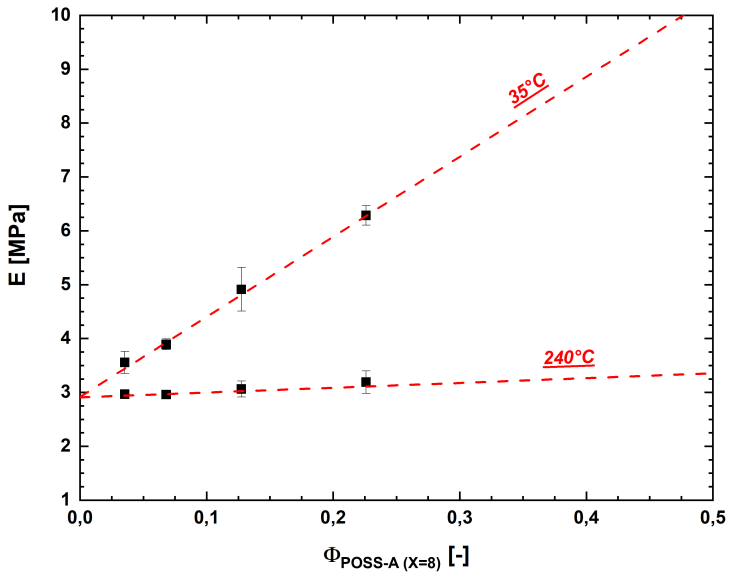


FIGURE IV.22 – *Évolution du module d'Young en fonction de la fraction volumique de POSS-A (X=8) à 35°C et 240°C*

Pour les deux températures, la loi des mélanges permet d'extrapoler le module d'Young du FKM dans sa zone caoutchoutique, tel que E_{FKM} dans les mélanges est égale à 2,91MPa. Ce module correspond à celui d'un FKM sans nanocharges mais ayant une densité de réticulation équivalente à celle observée dans les échantillons contenant des POSS. Par conséquent, le module extrapolé est inférieur à celui déterminé en traction uniaxiale pour le FKM-T2-P0 puisque, comme le montre la figure IV.15 la densité de réticulation est légèrement plus faible lorsque le FKM est réticulé en présence de POSS. De fait, la différence de module induite par la variation de ν mesurée en gonflement à l'équilibre est équivalente à l'écart de module entre la valeur extrapolée et E(FKM-T2-P0) issu des essais de traction de telle sorte que :

$$E_0(\nu_{FKM-T2-P0}) - E_0(\nu_{FKM\ avec\ POSS}) = E_{FKM-T2-P0} - 2,91 \tag{IV.2}$$

La loi des mélanges utilisée permet aussi d'extrapoler les modules vitreux et caoutchoutique du réseau de POSS, tels que respectivement E_{POSS}(vitreux) = 17,8MPa et E_{POSS}(caoutchoutique) = 3,8MPa. Cependant, les résultats sont à prendre avec précaution considérant que l'extrapolation est faite dans ce cas sur une grande gamme de fractions volumiques. En effet, il existe d'autres lois des mélanges, linéaires aux faibles fractions volumiques mais qui perdent cette linéarité au-delà de 50% [97].

IV.D Action des POSS sur la dégradation thermique du FKM

Afin de comprendre l'impact du second réseau de POSS-A (X=8), mis en évidence précédemment, sur la résistance thermique du FKM, des analyses ATG sous air ont été effectuées. Pour chacun des mélanges, le thermogramme général est illustré en figure IV.23. De plus, la figure IV.24 se focalise sur l'évolution de la dérivée du signal dans la plage de dégradation du TAIC, défini comme le point faible thermique du matériau dans le chapitre III.

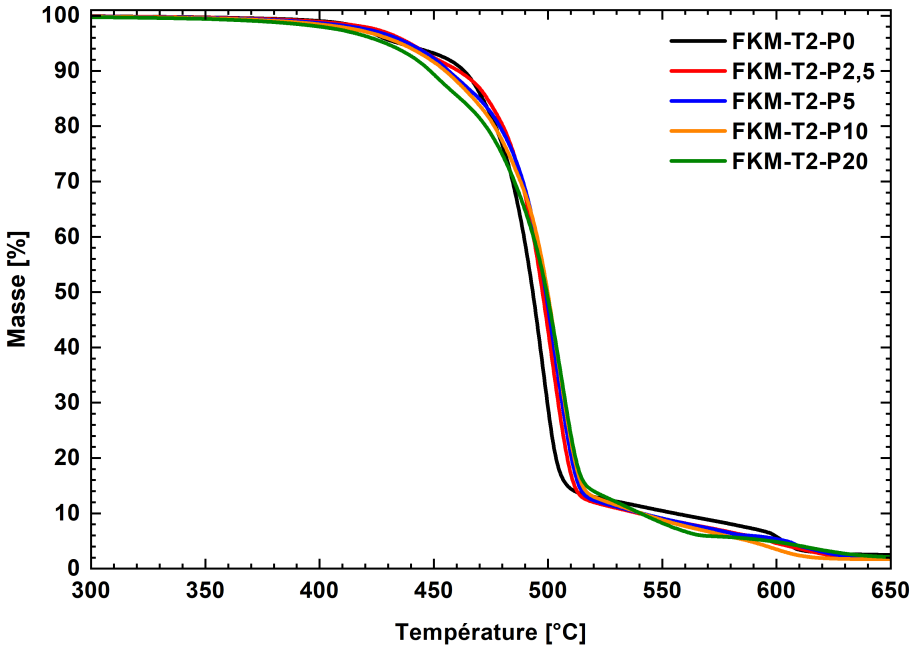


FIGURE IV.23 – *Thermogrammes ATG sous air des mélanges contenant des POSS-A (X=8)*

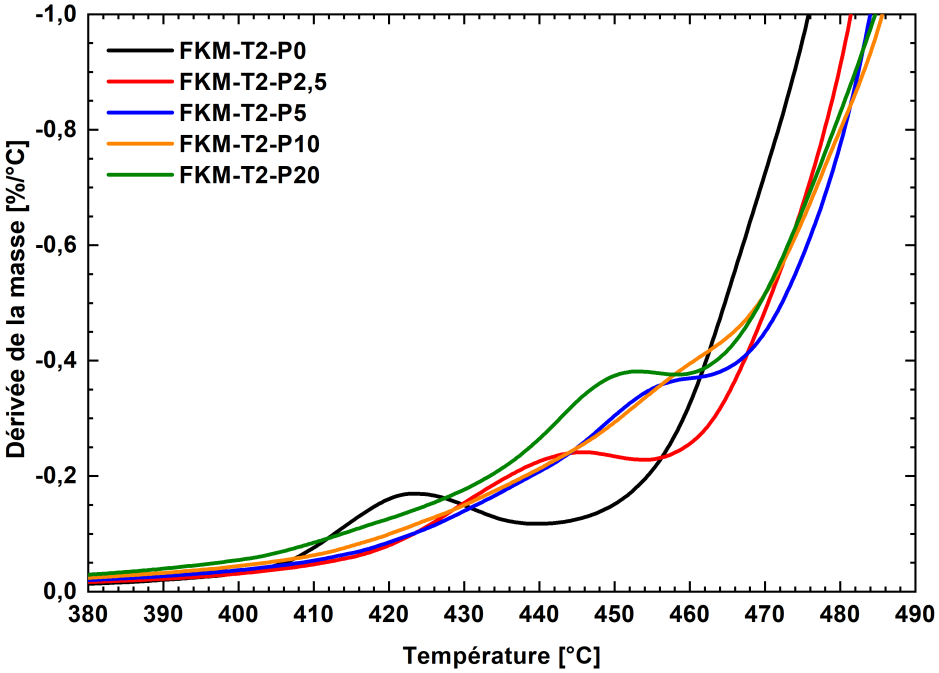


FIGURE IV.24 – *Dérivées des thermogrammes ATG sous air des mélanges contenant des POSS-A (X=8)*

La première dégradation, liée au poly-TAIC (cf. chapitre III), est fortement impactée par la présence de POSS-A (X=8). En effet, comme le montre la courbe DTG (figure IV.24), la perte de masse associée à cette dégradation se décale vers les hautes températures pour des quantités croissantes de POSS-A (X=8) jusqu'à 5-10phr. Cependant, au-delà (20phr), le décalage est moins marqué, la quantité optimale de POSS-A (X=8) à incorporer dans le mélange pour retarder cette dégradation est donc proche de 5 à 10phr. La difficulté pour ajouter de très grandes quantités ainsi que la mauvaise dispersion des POSS-A (X=8) à 20phr doit modifier ces propriétés retardatrices.

La perte de masse principale associée au FKM est elle aussi retardée par l'incoporation des POSS-A (X=8). Cependant, contrairement au cas du poly-TAIC, le décalage est croissant avec la quantité ajoutée même pour le mélange FKM-T2-P20. La dernière dégradation, correspondant aux charges, semble être légèrement impactée, l'amplitude de celle-ci est diminuée avec la quantité de POSS-A (X=8). Ceci s'explique par un effet de proportion puisque les POSS-A (X=8) ne se dégradent qu'à hauteur de 62% sous air (cf. chapitre II).

Pour résumer, les POSS-A (X=8) agissent comme retardateurs de dégradation pour le FKM et le poly-TAIC. Certains auteurs [98] ont montré que ces nanocharges captent les radicaux, ce qui a pour effet de diminuer les cinétiques de dégradation. Au vu des résultats, le taux optimal de POSS-A (X=8) à incorporer au FKM semble être de 5phr. Celui-ci permet de décaler la dégradation du poly-TAIC d'environ 35°C (figure IV.25) retardant ainsi la déréticulation du FKM tout en évitant de trop gros agglomérats de POSS dans le système pouvant conduire à une décohésion FKM/POSS lors d'une sollicitation mécanique. L'élastomère chargé de 5phr de POSS-A (X=8) sera caractérisé dans le chapitre suivant au cours d'un vieillissement thermo-oxydatif. Si une meilleure tenue thermique est recherchée, une piste envisageable est de travailler sur l'amélioration de la dispersion des nanocharges afin de limiter la formation d'agglomérats.

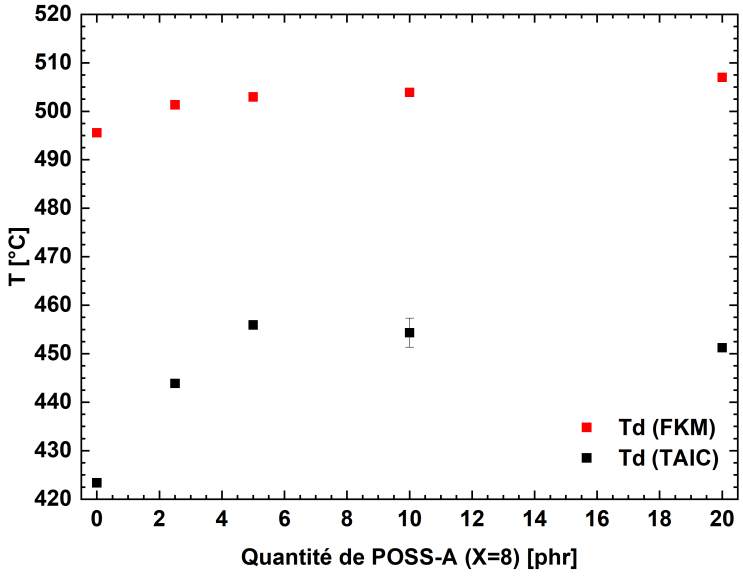


FIGURE IV.25 – *Évolution des températures de dégradation du FKM et du TAIC*

Conclusions du chapitre

- ➢ Les POSS-A (X=8), en présence de peroxyde, ne réagissent pas avec le FKM ou le TAIC.
- ➢ Les POSS-A (X=8) réagissent entre eux en consommant une partie du peroxyde qui n'est plus disponible pour d'autres réactions. Ainsi, la présence de POSS-A (X=8) entraîne une légère diminution de la densité de réticulation du FKM.
- ➢ La réaction entre les POSS-A (X=8) permet la formation d'un réseau tridimensionnel. Ce second réseau n'a pas d'interactions physiques ou chimiques avec celui du FKM.
- ➢ A température ambiante, le réseau de POSS agit comme charge renforçante puisqu'il se situe dans son domaine vitreux.
- ➢ Si la quantité de POSS-A (X=8) est trop élevée (> 5phr) alors la formation d'agglomérats conduira à une décohésion à l'interface FKM/POSS pour de fortes déformations.
- ➢ Thermiquement, la présence de POSS-A (X=8) permet de retarder la dégradation du TAIC et donc la déréticulation du FKM, jusqu'à un maximum obtenu pour 10phr.
- ➢ Le mélange avec 5phr de POSS est le meilleur candidat pour retarder la dégradation du point faible thermique tout en évitant la formation d'agglomérats.

Chapitre V

Vieillissement thermo-oxydatif du FKM (réticulé au peroxyde en présence de TAIC) et ses conséquences sur la réponse mécanique

Le chapitre précédent a permis de montrer que l'ajout de POSS octafonctionnels présentant des fonctions "acryliques" permet de repousser la résistance thermique du FKM en pointe. L'objectif de ce cinquième chapitre est de déterminer s'il en va de même lors d'une exposition prolongée à haute température. Afin d'être représentatif des conditions d'utilisation des gaines de protection et de correspondre au mieux au cahier des charges fourni par Safran, des vieillissements thermo-oxydatifs à 250°C de différentes durées comprises entre douze heures et quatre-vingt-quatre jours ont été réalisés sur deux formulations (avec et sans nanocharges) suivant le protocole présenté dans le chapitre II.

Le but est ici d'appréhender l'impact des POSS sur l'évolution des propriétés thermomécaniques au cours d'un vieillissement thermique. Une attention particulière est portée sur les liens existants entre structure et réponse mécanique de ces matériaux au cours d'un vieillissement thermo-oxydatif. Ainsi, les deux références sélectionnées sont présentées dans le tableau V.1. Tout comme dans le chapitre IV, il est à noter que le matériau référencé FKM-T2-P0 correspond au FKM-T2 du chapitre III.

		FKM-T2-P0	**FKM-T2-P5**
Gomme	**FKM**	**98,0**	**98,0**
	$BaSO_4$	*2,0*	*2,0*
Peroxyde	**DBPH**	**1,4**	**1,4**
	$CaCO_3/SiO_2$	*1,6*	*1,6*
Coagent	**TAIC**	**2,0**	**2,0**
	SiO_2	*0,8*	*0,8*
POSS-A (X=8)		**0**	**5,0**
Noir de carbone N990		**5,0**	**5,0**

TABLEAU V.1 – *Mélanges choisis pour la campagne de vieillissement thermo-oxydatif. Les quantités sont données en phr (parts per hundred rubber).*

Pour les raisons précédemment évoquées dans le chapitre IV, le matériau de référence est choisi avec 2phr de TAIC (FKM-T2-P0), taux classiquement utilisé dans la littérature. Ce matériau permettra de mettre en évidence les grandes étapes de dégradation du FKM réticulé au peroxyde en présence de TAIC. La seconde formulation contenant des nanocharges a pour but d'évaluer l'impact des POSS sur l'évolution de la structure et des propriétés thermomécaniques du FKM au cours du vieillissement. En se basant sur les conclusions du chapitre IV, le taux de 5phr de POSS-A (X=8) a été choisi, puisqu'il semble être le meilleur candidat pour obtenir une tenue thermomécanique accrue.

Ce chapitre se consacre dans un premier temps à la compréhension des mécanismes de dégradation du FKM en présence ou non de POSS-A (X=8). Pour ce faire, l'évolution structurale est principalement caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Une part importante est dédiée à l'analyse des gaz de dégradation par un couplage ATG-FTIR. Dans un second temps, les conséquences des modifications structurales sur la réponse thermomécanique sont déterminées. L'étude du comportement mécanique en fonction du temps de vieillissement permet de confronter les hypothèses formulées dans la première partie.

V.A Détermination des mécanismes de dégradation du FKM réticulé au peroxyde en présence de TAIC

V.A.1 Perte de masse au cours du vieillissement thermo-oxydatif

Les différents échantillons ont été pesés avant et après l'étape de vieillissement sous air à 250°C afin de déterminer l'évolution de la masse au cours du temps, les résultats obtenus pour les éprouvettes de traction sont présentés en figure V.1. Il est à noter qu'il n'y a pas de variations significatives entre les différents types d'éprouvettes (Delft, H2 ...).

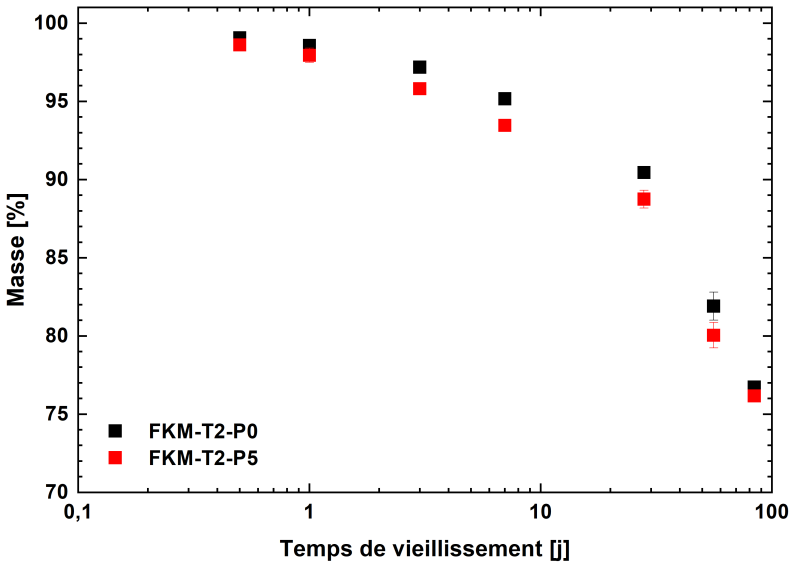


FIGURE V.1 – *Évolution de la masse des éprouvettes de traction (type H2) au cours du temps de vieillissement à 250°C sous air*

Pour les deux mélanges, l'évolution de la masse en fonction du temps de vieillissement n'est pas linéaire traduisant des mécanismes complexes. Il semble que, pour les deux matériaux, la perte de masse suive un processus en deux étapes. Cependant, la présence de POSS-A (X=8) n'impacte pas significativement cette évolution massique. En effet, la seule différence notable est, qu'en absence de nanocharges, la perte de masse est moindre à temps de vieillissement équivalent. Cet écart entre les deux formulations est du même ordre de grandeur pour tous les échantillons (entre 0,5 et 1,5 %). Ce constat peut sembler à première vue contre-intuitif puisqu'à masse équivalente, le mélange chargé en POSS contient en proportion moins de phase élastomère. Ainsi, il est possible qu'une perte de masse supplémentaire associée aux nanocharges se produise.

V.A.2 Dégradation thermique des échantillons après vieillissement

Afin de déterminer la tenue thermique du FKM après un vieillissement thermo-oxydatif, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les deux matériaux après différents temps de vieillissement. Les résultats sont présentés en figure V.2. Les thermogrammes ont été normalisés par la perte de masse déterminée post-vieillissement selon l'équation :

$$m_{normalisée}(\%) = m(\%) \times \frac{m_i - m_v}{m_i} \tag{V.1}$$

où m_i et m_v sont les masses avant et après vieillissement et $m(\%)$ la masse au cours de l'essai ATG non normalisé.

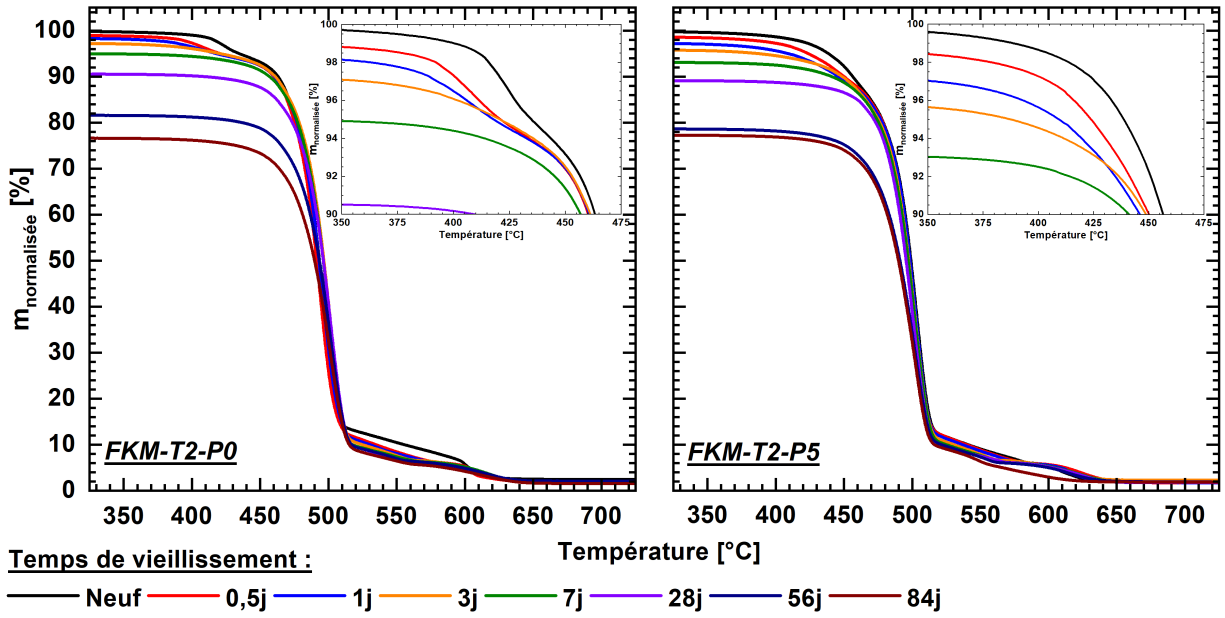


FIGURE V.2 – *Thermogrammes ATG normalisés sous air des mélanges FKM-T2-P0 et FKM-T2-P5 après plusieurs temps de vieillissement à 250°C*

La figure V.2(a) montre que la première étape de dégradation du mélange entre 400 et 450°C disparaît progressivement au cours du vieillissement à 250°C sous air. Au bout de sept jours, cette première perte de masse, associée au TAIC dans le chapitre III, n'est plus présente sur les thermogrammes alors que la dégradation principale relative à la gomme ne semble pas impactée. Au-delà d'une semaine de vieillissement, il semble qu'une partie de la gomme se soit dégradée comme l'atteste la diminution de l'amplitude du saut associé à la dégradation principale vers 510°C. A première vue, la similitude des comportements thermiques semble indiquer que la référence contenant des POSS présente la même évolution. Afin de mieux appréhender les premiers stades de la dégradation liés vraisemblablement au TAIC, les courbes DTG sont présentées en figure V.3.

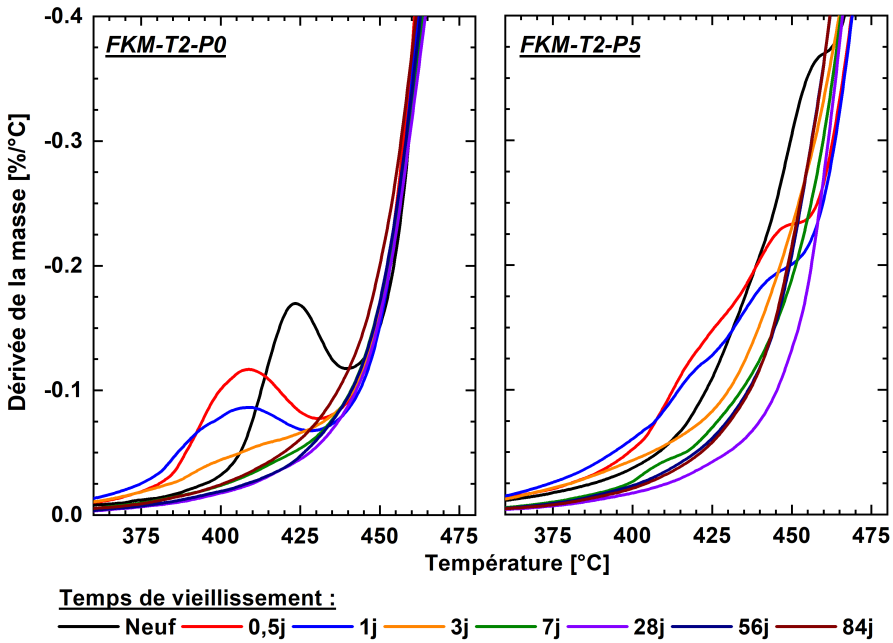


FIGURE V.3 – *Dérivées des ATG sous air des mélanges FKM-T2-P0 et FKM-T2-P5 après plusieurs temps de vieillissement à 250°C*

Dès douze heures de vieillissement à 250°C sous air le matériau FKM-T2-P0 présente une diminution d'amplitude du pic associé à la dégradation du TAIC ainsi qu'un décalage vers les basses températures. Au delà de trois jours, cet événement ne semble plus se manifester. En présence de POSS-A (X=8), le même phénomène est observé, cependant, il s'étend jusqu'à sept jours de vieillissement. En effet, après une semaine de vieillissement une très faible amplitude est encore perceptible vers 410°C.

De plus, pour les deux références, le pic associé à la dégradation du TAIC semble se dédoubler dès les premiers temps de vieillissement. Ce phénomène est encore plus marqué pour la formulation contenant des POSS et peut être indicateur d'un processus complexe. Possiblement, une réaction supplémentaire se produit en même temps que la dégradation du coagent. Dans les deux mélanges, la quantité de TAIC est de l'ordre de 2% massique et la première perte de masse est d'environ 4%. Cela tend à corroborer l'hypothèse d'une réaction concomitante.

V.A.3 Changements conformationnels apportés par le vieillissement thermo-oxydatif

V.A.3.a Analyses FTIR du FKM-T2-P0

Afin de comprendre les transformations chimiques se produisant lors du vieillissement thermo-oxydatif, des analyses vibrationnelles par spectroscopie infrarouge ont été réalisées. L'ensemble des spectres obtenus est reporté en annexe I. Les figures V.4 et V.5 illustrent l'évolution des spectres infrarouges pour le FKM/peroxyde/TAIC en l'absence de POSS en fonction du temps de vieillissement.

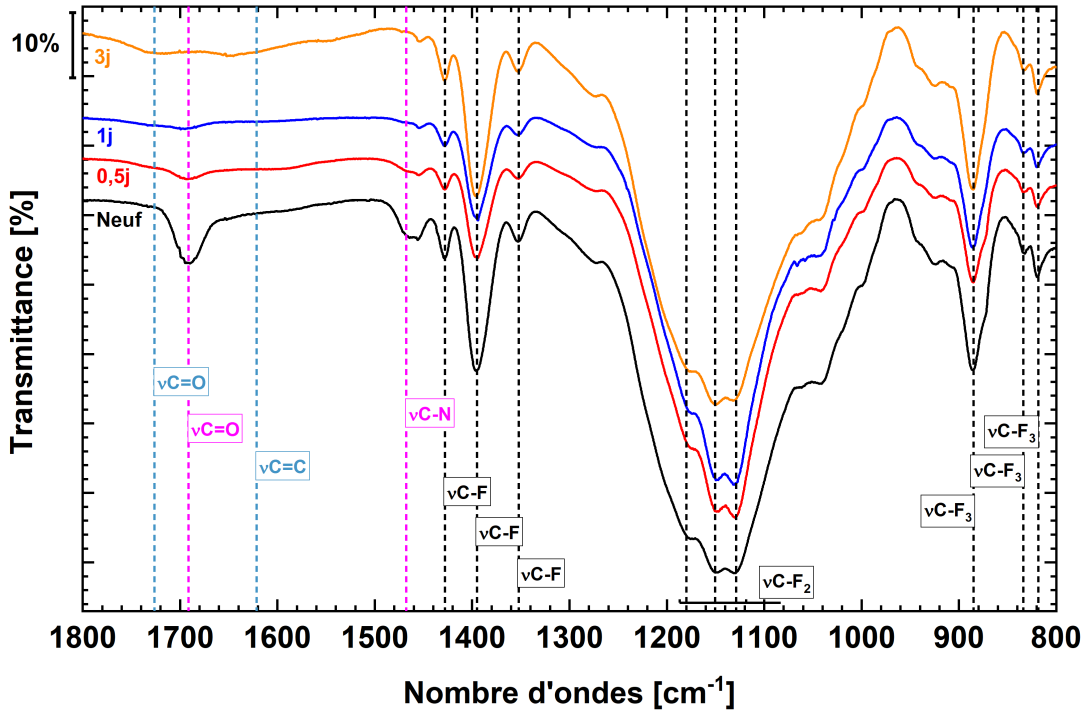


FIGURE V.4 – *Spectres infrarouges du mélange FKM-T2-P0 après différents temps de vieillissement à 250°C jusqu'à trois jours, dans la gamme d'intérêt : 1800 à 800 cm^{-1}*

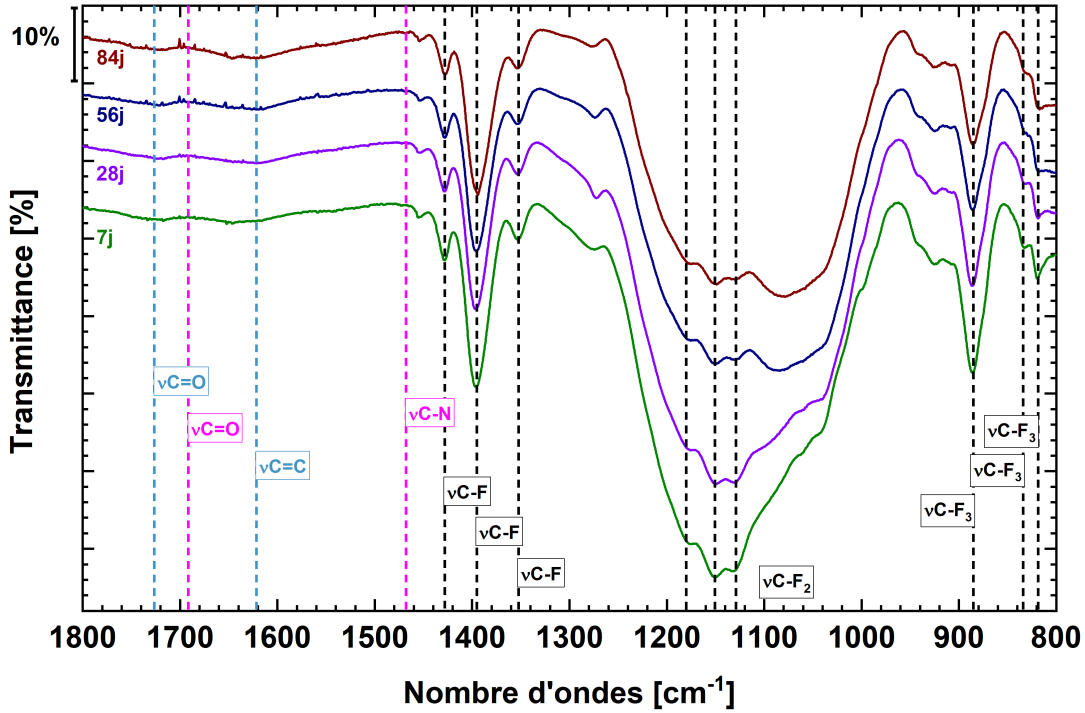


FIGURE V.5 – *Spectres infrarouges du mélange FKM-T2-P0 après différents temps de vieillissement à 250°C entre sept et quatre-vingt-quatre jours, dans la gamme d'intérêt : 1800 à 800 cm^{-1}*

Pour les temps courts de vieillissement (jusqu'à trois jours), l'évolution la plus notable concerne les bandes d'absorptions relatives au TAIC, notamment la ν (C = O) à 1688 cm^{-1} et la ν (C – N) à 1453 cm^{-1} (cf. chapitre II). Ainsi, la figure V.4 souligne la diminution progressive de ces deux bandes jusqu'à leur complète disparition à partir de trois jours. Au vu de l'architecture du TAIC, cela indique une rupture au niveau de l'hétérocycle. Cela confirme une fois de plus que le TAIC est le point faible thermique de ce matériau puisqu'il est le premier à se dégrader. En outre, la rupture intervenant au niveau du cycle, il est possible que le lien entre les différents groupements fonctionnels du noeud de réticulation ne soit plus assuré ce qui pourrait induire une déréticulation du système. Les bandes caractéristiques de la macromolécule semblent quant à elles peu impactées pour ces temps de vieillissement.

Au-delà de trois jours de vieillissement, les pics d'absorption associés à la liaison C – F_2, entre 1100 et 1200 cm^{-1}, diminuent ce qui n'est pas le cas pour les bandes attribuées aux liaisons C – F (entre 1300 et 1450 cm^{-1}). En outre, deux bandes assez larges et de faibles amplitudes sont observées autour de 1620 et 1726 cm^{-1} à partir de trois jours de vieillissement. Celles-ci sont toujours présentes pour les temps de vieillissement les plus longs et ne semblent pas varier. Ces deux nouvelles bandes d'absorption pourraient être attribuées à la formation de liaisons C = C et C = O [99]. Ainsi, comme abordé dans la partie bibliographique, cette évolution structurale suggère une prépondérance de mécanismes thermo-oxydatifs associés à une déhydrofluorination de la chaîne principale. Celle-ci conduit à la formation de doubles liaisons comme illustré dans la figure V.6 et peut expliquer le dédoublement du premier pic observé en ATG (figure V.3).

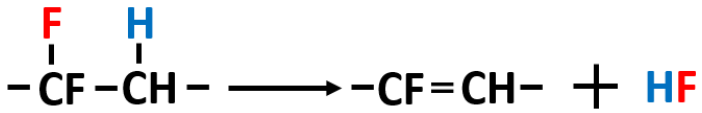


FIGURE V.6 – *Mécanisme de déhydrofluorination prenant place proche des zones hydrogénées du FKM lors d'un vieillissement thermo-oxydatif*

V.A.3.b Analyses des gaz de dégradation par un couplage ATG-FTIR

Dans l'objectif de confirmer les hypothèses évoquées précédemment, une analyse des gaz de dégradation a été réalisée à l'aide d'un couplage ATG-FTIR. Pour accroître la concentration des produits de dégradation liés au TAIC, il a été choisi d'effectuer cet essai sur un mélange comparable au FKM-T2-P0 mais contenant 10phr de TAIC (FKM-T10 du chapitre III). En outre, il a été décidé d'effectuer l'ATG sous atmosphère inerte afin de diminuer la complexité des spectres en s'affranchissant des phénomènes oxydatifs. La figure V.7 illustre le thermogramme obtenu ainsi que sa dérivée.

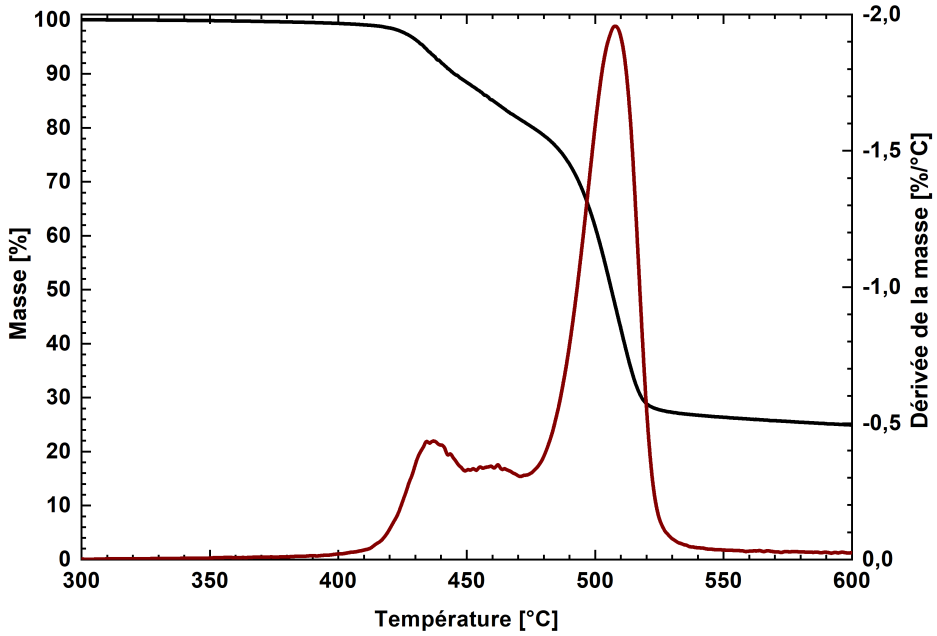


FIGURE V.7 – *Thermogramme ATG sous azote du mélange FKM contenant 10phr de TAIC et sa dérivée*

Entre 100°C et 700°C, un spectre FTIR a été enregistré tous les 10°C. L'ensemble des spectres FTIR obtenus est présenté en annexe II ainsi que le tableau d'attribution des différentes bandes. La présence des bandes caractéristiques de l'acide fluorhydrique (HF), mise en évidence dans la figure V.8, confirme que des mécanismes de déhydrofluorination (figure V.6) prennent place dans le matériau et ce dès 440°C. Il semble important de souligner que du HF est détecté jusqu'à 700°C.

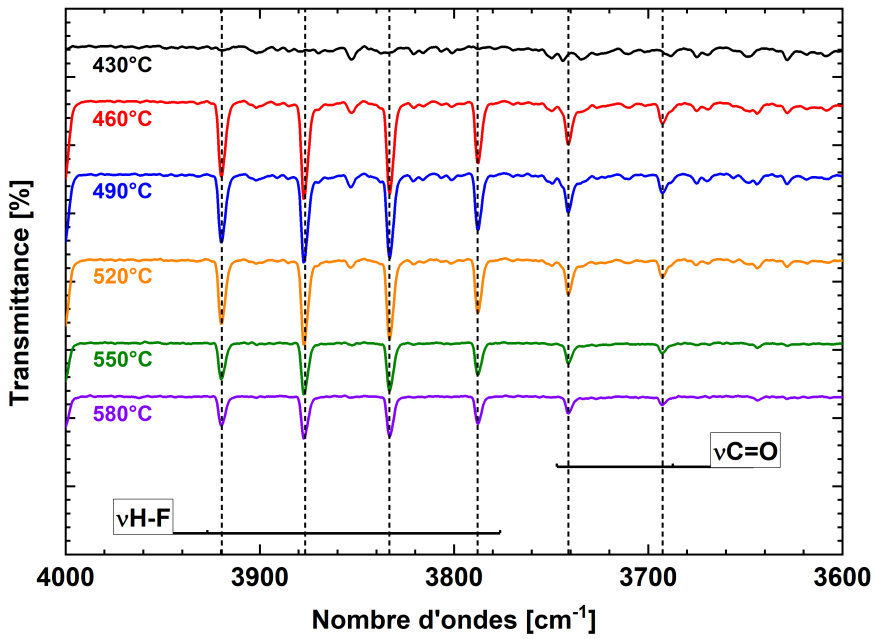


FIGURE V.8 – *Spectres infrarouges du mélange FKM-T10 enregistrés lors d'une ATG à 20°C/min sous azote, dans la gamme d'intérêt : 4000 à 3600 cm^{-1}*

En plus des pics caractéristiques des produits de déhydrofluorination, des traces de composés oxygénés (C = O) peuvent être décelées sur les spectres infrarouges. De prime abord, cela peut paraître étonnant du fait que l'analyse thermogravimétrique soit réalisée sous azote. Toutefois, il est nécessaire de rappeler que les différentes charges présentes de manière indirecte, par le biais de la gomme, du peroxyde et du coagent, contiennent de l'oxygène à savoir SiO_2, $BaSO_4$ et $CaCO_3$. Ainsi, une ou plusieurs réactions les mettant en jeu doivent permettre la libération de composés oxygénés. L'hypothèse la plus probable est que l'acide fluorhydrique libéré par le FKM réagit avec les charges présentes selon les équations suivantes :

$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

$$BaSO_4 + 2HF \longrightarrow BaF_2 + SO_3 + H_2O$$

$$CaCO_3 + 2HF \longrightarrow CaF_2 + H_2O + CO_2$$

Les températures d'ébullition des produits de réactions sont données dans le tableau V.2, ci-dessous :

Composé chimique	**Température d'ébullition (°C)**
SiF_4	-86
CO_2	-79
SO_3	45
H_2O	100
CaF_2	1418
BaF_2	2260

Tableau V.2 – *Températures d'ébullition des produits de réaction entre les charges et l'acide fluorhydrique (HF)*

Si ces hypothèses se justifient et en tenant compte des températures d'ébullition, les spectres infrarouges devraient révéler les bandes caractéristiques du SiF_4, CO_2, SO_3 et H_2O. Les autres produits de réaction (CaF_2 et BaF_2), quant à eux, doivent composer une partie du résidu final. La figure V.9 présente les spectres obtenus lors de l'analyse ATG en se focalisant sur certaines zones d'intérêts pour différentes températures.

La présence des bandes caractéristiques du CO_2 à 2361 et 2334cm^{-1} à partir de 300°C (figure V.9 (a)) semble confirmer la réaction entre l'acide fluorhydrique et le $CaCO_3$. Les réactions entre le HF et les deux autres types de charges, à savoir le SiO_2 et $BaSO_4$, sont quant à elles suggérées par la présence des bandes caractéristiques des liaisons S = O à 1034cm^{-1} et Si − F à 1029cm^{-1} comme l'atteste la figure V.9 (d). La figure V.9 (c) montre la présence d'eau dans le spectre infrarouge ce qui est également en faveur de ces réactions puisque qu'il s'agit du produit de réaction commun aux trois types de charges.

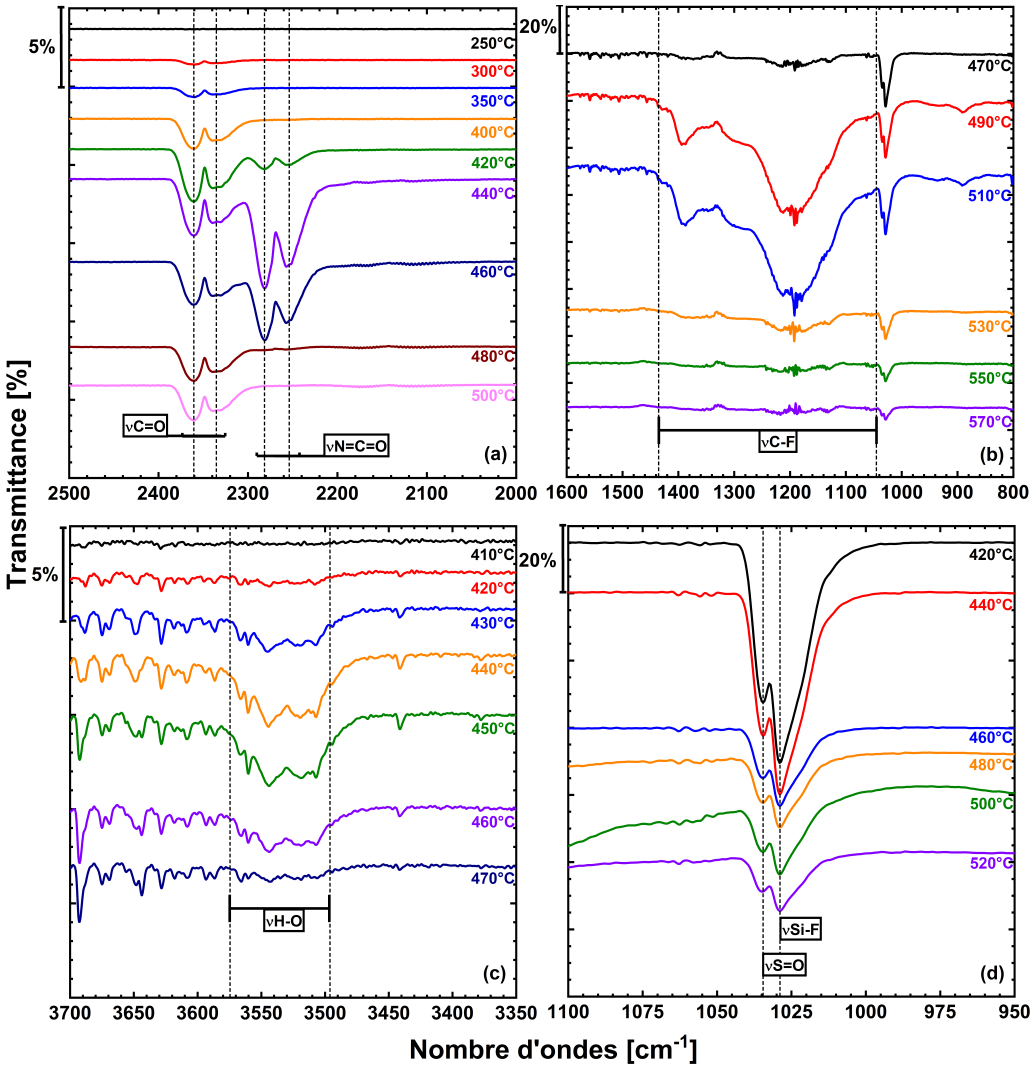


FIGURE V.9 – *Spectres infrarouges du mélange FKM-T10 enregistrés lors d'une ATG à 20°C/min sous azote permettant de mettre en évidence la production de : (a)* CO_2 *et* CNO*, (b)* CF*, (c)* H_2O *et (d)* SiF_4 *et* SO_3

Toutefois, si ces analyses confirment les différentes réactions entre les charges et le HF, certains produits de dégradation sont détectés à des températures inférieures à celle où le HF apparaît. De fait, pour rappel, l'acide fluorhydrique est présent sur les spectres à partir de 440°C alors que le CO_2 commence à être identifié vers 300°C par exemple. Ceci semble indiquer que les mécanismes de déhydrofluorination prennent place bien plus tôt que la première perte de masse observée en ATG. De fait, dès que du CO_2 est observé, il est considéré que les mécanismes de déhydrofluorination sont déjà à l'œuvre.

Deux autres groupements chimiques sont détectés sur les figures V.9 (a) et (b). Deux raies à 2282 et 2254cm^{-1} présentes entre 420 et 480°C témoignent de la dégradation du TAIC. Des auteurs associent ces raies au produit de dégradation du cycle du TAIC ce qui confirme la dégradation de ce dernier aux premiers temps de vieillissement. En outre, le second groupement chimique, détecté dans une large zone entre 1420 et 1050cm^{-1} et entre 470°C et 550°C, semble lui provenir directement du FKM puisqu'il s'agit de liaisons C-F et suggère un mécanisme de dégradation supplémentaire de l'élastomère par scission de chaîne.

Les différentes réactions se produisant au sein du matériau lors du vieillissement thermo-oxydatif sont mises en regard des pertes de masse observées par analyse thermogravimétrique dans la figure V.10.

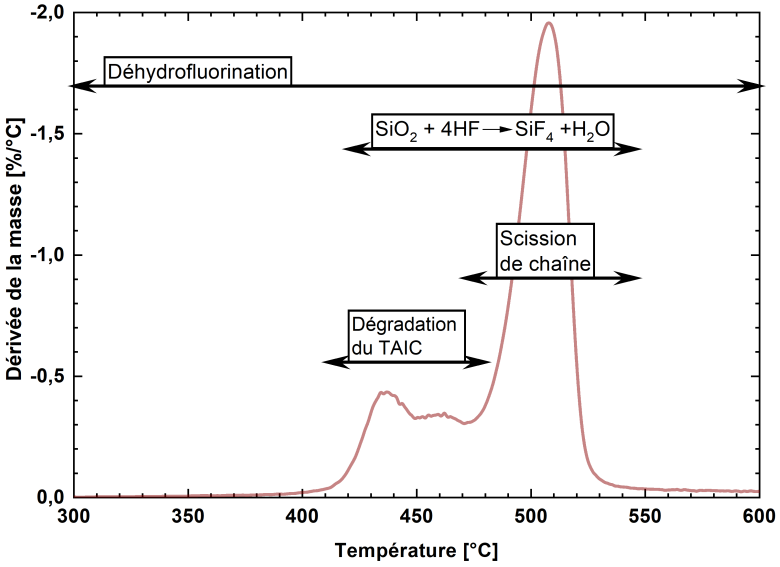


FIGURE V.10 – *Schéma rationalisant les différents mécanismes de dégradation par rapport aux pertes de masse observées en ATG*

La première perte de masse observée en ATG correspond bien à la dégradation du TAIC. Cependant, la réaction de la silice avec l'acide fluorhydrique y est concomitante et s'étend jusqu'à la fin de la dégradation. Il s'ensuit les mécanismes de scission de chaîne qui représentent la partie la plus importante de la dégradation du FKM. Au regard des résultats, il est possible d'imaginer que la cage de silice des POSS ($SiO_{1.5}$) réagit avec l'acide fluorhydrique dans la même gamme. Pour vérifier cette hypothèse il serait nécessaire de réaliser le même type d'analyses sur le mélange FKM-T2-P5.

V.A.3.c Analyses FTIR du FKM-T2-P5

De la même façon, les figures V.11 et V.12 présentent les spectres obtenus pour le mélange FKM-T2-P5 à différents temps de vieillissement.

Les spectres infrarouges du mélange FKM-T2-P5 apportent des conclusions similaires à celles formulées pour le mélange exempt de nanocharges. La différence réside dans les liaisons caractéristiques des POSS-A (X=8). En effet, les bandes associées aux groupements C = O et C−O présentes sur la fonction acrylique se dégradent au cours du vieillissement, jusqu'à ne plus se manifester à partir de trois jours à 250°C en présence d'oxygène. Ainsi, il est possible, et ce dès les premiers temps de vieillissement, que les groupements fonctionnels reliant les POSS-A (X=8) entre-eux (cf. chapitre IV) se dégradent. Cela aurait pour conséquence une diminution de la rigidité des POSS et donc une probable baisse de l'effet renforçant de ces derniers. Enfin, ceci peut expliquer la perte de masse supplémentaire observée en sortie d'étuve pour ce mélange (figure V.1).

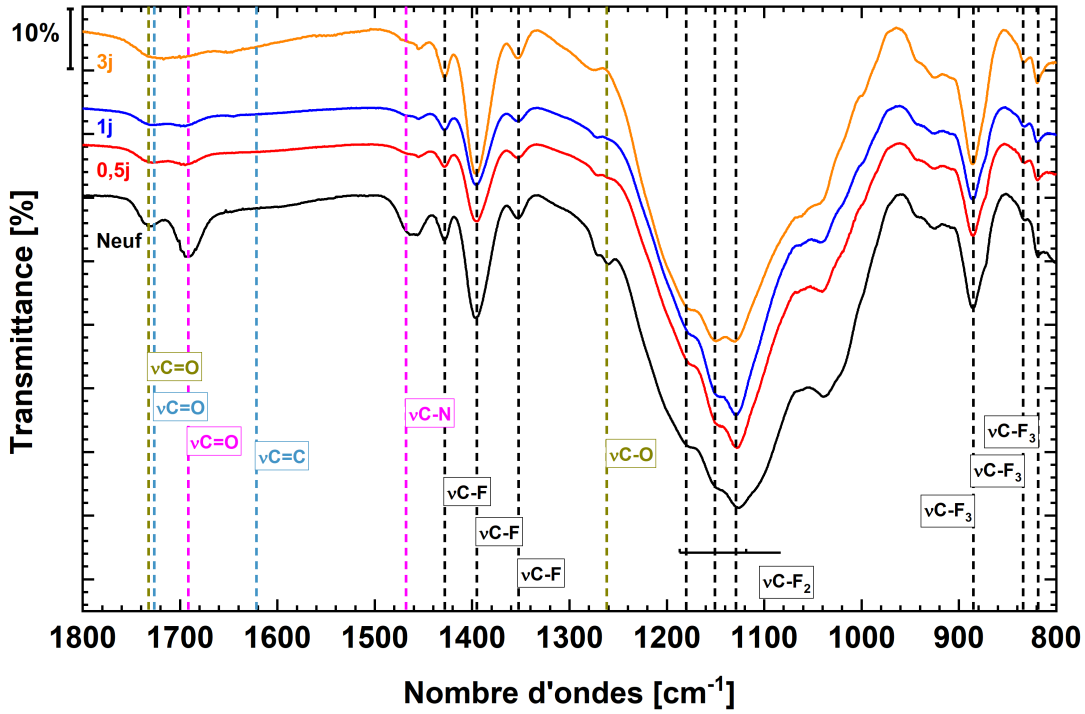


FIGURE V.11 – *Spectres infrarouges du mélange FKM-T2-P5 après différents temps de vieillissement à 250°C jusqu'à trois jours, dans la gamme d'intérêt : 1800 à 800 cm^{-1}*

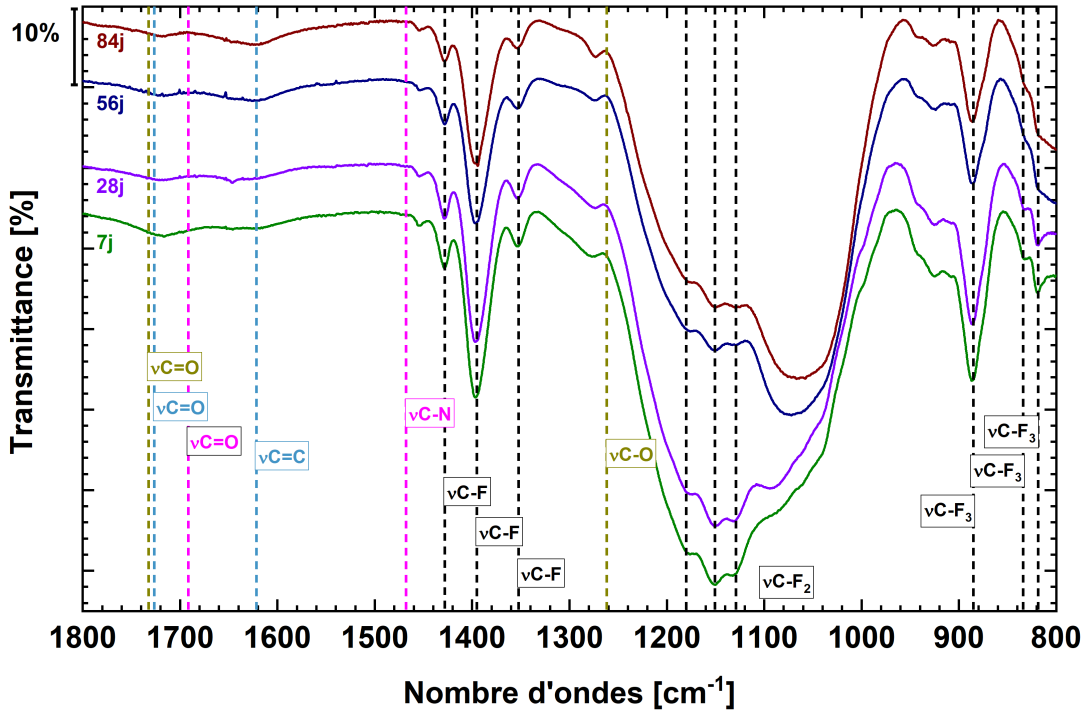


FIGURE V.12 – *Spectres infrarouges du mélange FKM-T2-P5 après différents temps de vieillissement à 250°C entre sept et quatre-vingt-quatre jours, dans la gamme d'intérêt : 1800 à 800 cm^{-1}*

Il est à noter que pour les deux références étudiées dans ce chapitre, les analyses de FTIR en mode ATR ne permettent pas de déceler de mécanismes de scission de chaîne du fait de l'absence de bande associée aux groupements C – C clairement discernable. Seul le couplage de l'ATG et de la spectroscopie infrarouge a permis de mettre ce mécanisme en évidence.

Pour résumer, jusqu'à trois jours de vieillissement à 250°C sous air, le nœud de réticulation (le TAIC) se dégrade par rupture des liaisons C = O et C – N au niveau du cycle. De manière concomitante, les groupements fonctionnels des POSS sont progressivement détruits. Enfin, pour les temps de vieillissement les plus longs, la dégradation de la chaîne principale survient et semble se produire principalement via un phénomène de déhydrofluorination conduisant à la formation de HF.

V.A.4 Evolution de la densité de réticulation au cours du vieillissement

Les analyses FTIR ont montré que les liaisons caractéristiques du TAIC se dégradent au cours du vieillissement (avec et sans POSS-A(X=8)). Par ailleurs le chapitre III a révélé que le TAIC est le nœud de réticulation du système. Il semble donc que le vieillissement thermo-oxydatif à 250°C, même aux temps courts, va impacter les propriétés macroscopiques de ce matériau par le biais d'une modification de la réticulation du système. Ainsi, pour rendre compte de la déréticulation de l'élastomère, des essais de gonflement à l'équilibre ont été réalisés. Cependant, puisque les TAIC se dégradent, il semble pertinent de considérer que la fonctionnalité f des noeuds de réticulation évolue au cours du vieillissement. En outre, le paramètre d'interaction polymère-solvant χ va probablement lui aussi être impacté de par les modifications structurales de la macromolécule [71]. De fait, seule l'évolution du taux de gonflement Q est investiguée. Pour ce faire, la proportion de charges présentes dans les échantillons est corrigée à partir de la perte de masse mesurée en sortie d'étuve, en faisant l'hypothèse que la nature chimique des charges est inchangée (pas de réactions avec les produits de dégradation). Les résultats obtenus pour les deux mélanges étudiés sont présentés en figure V.13.

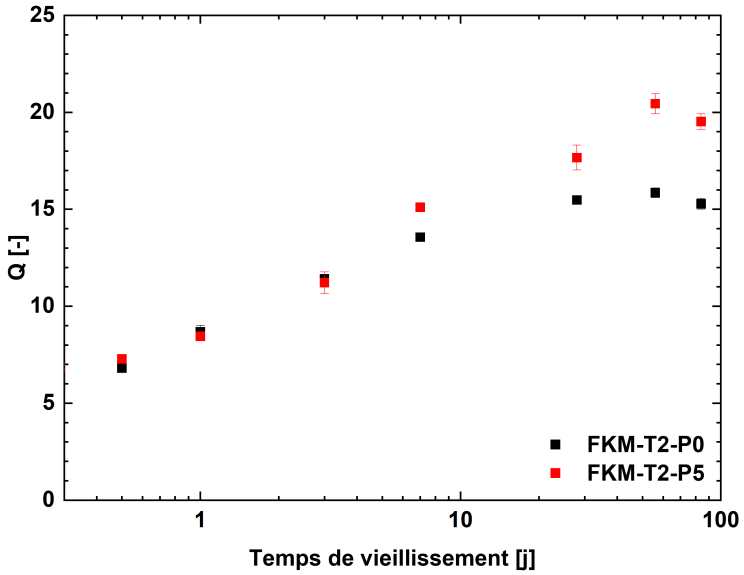


FIGURE V.13 – *Évolution du taux de gonflement au cours du vieillissement pour les échantillons FKM-T2-P0 et FKM-T2-P5 lors d'une immersion dans le MEK suivant le protocole décrit dans le chapitre II.*

Il est noté qu'à partir de sept jours de vieillissement, les échantillons se solubilisent partiellement dans le solvant lors des essais de gonflement à l'équilibre. Ce phénomène est illustré dans la figure V.14 représentant l'évolution de la prise de masse des différents échantillons en fonction de la racine carrée du temps d'immersion dans le solvant. Ainsi, pour comprendre au mieux les phénomènes impliqués, il serait intéressant de réaliser des essais d'extraction pour déterminer la fraction soluble de chacun des échantillons. Une première approximation de cette fraction soluble utilisant la formule V.2 permet de mettre en évidence une augmentation de F_s avec le temps de vieillissement.

$$F_s(\%) = \frac{m_i - m_d}{m_i} \times 100 \tag{V.2}$$

avec F_s la fraction soluble, m_i la masse de l'échantillon initiale et m_d la masse de l'échantillon sec (après avoir été immergé dans le solvant).

Il a été vérifié sur le mélange FKM-T2-P0 vieilli quatre-vingt-quatre jours que les échantillons ne se solubilisent pas complètement lorsqu'ils sont immergés dans une très grande quantité de solvant (MEK), pendant une longue période (un mois).

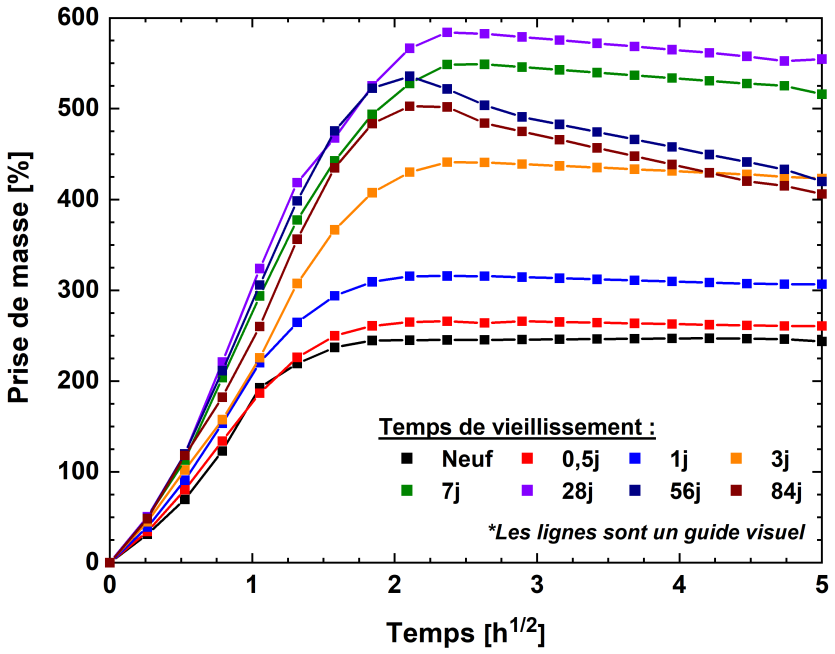


FIGURE V.14 – *Évolution de la prise de masse d'un échantillon de FKM-T2-P5 après plusieurs temps de vieillissement à 250°C lors d'un essai de gonflement*

Pour les deux références, les analyses de gonflement à l'équilibre (figure V.13) montrent deux domaines. Le premier, jusqu'à sept jours de vieillissement, où le taux de gonflement suit une loi de la forme $Q = Alog_{10}(t) + B$. Cette étape, a priori identique pour les deux mélanges, peut correspondre à la déréticulation progressive du réseau. Lorsque le matériau est vieilli à 250°C plus d'une dizaine de jours, le taux de gonflement semble se stabiliser autour d'une valeur seuil et seule la fraction soluble semble augmenter avec le temps de vieillissement. Ceci peut être la conséquence d'un mécanisme de scission de chaîne mis en évidence lors du couplage entre les analyses thermogravimétrique et vibrationnelle.

Les essais de gonflement à l'équilibre montrent que même après une exposition prolongée à 250°C, les échantillons ne se solubilisent pas totalement dans le solvant. En d'autres termes, malgré la dégradation du TAIC, noeud de réticulation du système, mise en évidence par l'analyse structurale, il semble qu'une proportion de pontages subsiste. Ceci peut s'expliquer de deux manières :

— Les macroradicaux produits par scission de chaîne réagissent par addition sur les doubles liaisons obtenues par déhydrofluorination, comme illustré dans la figure V.15.

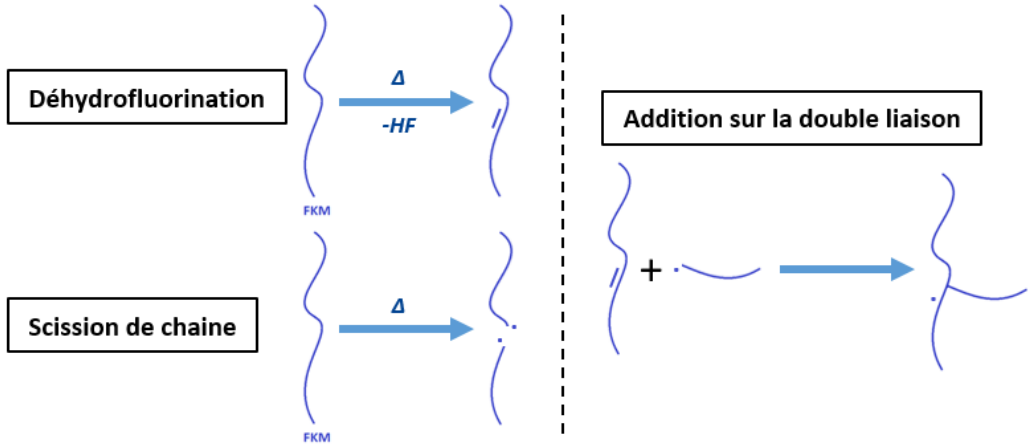


FIGURE V.15 – *Schématisation de l'addition de macroradicaux obtenus par scission de chaîne sur les doubles liaisons produites pas déhydrofluorination*

— Le noeud de réticulation décrit dans le chapitre III est plus complexe. En effet, si les TAIC réagissent dans un premier temps entre eux par leurs groupements fonctionnels pour ensuite se lier aux macromolécules, il est possible d'obtenir un pont carbone direct entre deux chaînes de FKM. La figure V.16 présente les deux types de nœuds de réticulation possibles, c'est à dire avec et sans liens carbone entre les macromolécules, menant soit à une déréticulation soit à la préservation du nœud de réticulation malgré le vieillissement thermo-oxydatif.

Ainsi, dans l'hypothèse de formation de ponts carbonés directs entre les macromolécules (a), le vieillissement thermo-oxydatif n'induirait pas de diminution de la densité de réticulation mais une modification de la rigidité des nœuds. Par contre dans le cas (b) où l'intégralité du TAIC participe au pontage, le vieillissement provoque une diminution de la densité de réticulation par la rupture des liaisons au niveau du cycle. Le plus vraisemblable est que les deux types de pontage soient présents dans le matériau ce qui expliquerait pour les temps longs de vieillissement la stabilisation du taux de gonflement. Il est probable, en se basant sur le schéma V.16 que les faibles taux de TAIC conduisent à une majorité de nœuds de type (a) alors qu'une concentration plus importante de coagent serait en faveur de pontages de type (b) du fait de la réaction des TAIC entre eux avant à proprement parler l'étape de réticulation du FKM.

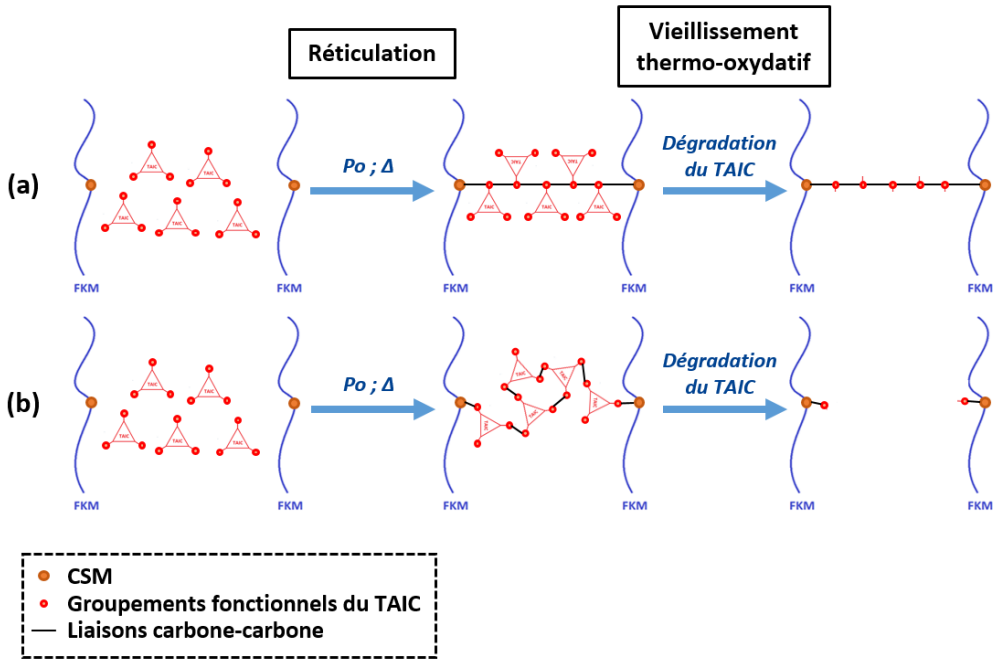


FIGURE V.16 – *Schématisation de la réticulation du FKM en présence de TAIC (a) avec et (b) sans ponts carbonés entre les macromolécules*

V.A.5 Impact du vieillissement thermo-oxydatif sur la mobilité moléculaire

Afin de statuer plus amplement sur l'évolution de la structure au cours du vieillissement thermo-oxydatif, des essais de DMA ont été réalisés en température. Ces analyses permettent de suivre les relaxations principales du FKM et du réseau de POSS telles que définies dans les chapitres précédents. Ainsi, la figure V.17 présente l'évolution du module de conservation des deux références après plusieurs temps de vieillissement à 250°C. Les températures de relaxation ne sont pas représentées dans ce chapitre puisque les écarts types sont trop élevés pour mettre en évidence la moindre tendance.

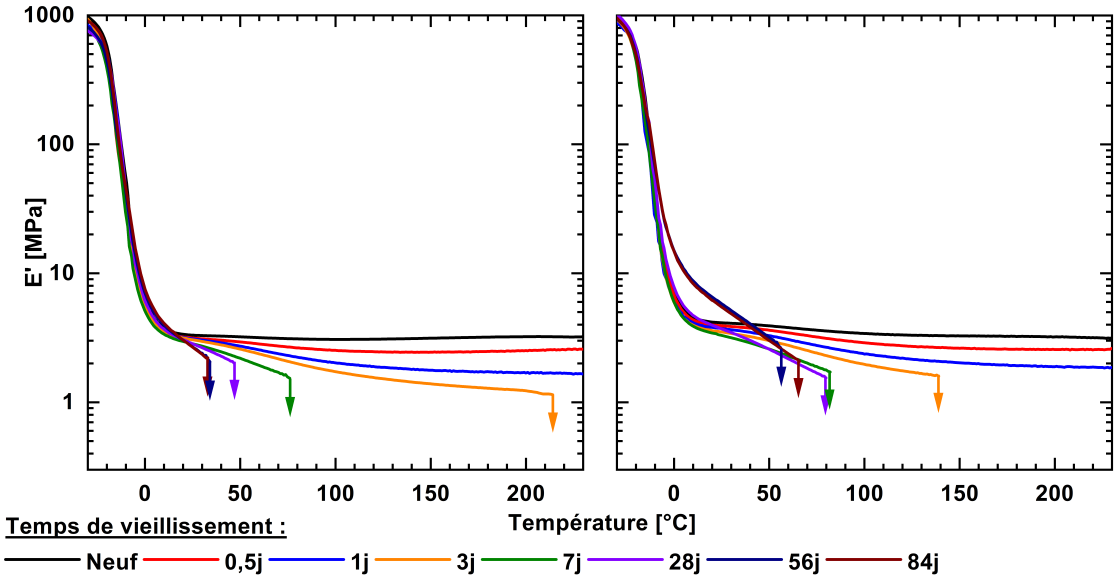


FIGURE V.17 – *Evolution de module de conservation E′ obtenu en DMA en fonction de la température pour les mélanges FKM-T2-P0 et FKM-T2-P5 après plusieurs temps de vieillissement à 250°C*

Jusqu'à trois jours de vieillissement, les deux matériaux présentent un plateau caoutchoutique dont la valeur diminue avec le temps de vieillissement. A partir de sept jours, une rupture prématurée est observée ne permettant pas de mener les essais jusqu'à 250°C. De plus, lorsque le vieillissement thermo-oxydatif est de l'ordre du mois ou plus, la chute du module de conservation au passage de la transition vitreuse devient moins importante et l'absence d'un plateau caoutchoutique est à noter. Ce phénomène est d'autant plus marqué pour d'importants temps de vieillissement et pour le matériau chargé. Ce comportement mécanique peut s'expliquer par un mécanisme de scission de chaîne qui entraîne un désenchevêtrement des macromolécules. De fait, après le passage de la transition vitreuse, le matériau s'écoule.

Ainsi, il semble que la dégradation du TAIC dans les premiers temps de vieillissement (jusqu'à trois jours) entraine une diminution du module de conservation dans le domaine caoutchoutique. Néanmoins, à ce stade l'échantillon possède toujours un plateau caoutchoutique suggérant encore une fois une déréticulation progressive mais incomplète de l'élastomère. Par ailleurs, de manière analogue à l'échantillon FKM-T1 faiblement réticulé (chapitre III), à partir de trois jours de vieillissement il n'est pas observé d'augmentation du module de conservation pour les plus hautes températures par effet entropique.

En outre, les analyses FTIR ont révélé que le réseau de POSS se dégrade notamment aux premiers temps de vieillissement. Ainsi, pour déterminer l'impact de la modification structurale des POSS sur l'évolution du module du FKM à l'état caoutchoutique, la différence des modules de conservation des mélanges avec et sans POSS est calculée :

$$\Delta E'(T) = E'_{FKM-T2-P5}(T) - E'_{FKM-T2-P0}(T) \tag{V.3}$$

Il est important de préciser que cette opération néglige la différence de réticulation initiale (cf. chapitre IV) et suppose que la dégradation de la partie FKM est équivalente dans les deux mélanges ce qui semble être le cas d'après l'analyse structurale. Pour des temps de vieillissement allant jusqu'à trois jours, les courbes superposées ainsi que les résultats obtenus dans la zone où les POSS sont dans leur état vitreux sont présentés respectivement en figures V.18 et V.19.

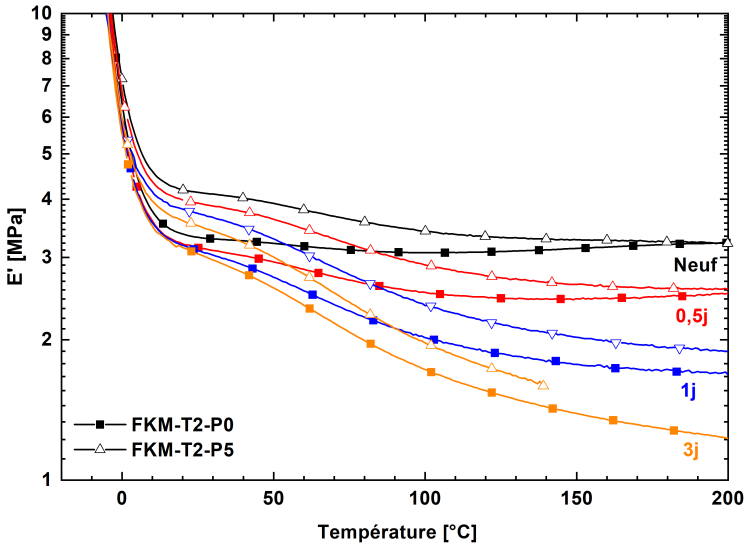


FIGURE V.18 – *Évolution du module de conservation des mélanges FKM-T2-P0 et FKM-T2-P5 dans la zone caoutchoutique pour les premiers temps de vieillissement*

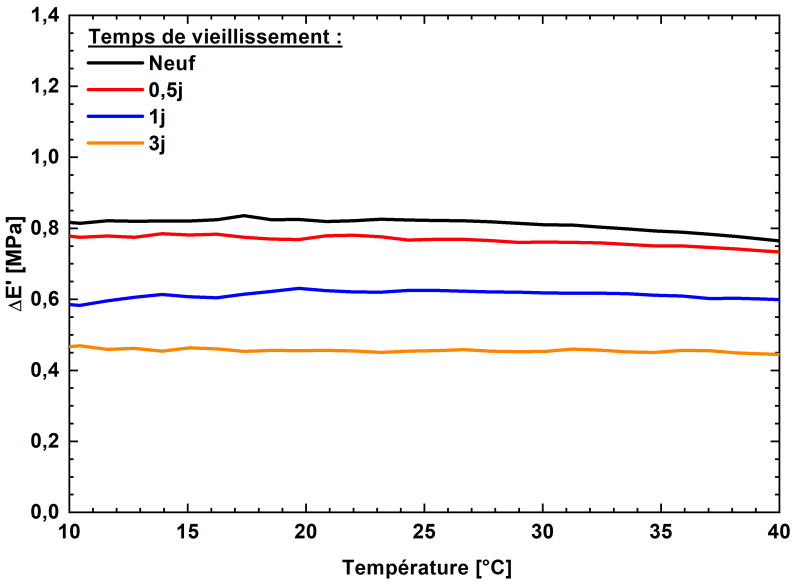


FIGURE V.19 – *Évolution de la différence $\Delta E'$ pour les premiers temps de vieillissement dans la zone vitreuse du réseau de POSS-A (X=8)*

L'étude de la différence des modules de conservation semble indiquer que l'effet renforçant des POSS diminue avec le temps de vieillissement. Ceci corrobore l'hypothèse de la dégradation du réseau de POSS observée par spectroscopie infrarouge.

V.A.6 Mécanismes mis en jeu lors du vieillissement thermo-oxydatif du FKM

En résumé, pour les deux matériaux étudiés dans ce chapitre, la dégradation semble s'initier au niveau des nœuds de réticulation conduisant ainsi à une déréticulation partielle du FKM. Malgré cette perte des TAIC, considérés comme les nœuds de réticulation (cf. chapitre III), il subsiste des pontages. Ce phénomène peut s'expliquer de deux manières : recombinaison de macroradicaux et/ou existence de ponts carbonés reliant les macromolécules. En parallèle, les analyses ATG-FTIR confirment qu'il y a une production d'acide fluorhydrique permettant la formation de doubles liaisons, donnant corps à la première hypothèse. De manière concomitante à la dégradation du TAIC, en présence de POSS, les groupements fonctionnels des nanocharges se dégradent eux aussi, ceci pouvant limiter leur effet renforçant. Pour les temps de vieillissement les plus longs, le mécanisme de scission de chaîne semble devenir prédominant dans les deux matériaux entraînant la diminution de la masse molaire du réseau. Celui-ci a également été mis en évidence lors de l'étude par ATG-FTIR.

L'objectif pour la suite de ce chapitre est de confronter ces conclusions aux propriétés mécaniques mesurées après vieillissement afin d'établir les liens entre structure et réponse mécanique pour ces deux matériaux. Le but est notamment de déterminer si la dégradation des POSS permet de retarder celle du réseau élastomère.

V.B Conséquences du vieillissement thermo-oxydatif sur les propriétés thermomécaniques

V.B.1 Comportement mécanique global en traction uniaxiale à 35°C

Afin de déterminer l'impact du vieillissement thermo-oxydatif sur les propriétés thermomécaniques, des essais de traction uniaxiale ont été effectués à 35°C sur les deux références de ce chapitre. L'évolution des contraintes nominales en fonction du taux d'élongation est illustrée en figure V.20. Les pointillés à la fin des courbes à trois et sept jours de vieillissement pour le FKM-T2-P5 signifient qu'il n'y a pas eu rupture de l'éprouvette puisque la course limite de la machine de traction a été atteinte. De plus, une attention particulière est portée au comportement mécanique aux faibles déformations en figure V.21.

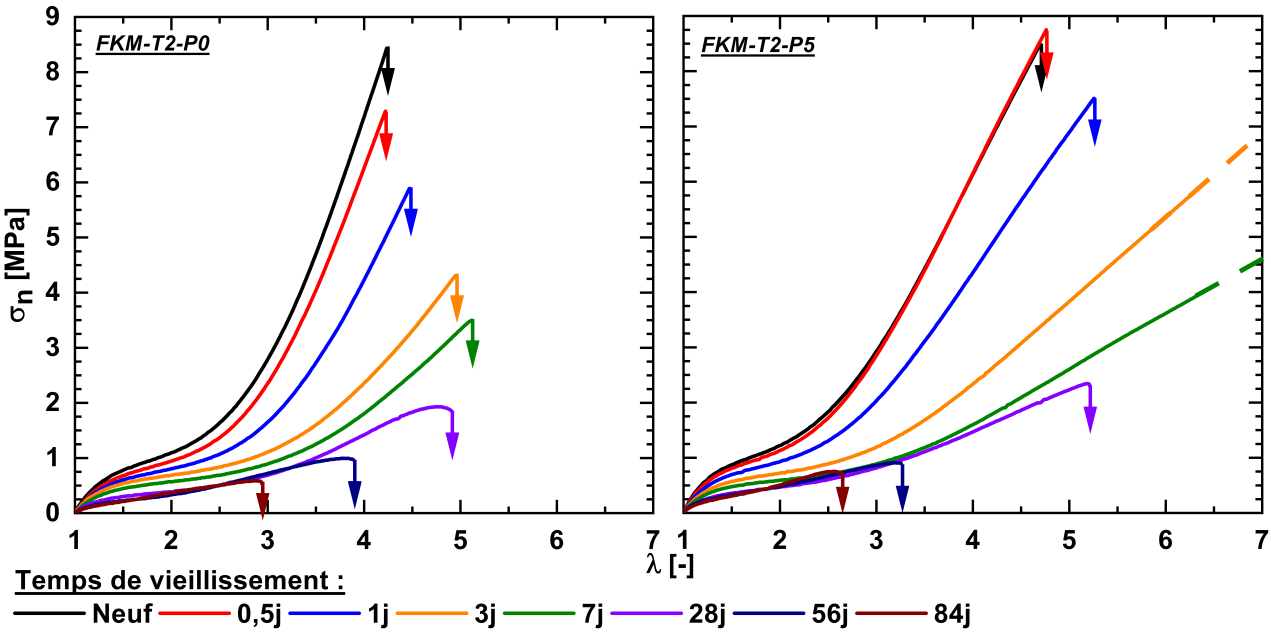


FIGURE V.20 – *Comportement mécanique global des mélanges FKM-T2-P0 et FKM-T2-P5 à 35°C en fonction du temps de vieillissement à 250°C* ($\dot{\varepsilon}_0 = 0,01s^{-1}$)

Pour les deux références, les échantillons montrent un comportement hyperélastique plus ou moins marqué après vieillissement. Néanmoins, ce comportement semble être fortement dépendant de la présence ou non des POSS-A (X=8). De plus, le comportement mécanique aux faibles déformations (figure V.21) est aussi fonction du temps de vieillissement. En effet, avec le vieillissement, le module d'élasticité diminue indiquant une perte de rigidité du matériau pouvant provenir de la dégradation du TAIC et/ou des mécanismes de scission de chaîne.

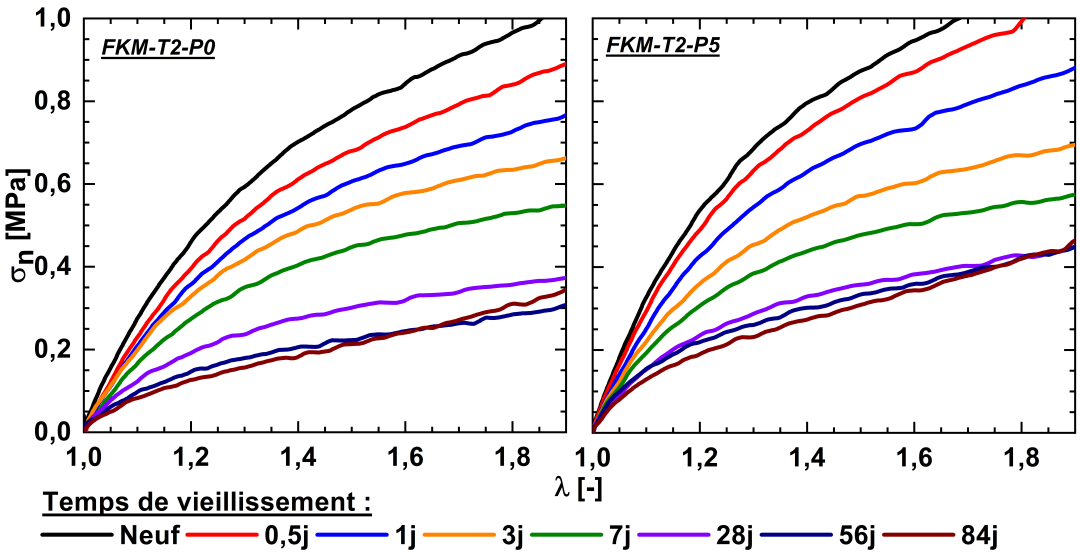


FIGURE V.21 – *Comportement mécanique aux faibles déformations des mélanges FKM-T2-P0 et FKM-T2-P5 à 35°C en fonction du temps de vieillissement à 250°C* ($\dot{\varepsilon}_0 = 0,01s^{-1}$)

Afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation et l'impact des POSS sur ceux-ci, les propriétés à rupture normalisées (par les valeurs obtenues sur les matériaux non vieillis) sont compilées en figures V.22 et V.23. Les éprouvettes non rompues sont signalées par une flèche pointant vers le haut.

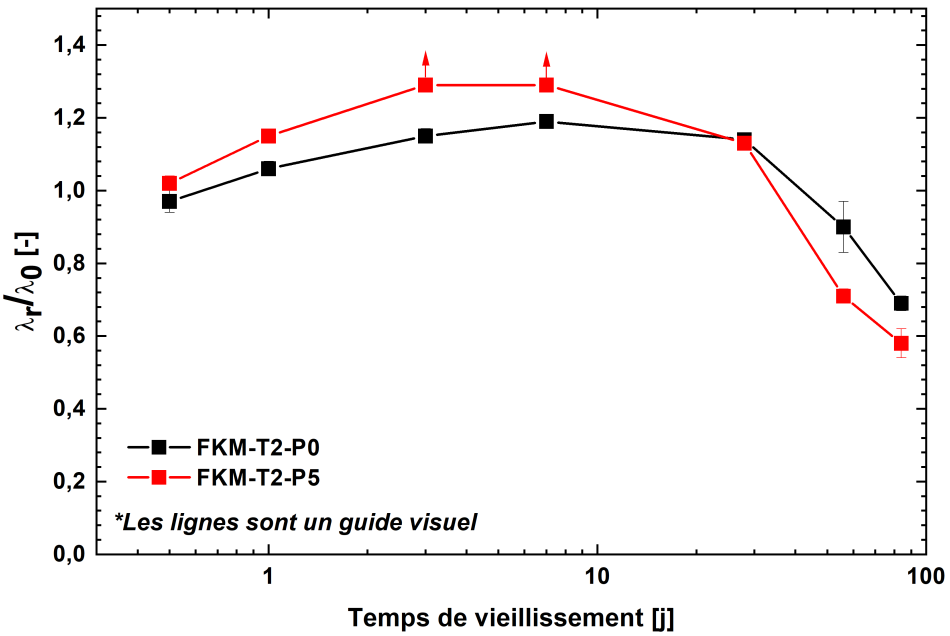


FIGURE V.22 – *Évolution de l'allongement à rupture normalisé des mélanges FKM-T2-P0 et FKM-T2-P5 suite à différents temps de vieillissement à 250°C*

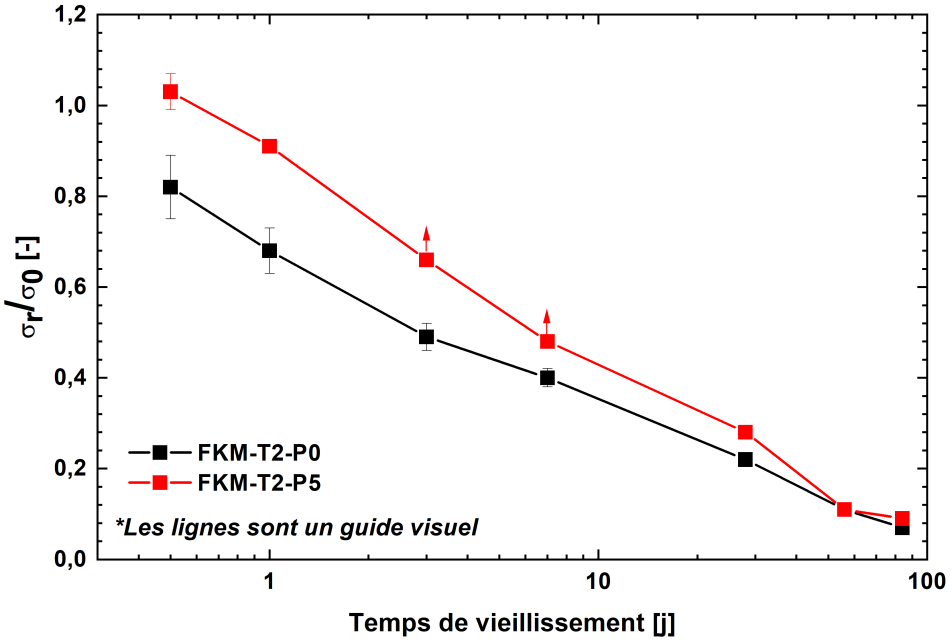


FIGURE V.23 – *Évolution de la contrainte à rupture normalisée des mélanges FKM-T2-P0 et FKM-T2-P5 suite à différents temps de vieillissement à 250°C*

Le mélange sans POSS-A (X=8) présente :

— Entre l'état neuf et douze heures de vieillissement, un allongement à rupture proche de la valeur initiale et une contrainte à rupture qui diminue. Aux faibles déformations, le module élastique semble diminuer légèrement. En corrélation avec l'évolution du taux de gonflement et les analyses FTIR, il se peut que les TAIC commencent à se dégrader diminuant leur effet renforçant mais pas la densité de réticulation.

— Entre douze heures et sept jours, une augmentation de l'allongement à rupture associée à une diminution de la contrainte à rupture, signe d'une déréticulation. De plus, la chute du module élastique corrobore cette hypothèse.

— Après sept jours, une diminution des propriétés à rupture et du module d'Young, indiquant la prédominance du mécanisme de scission de chaîne.

Le mélange FKM-T2-P5, quant à lui, présente un comportement différent surtout aux faibles temps de vieillissement. En effet :

— Jusqu'à douze heures, contrairement au mélange FKM-T2-P0 la contrainte à rupture n'évolue pas, seul le module d'Young semble diminuer. Ainsi, aux premiers temps de vieillissement, fort des analyses réalisées par FTIR, il semble que seul le réseau de POSS se dégrade diminuant ainsi son effet renforçant.

— Entre douze heures et sept jours, comparativement au mélange exempt de POSS, l'allongement à rupture augmente beaucoup plus fortement. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en présence de POSS, le FKM est moins réticulé (cf. chapitre IV). Ainsi, la proportion de chaines restantes après dégradation du TAIC est plus faible. Une autre explication serait que les phénomènes de recombinaison, s'ils existent, seraient inhibés par la présence des POSS.

— Au-delà, les conclusions sont similaires à celles établies pour le mélange FKM-T2-P0.

Dans tous les cas, les mécanismes de déhydrofluorination entrainant la formation de doubles liaisons ne semblent pas influencer le comportement mécanique. Les autres mécanismes concomitants doivent donc prévaloir.

V.B.2 Comportement mécanique global à hautes températures

Afin de corroborer les hypothèses précédemment formulées, des essais de traction uniaxiale ont aussi été réalisés à 150°C et 240°C. Les modules d'élasticité calculés à partir de ces essais sont comparés en figure V.24, ceux déterminés à 35°C y sont ajoutés. Il est à noter qu'à partir d'un certain temps de vieillissement (notamment pour les essais en température) la mesure des modules devient complexe du fait des faibles niveaux de force (difficilement mesurables par la cellule de force utilisée).

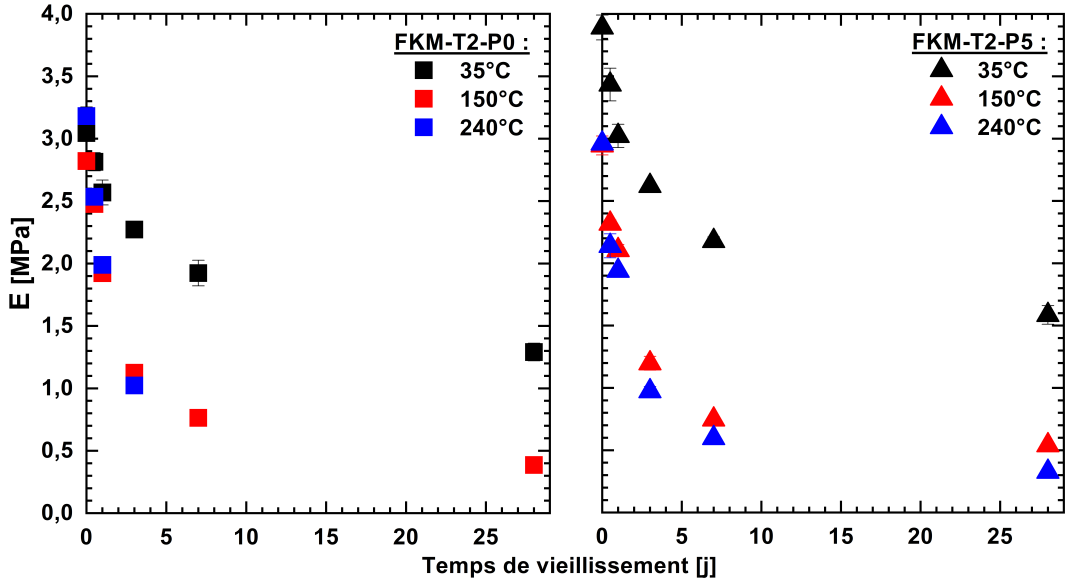


FIGURE V.24 – *Évolution du module d'Young pour différentes températures d'étirage et après différents temps de vieillissement*

Globalement, les modules d'élasticité tendent à diminuer progressivement au cours du vieillissement avec une chute plus forte aux premiers jours. Ceci traduit une diminution de la densité de réticulation, d'autant plus importante aux premiers stades du vieillissement thermo-oxydatif (dégradation du TAIC). De plus, cette diminution du module est plus élevée pour le FKM-T2-P5, corroborant l'hypothèse de la dégradation du réseau de POSS. Ainsi, après trois jours de vieillissement à 250°C, les modules d'élasticité des deux matériaux deviennent sensiblement équivalents.

A 35°C, le module d'Young du mélange FKM-T2-P5 reste toujours supérieur à celui du FKM-T2-P0. Cela indique que malgré la dégradation du réseau de POSS, il conserve son action renforçante sur le FKM. Cette différence est beaucoup moins marquée à 150 et 240°C, où les deux mélanges présentent des modules proches notamment après les premiers temps de vieillissement. Ceci peut s'expliquer par la relaxation principale des POSS qui est proche de 150°C, du moins pour l'état non-vieilli. En toute logique, cette relaxation se décale vers les basses températures si les nanocharges se dégradent même si nous n'avons pas pu l'observer en DMA.

Conclusions du chapitre

- Aux faibles temps de vieillissement, le TAIC, nœud de réticulation du système se dégrade mais des pontages résiduels subsistent. Ils peuvent résulter de la recombinaison de macroradicaux et/ou de la présence de ponts carbonés directs induits par les coagents.
- En parallèle de la déhydrofluorination semble se produire, induisant un dégagement de HF et la formation de doubles liaisons sur la macromolécule.
- Aux temps de vieillissement les plus longs, il s'ensuit des mécanismes de scission de chaîne.
- Le réseau de POSS se dégrade au cours du vieillissement diminuant son effet renforçant.
- La présence de POSS semble retarder légèrement la dégradation du FKM et permet mécaniquement d'augmenter les propriétés à rupture, du moins pour les premiers temps de vieillissement.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Ce travail s'inscrit dans un contexte industriel en constante évolution, nécessitant le développement de matériaux toujours plus performants. De ce fait, l'objectif de ces travaux est d'améliorer la résistance thermique d'un FKM par l'utilisation de nanocharges fonctionnalisées. Pour ce faire, il a été nécessaire de comprendre la structure développée par l'élastomère lors de la réticulation pour déceler notamment le point faible thermique. Par la suite, l'impact des nanocharges hybrides organique/inorganique sur la structure et sur les propriétés thermomécaniques du matériau a été investigué.

Dans un premier temps, cette étude s'est concentrée sur la caractérisation de la structure développée par le FKM après une réticulation au peroxyde en présence d'un coagent : le TAIC. Il a été montré que le peroxyde joue le rôle d'initiateur de réticulation mais ne permet pas la formation de ponts entre macroradicaux *a contrario* des élastomères non fluorés. Cette fonction est assurée par le TAIC qui est l'acteur principal de la réticulation puisqu'il forme les nœuds de réticulation. En effet, si le coagent est en quantité suffisante lors de la réticulation, deux étapes majeures sont observées : celui-ci va d'abord polymériser puis les produits de cette polymérisation vont réagir avec les macromolécules. De fait, lorsque la quantité de TAIC augmente les nœuds de réticulation possèdent une fonctionnalité plus importante. Des analyses thermogravimétriques ont montré que la première perte de masse est dépendante de la quantité de TAIC identifiant le point faible thermique du FKM comme étant le nœud de réticulation.

Ensuite, l'impact des nanocharges de type POSS octafonctionnels sur un mélange FKM/peroxyde/TAIC a été étudié. Il a été montré que la fonctionnalité acrylate ne permet pas aux POSS de se lier chimiquement à la matrice ou au TAIC. Cependant, les POSS réagissent entre eux formant un réseau tridimensionnel qui n'a pas d'interactions physique ou chimique avec l'élastomère. Cette réaction consomme une partie du peroxyde disponible entrainant une faible diminution de la densité de réticulation de la partie FKM. Il s'avère que les POSS renforcent l'élastomère notamment à température ambiante où ils sont à l'état vitreux. Au-delà de 5phr de POSS, des problèmes de dispersion apparaissent se traduisant *in fine* par une décohésion à l'interface entre les POSS et le FKM pour de fortes déformations. Un décalage de la première dégradation associée au TAIC vers les hautes températures est observé en ATG en présence de POSS.

L'étude des références vieillies a permis de déceler qu'aux premiers temps de vieillissement le TAIC se dégrade entraînant une déréticulation du réseau. Cependant, des pontages subsistent même après la dégradation complète de celui-ci. Ces pontages résiduels peuvent avoir deux origines : la recombinaison de macroradicaux et/ou la présence de ponts carbonés directs induits par les coagents. En parallèle, de la déhydrofluorination prend place produisant de l'acide fluorhydrique qui réagit avec les charges contenant de l'oxygène. Après un mois de vieillissement à 250°C, les mécanismes de scission de chaîne deviennent majoritaires engendrant un forte diminution des

propriétés mécaniques. Les POSS, quant à eux, se dégradent au cours du vieillissement, diminuant de ce fait leur effet renforçant. Toutefois, de par leur présence, ils semblent retarder légèrement la dégradation du FKM et permettent de conserver de meilleurs propriétés à rupture lors des premiers temps de vieillissement.

Plusieurs analyses supplémentaires permettraient d'approfondir la compréhension de la structure du FKM réticulé avec un système peroxyde/TAIC. Afin de corroborer les conclusions faites sur l'évolution de la densité de réticulation, des essais de RMN bas champ avec une sonde au fluor permettraient de déterminer le facteur D_{res} proportionnel à la densité de réticulation [12]. Cette technique possède l'avantage de s'affranchir des facteurs correctifs appliqués dans le cadre des techniques de traction et de gonflement à l'équilibre pour la prise en compte des charges. En prime, pour déterminer la proportion de chacun des monomères du FKM et définir la structure du CSM, des essais RMN haut champ peuvent être envisagés. De plus, il serait intéressant de réaliser des analyses SAXS pour notamment estimer la taille et la forme du poly-TAIC.

Pour mieux comprendre les mécanismes de dégradation, des vieillissements thermo-oxydatifs à plus basse température peuvent être envisagés. En parallèle, plus d'essais couplant ATG et FTIR peuvent être réalisés, notamment sur le mélange avec POSS pour constater d'une possible réaction entre-eux et l'acide fluorhydrique. De plus, comme évoqué dans le chapitre V, la quantification de la fraction soluble semble importante pour quantifier la dégradation du réseau induite par scission de chaîne.

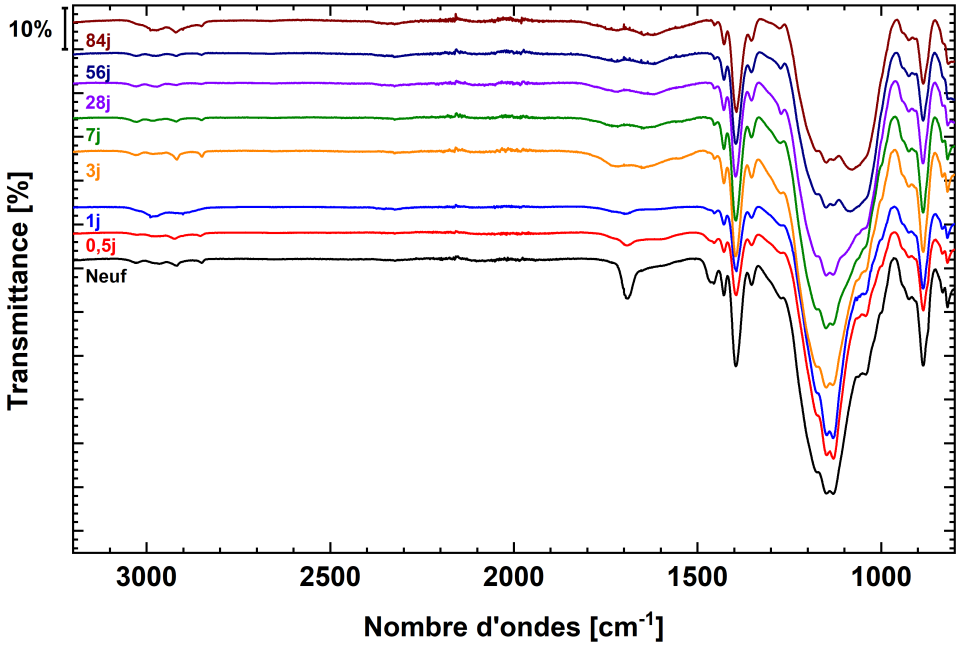
Dans une logique d'amélioration continue et afin de répondre au cahier des charges établi par Safran, plusieurs solutions peuvent être envisagées. Le point faible thermique étant le TAIC qui, lors de sa dégradation, conduit à la déréticulation du système, il peut être intéressant de le remplacer par un composé plus stable thermiquement. Les POSS, connus pour leur stabilité thermique, pourraient être des candidats idéaux. Notamment, l'utilisation de POSS possédant plusieurs groupements fonctionnels équivalents chimiquement à ceux du TAIC semble une piste prometteuse. Afin de pallier l'hypothétique sensibilité des POSS au HF, des oxydes métalliques (présentés dans le chapitre I) peuvent être ajoutés au système pour capter les produits de déhydrofluorination. Une autre option serait de changer la matrice pour un FFKM, exempt d'atomes d'hydrogène, ce qui empêcherait la production d'acide fluorhydrique (et dont les mécanismes de réticulation sont semblables à ceux du FKM).

Afin de mieux définir la tenue thermique du matériau, l'étude de la cinétique de dégradation peut s'avérer intéressante pour prédire la durée de vie du matériau en service. L'idée serait de relier l'avancement de réaction de dégradation à une propriété mécanique limitante.

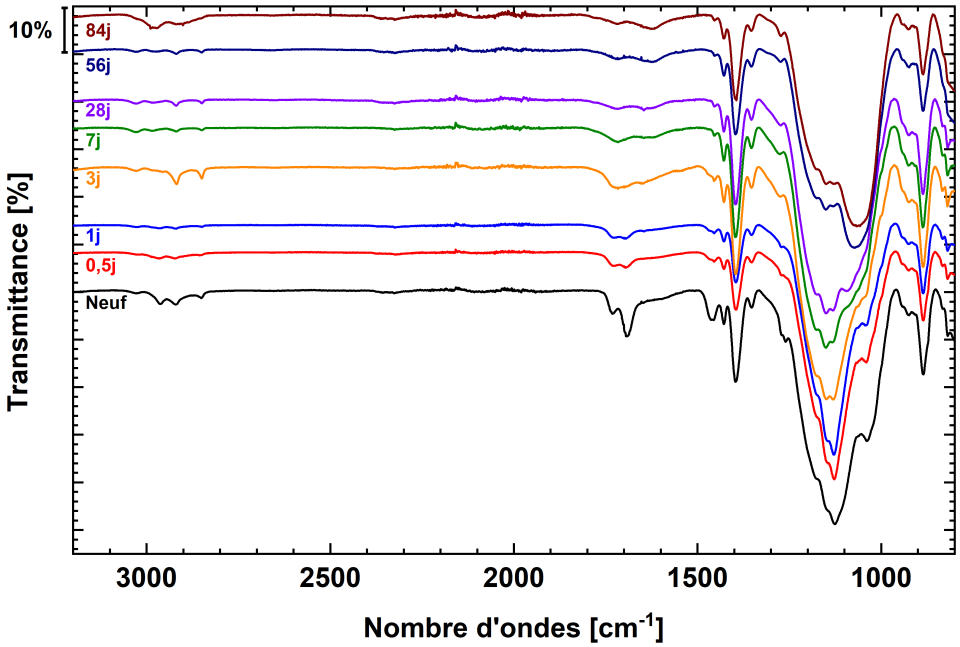
Annexes : Ensemble des résultats de spectroscopie vibrationnelle

Annexe I : Résultats de FTIR

L'évolution des spectres infrarouges globaux des deux références étudiées dans le chapitre V au cours du vieillissement thermo-oxydatif à 250°C est présentée dans les deux figures suivantes :



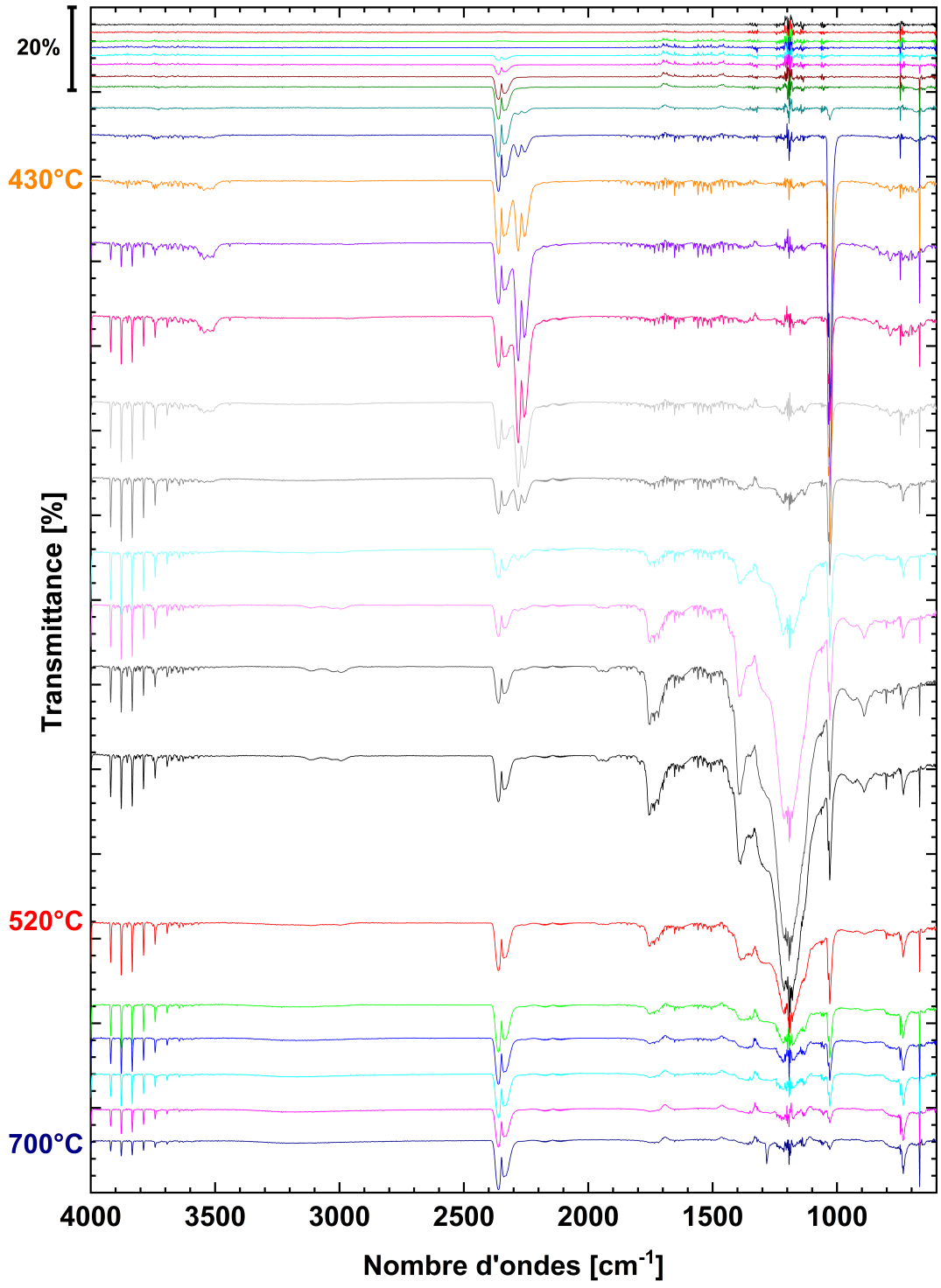
Spectres infrarouges du mélange FKM-T2-P0 après différents temps de vieillissement à 250°C



Spectres infrarouges du mélange FKM-T2-P5 après différents temps de vieillissement à 250°C

Annexe II : Résultats d'ATG-FTIR

Dans le chapitre V dédié à l'étude du vieillissement thermo-oxydatif du FKM, le couplage des analyses thermogravimétriques et de spectroscopie vibrationnelle a permis de caractériser les produits de dégradation du FKM réticulé au peroxyde en présence de 10phr de TAIC. L'ensemble des spectres obtenus au cours de cette analyse est présenté dans la figure ci-dessous :



Spectres infrarouges du mélange FKM-T10 enregistrés lors d'une ATG à 20°C/min sous azote

Les attributions des bandes caractéristiques correspondantes sont données dans le tableau suivant :

Provenance	**Nombre d'ondes (cm^{-1})**	**Attribution**
SO_3	1034	ν S=O
CO_2	3742 3692 2361 2334 668	ν C=O
H_2O	3550 - 3450	ν H-O
SiF_4	1029	ν Si-F
CNO (TAIC)	2282 2254	ν C=N=O
FKM (déhydrofluorination)	3920 3877 3833 3788	ν H-F
FKM (scission de chaine)	1436-1046	ν C-F

Attribution des bandes d'absorption des produits de dégradation observés en ATG couplée FTIR [100, 101]

Bibliographie

Bibliographie

[1] D. Berthier, *Développement, caractérisation et modélisation d'un nanocomposite haute température de type élastomère chargé pour application aéronautique*, **thèse**, Université de Tours, **2018**.

[2] J. L. Halary, F. Lauprêtre, et L. Monnerie, *Mécanique des matériaux polymères*, belin ed., **2008**.

[3] L. R. G. Treloar, *The physics of rubber elasticity*, **Press, Oxford University**, third ed., **2005**.

[4] J. Kruželák, R. Sýkora, et I. Hudec, *Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds-overview*, **Chemical Papers**, vol. 70, no. 12, **2016**, 1533–1555.

[5] P. M. Visakh, T. Sabu, K. C. Arup, et A. P. Mathew, *Advances in Elastomers I : Blends and Interpenetrating Networks*, ,. springer ed., **2013**.

[6] P. R. Dluzneski, *Peroxide vulcanization of elastomers*, **Rubber Chemistry and Technology**, vol. 74, no. 3, **2001**, 451–492.

[7] J. Kruželák, R. Sýkora, et I. Hudec, *Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing systems*, **Rubber Chemistry and Technology**, vol. 90, no. 1, **2017**, 60–88.

[8] M. Alvarez Grima, *Novel co-agents for improved properties in peroxide cure of saturated elastomers*, **thèse**, Université de Twente, **2007**.

[9] S. K. Henning, *The use of coagents in the radical cure of elastomers*, **International Wire and Cable Symposium**, **2007**, 587–593.

[10] I. Masquelier, *Influence de la formulation sur les propriétés en fatigue d'élastomères industriels*, **thèse**, Université de Bretagne Occidentale, **2018**.

[11] N. Candau, O. Oguz, E. Peuvrel-Disdier, J. L. Bouvard, M. L. Maspoch, G. Corvec, C. Pradille, et N. Billon, *Effect of the strain rate on damage in filled EPDM during single and cyclic loadings*, **Polymers**, vol. 12, no. 12, **2020**, 1–18.

[12] P. Sotta, P. A. Albouy, M. A. Taha, B. Moreaux, et C. Fayolle, *Crosslinked elastomers : Structure–property relationships and stress-optical law*, **Polymers**, vol. 14, no. 1, **2022**, 1–26.

[13] J. Che, S. Toki, J. L. Valentin, J. Brasero, A. Nimpaiboon, L. Rong, et B. S. Hsiao, *Chain dynamics and strain-induced crystallization of pre- and postvulcanized natural rubber latex using proton multiple quantum NMR and uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction*, **Macromolecules**, vol. 45, no. 16, **2012**, 6491–6503.

[14] A. Vieyres, R. Pérez-Aparicio, P. A. Albouy, O. Sanseau, K. Saalwächter, D. R. Long, et P. Sotta, *Sulfur-cured natural rubber elastomer networks : Correlating cross-link density, chain orientation, and mechanical response by combined techniques*, **Macromolecules**, vol. 46, no. 3, **2013**, 889–899.

[15] Y. Ikeda, Y. Yasuda, K. Hijikata, M. Tosaka, et S. Kohjiya, *Comparative study on strain-induced crystallization behavior of peroxide cross-linked and sulfur cross-linked natural rubber*, **Macromolecules**, vol. 41, no. 15, **2008**, 5876–5884.

[16] P. Combette et I. Ernoult, *Physique des polymères, Volume 2, Propriétés mécaniques*, **Hermann**, **2005**.

[17] H. He, Q. Zhang, Y. Zhang, J. Chen, L. Zhang, et F. Li, *A comparative study of 85 hyperelastic constitutive models for both unfilled rubber and highly filled rubber nanocomposite material*, **Nano Materials Science**, vol. 4, no. 2, **2021**, 64–82.

[18] V. Le Saux, *Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure*, **thèse**, **2010**.

[19] J. Diani, B. Fayolle, P. Gilormini, J. Diani, B. Fayolle, et P. Gilormini, *A review on the Mullins effect*, **European Polymer Journal**, **2009**, 601–612.

[20] A. R. Payne, *The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Part I*, **Rubber Chemistry and Technology**, **1963**, 432–443.

[21] H. M. Smallwood, *Limiting law of the reinforcement of rubber*, **Journal of Applied Physics**, vol. 15, no. 11, **1944**, 758–766.

[22] E. Guth, *Theory of filler reinforcement*, **Journal of Applied Physics**, vol. 16, **1945**, 20–25.

[23] G. Kraus, *Reinforcement of elastomers by carbon black*, **Advances in Polymer Science**, vol. 8, **1971**, 155–237.

[24] X. Yang, N. R. Rogers, T. K. Berry, et E. A. Foegeding, *Modeling the rheological properties of cheddar cheese with different fat contents at various temperatures*, **Journal of Texture Studies**, vol. 42, no. 5, **2011**, 331–348.

[25] H. C. Brinkman, *The Viscosity of Concentrated Suspensions and solutions*, **Soc Rheology-Trans**, vol. 20, no. 4, **1952**, 571.

[26] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, et J. Verdu, *About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics*, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 80, no. 1, **2003**, 67–74.

[27] S. Seghar, *Devulcanisation Des Caoutchoucs Par Micro-Onde : influence des liquides ioniques*, **thèse**, **2015**.

[28] S. Taourit, P. Y. Le Gac, et B. Fayolle, *Relationship between network structure and ultimate properties in polyurethane during a chain scission process*, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 201, **2022**.

[29] N. Meghiref, *Vieillissement thermique de mélanges HNBR réticulés au peroxyde - Modélisation cinétique - Influence d'un hydrocarbure*, **thèse**, **2020**.

[30] P. Y. Le Gac, V. Le Saux, M. Paris, et Y. Marco, *Ageing mechanism and mechanical degradation behaviour of polychloroprene rubber in a marine environment : Comparison of accelerated ageing and long term exposure*, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 97, no. 3, **2012**, 288–296.

[31] S. J. Blanksby et G. B. Ellison, *Bond dissociation energies of organic molecules*, **Accounts of Chemical Research**, vol. 36, no. 4, **2003**, 255–263.

[32] B. Améduri, B. Boutevin, et G. Kostov, *Fluoroelastomers : Synthesis, properties and applications*, **Progress in Polymer Science (Oxford)**, vol. 26, no. 1, **2001**, 105–187.

[33] B. Boutevin et Y. Pietrasanta, *The synthesis and applications of fluorinated silicones, notably in high-performance coatings*, **Progress in organics coatings**, vol. 13, **1985**, 297 – 331.

[34] G. Ajroldi, M. Pianca, M. Fumagalli, et G. Moggi, *Fluoroelastomers-dependence of relaxation phenomena on composition*, **Polymer**, vol. 30, no. 12, **1989**, 2180–2187.

[35] A. L. Logothetis, *Chemistry of fluorocarbon elastomers*, **Progress in Polymer Science**, vol. 14, no. 2, **1989**, 251–296.

[36] J. G. Drobny, *Fluoroelastomers Handbook The Definitive User's Guide Second Edition*, **2016**.

[37] D. Turland, *Characterisation of fluoropolymers modified chemically and morphologically using rigid polyimides*, **thèse**, **2011**.

[38] G. Kojima et H. Wachi, *Vulcanization of a fluoroelastomer derived from tetrafluoroethylene and propylene*, **Rubber Chemistry and Technology**, vol. 51, **1978**, 940 –947.

[39] D. Apotheker, J. B. Finlay, P. J. Krusic, et A. L. Logothetis, *Curing of fluoroelastomers by peroxides*, **Rubber Chemistry and Technology**, vol. 55, no. 4, **1982**, 1004–1018.

[40] I. Banik, A. K. Bhowmick, S. V. Raghavan, A. B. Majali, et V. K. Tikku, *Thermal degradation studies of electron beam cured terpolymeric fluorocarbon rubber*, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 63, no. 3, **1999**, 413–421.

[41] S. Ata, S. Tomonoh, T. Yamda, et K. Hata, *Improvement in thermal durability of fluorinated rubber by the addition of single-walled carbon nanotubes as a thermally stable radical scavenger*, **Polymer**, vol. 119, **2017**, 112–117.

[42] Q. Liu, J. Li, C. Cong, H. Cui, L. Xu, Y. Zhang, X. Meng, et Q. Zhou, *Thermal and thermo-oxidative degradation of tetrafluoroethylene–propylene elastomer above 300 °C*, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 177, **2020**.

[43] Y. Chen, Y. Wu, J. Li, X. Peng, S. Wang, J. Wang, et H. Jin, *Enhancing the mechanical properties of fluororubber through the formation of crosslinked networks with aminated multi-walled carbon nanotubes and reduced graphene oxides*, **Composites Part C : Open Access**, vol. 7, no. February, **2022**, 100245.

[44] M. Maiti, S. Mitra, et A. K. Bhowmick, *Effect of nanoclays on high and low temperature degradation of fluoroelastomers*, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 93, **2008**, 188–200.

[45] M. Abdul Kader, M. Y. Lyu, et C. Nah, *A study on melt processing and thermal properties of fluoroelastomer nanocomposites*, **Composites Science and Technology**, vol. 66, no. 10, **2006**, 1431–1443.

[46] D. Berthier, M.-P. Deffarges, N. Berton, M. Venin, F. Lacroix, B. Schmaltz, Y. Tendron, E. Pestel, F. Tran-Van, et S. Méo, *POSS Nanofiller-Induced Enhancement of the Thermo-mechanical Properties in a Fluoroelastomer Terpolymer*, **Materials**, vol. 11, no. 8, **2018**, 1358.

[47] H. Bai, C. Huang, L. Jun, et H. Li, *Modification of liquid silicone rubber by octavinyl-polyhedral oligosilsesquioxanes*, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 133, no. 36, **2016**, 1–8.

[48] F. Wang, Y. Wu, Y. Huang, et L. Liu, *Strong, transparent and flexible aramid nanofiber/POSS hybrid organic/inorganic nanocomposite membranes*, **Composites Science and Technology**, vol. 156, **2018**, 269–275.

[49] W. Zhang, G. Camino, et R. Yang, *Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites : An overview of fire retardance*, **Progress in Polymer Science**, vol. 67, **2017**, 77–125.

[50] H. Liu, G. Zhu, et C. Zhang, *Promoted ablation resistance of polydimethylsiloxane via cross-linking with multi-ethoxy POSS*, **Composites Part B : Engineering**, vol. 190, no. December 2019, **2020**, 107901.

[51] Y. Xu, J. Long, R. Zhang, Y. Du, S. Guan, Y. Wang, L. Huang, H. Wei, L. Liu, et Y. Huang, *Greatly improving thermal stability of silicone resins by modification with POSS*, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 174, **2020**, 109082.

[52] H. Sirin, M. Kodal, B. Karaagac, et G. Ozkoc, *Effects of octamaleamic acid-POSS used as the adhesion enhancer on the properties of silicone rubber/silica nanocomposites*, **Composites Part B : Engineering**, vol. 98, **2016**, 370–381.

[53] Guizhi Li, Lichang Wang, Hanli Ni, et C. U. P. Jr., *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers, Copolymers, and Resin Nanocomposites*, **Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements : Group IVA Polymers**, vol. 4, no. 3, **2005**, 79–131.

[54] HybridPlastics,

[55] J. J. Schwab et J. D. Lichtenhan, *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Based Polymers*, **Applied Organometallic Chemistry**, vol. 12, no. 10-11, **1998**, 707–713.

[56] R. A. Mantz, P. F. Jones, K. P. Chaffee, J. D. Lichtenhan, J. W. Gilman, I. M. Ismail, et M. J. Burmeister, *Thermolysis of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) macromers and POSS-siloxane copolymers*, **Chemistry of Materials**, vol. 8, no. 6, **1996**, 1250–1259.

[57] C. Bolln, A. Tsuchida, H. Frey, et R. Mülhaupt, *Thermal properties of the homologous series of 8-fold alkyl-substituted octasilsesquioxanes*, **Chemistry of Materials**, vol. 9, no. 6, **1997**, 1475–1479.

[58] A. Fina, D. Tabuani, F. Carniato, A. Frache, E. Boccaleri, et G. Camino, *Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation*, **Thermochimica Acta**, vol. 440, no. 1, **2006**, 36–42.

[59] K. N. Raftopoulos et K. Pielichowski, *Segmental dynamics in hybrid polymer/POSS nanomaterials*, **Progress in Polymer Science**, vol. 52, **2016**, 136–187.

[60] S. Sahoo et A. K. Bhowmick, *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) nanoparticles as new crosslinking agent for functionalized rubber*, **Rubber Chemistry and Technology**, vol. 80, no. 5, **2011**, 826–837.

[61] J. Wu et P. T. Mather, *POSS polymers : Physical properties and biomaterials applications*, **Polymer Reviews**, vol. 49, no. 1, **2009**, 25–63.

[62] M. Kodal, A. A. Wis, et G. Ozkoc, *The mechanical, thermal and morphological properties of γ-irradiated PLA/TAIC and PLA/OvPOSS*, **Radiation Physics and Chemistry**, vol. 153, no. October, **2018**, 214–225.

[63] J. D. Lichtenhan, Y. A. Otonari, M. J. Carr, et S. O. Si, *Linear hybrid polymer building blocks methacrylate-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes monomers and polymers*, **Macromolecules**, vol. 28, **1995**, 8435–8437.

[64] B. Seurer et E. B. Coughlin, *Fluoroelastomer copolymers incorporating polyhedral oligomeric silsesquioxane*, **Macromolecular Chemistry and Physics**, vol. 209, no. 19, **2008**, 2040–2048.

[65] 3M, *Fluoroelastomers Compounding Guide*,

[66] E. A. Franco-Urquiza, *Thermal Degradation Kinetics of ZnO / polyester Nanocomposites*, **Polymers**, vol. 8, **2020**, 1–17.

[67] P. J. Flory, *Statistical mechanics of swelling of network structures*, **The Journal of Chemical Physics**, vol. 18, no. 1, **1950**, 108–111.

[68] J. L. Valentín, J. Carretero-González, I. Mora-Barrantes, W. Chassé, et K. Saalwächter, *Uncertainties in the determination of cross-link density by equilibrium swelling experiments in natural rubber*, **Macromolecules**, vol. 41, no. 13, **2008**, 4717–4729.

[69] R. F. Blanks et J. M. Prausnitz, *Thermodynamics of polymer solubility in polar and nonpolar systems*, **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, vol. 3, no. 1, **1964**, 1–8.

[70] J. L. Halary et F. Lauprêtre, *De la macromolécule au matériau polymère*, belin ed., **2006**.

[71] F. Grasland, L. Chazeau, J. M. Chenal, et R. Schach, *About thermo-oxidative ageing at moderate temperature of conventionally vulcanized natural rubber*, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 161, **2019**, 74–84.

[72] S. Jenkins, *Hansen solubility parameters (HSP)*, ,. **2011**.

[73] J. A. Hiltz, *Characterization of fluoroelastomers by various analytical techniques including pyrolysis gas chromatography mass spectrometry*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol. 109, **2014**, 283–295.

[74] S. Mitra, A. Ghanbari-Siahkali, P. Kingshott, K. Almdal, H. K. Rehmeier, et A. G. Christensen, *Chemical degradation of fluoroelastomer in an alkaline environment*, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 83, **2004**, 195–206.

[75] R. Saint-Loup, A. Manseri, B. Ameduri, B. Lebret, et P. Vignane, *Synthesis and properties of novel fluorotelechelic macrodiols containing vinylidene fluoride, hexafluoropropene and chlorotrifluoroethylene*, **Macromolecules**, vol. 35, no. 5, **2002**, 1524–1536.

[76] E. C. Mattos, M. F. Diniz, N. M. Nakamura, et R. d. C. L. Dutra, *Determination of polymer content in energetic materials by FTIR*, **Journal of Aerospace Technology and Management**, vol. 1, no. 2, **2009**, 167–175.

[77] J. Lv, W. Chen, L. Chen, Y. Tian, et J. Yan, *Thermal risk evaluation on decomposition processes for four organic peroxides*, **Thermochimica Acta**, vol. 589, **2014**, 11–18.

[78] A. Thitithammawong, C. Nakason, K. Sahakaro, et J. Noordermeer, *Effect of different types of peroxides on rheological, mechanical, and morphological properties of thermoplastic vulcanizates based on natural rubber/polypropylene blends*, **Polymer Testing**, vol. 26, no. 4, **2007**, 537–546.

[79] V. Vacque, B. Sombret, J. P. Huvenne, P. Legrand, et S. Suc, *Characterisation of the O-O peroxide bond by vibrational spectroscopy*, **Spectrochimica Acta - Part A Molecular Spectroscopy**, vol. 53, no. 1, **1997**, 55–66.

[80] Y. Fang, L. Qian, Z. Huang, S. Tang, et Y. Qiu, *Synergistic charring effect of triazinetrione-alkyl-phosphinate and phosphaphenanthrene derivatives in epoxy thermosets*, **RSC Advances**, vol. 7, no. 73, **2017**, 46505–46513.

[81] S. Muroga, Y. Takahashi, Y. Hikima, S. Ata, M. Ohshima, T. Okazaki, et K. Hata, *New evaluation method for the curing degree of rubber and its nanocomposites using ATR-FTIR spectroscopy*, **Polymer Testing**, vol. 93, **2021**, 106993.

[82] S. Yamane, H. Shinzawa, S. Ata, Y. Suzuki, A. Nishizawa, et J. Mizukado, *A thermal oxidative degradation study of triallyl isocyanurate crosslinking moiety in fluorinated rubber by two-dimensional infrared correlation spectroscopy*, **Vibrational Spectroscopy**, vol. 98, no. July, **2018**, 30–34.

[83] S. lin Yang, Z. H. Wu, W. Yang, et M. B. Yang, *Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA)*, **Polymer Testing**, vol. 27, no. 8, **2008**, 957–963.

[84] J. K. Gillham et A. F. Lewis, *Thermal Isomerization of poly(triallylcyanurate) using a dynamic mechanical method*, **Nature**, vol. 4847, **1962**, 1199.

[85] J. K. Gillham, *Thermosetting reactions Thermochemical reactions of triallyl cyanurate and triallyl isocyanurate*, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 17, **1973**, 1143–1164.

[86] B. Stéphane, *Nanomatériaux hybrides organique inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSS) avec des monomères méthacrylate*, **Thesis INSA Lyon**, **2004**.

[87] M. Amici, *Hybrid Inorganic / Organic polymers based on methacrylate – polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS ®) – Morphology and structure-properties relationships*, **thèse**, Université de Perugia, **2006**.

[88] N. Yazıcı, S. Dursun, T. Yarıcı, B. Kılıç, M. O. Arıcan, O. Mert, B. Karaağaç, G. Özkoç, et M. Kodal, *The outstanding interfacial adhesion between acrylo-POSS/natural rubber composites and polyamide-based cords : 'An environmentally friendly alternative to resorcinol-formaldehyde latex coating'*, **Polymer**, vol. 228, no. March, **2021**, 1–15.

[89] K. H. Ngoi, J. C. Wong, C. H. Chia, K. S. Jin, H. Kim, H. C. Kim, H. J. Kim, et M. Ree, *Inorganic-organic nanocomposite networks : Structure, curing reaction, properties, and hard coating performance*, **Composites Science and Technology**, vol. 218, **2022**, 109112.

[90] M. Kosher, *Étude de l'extrusion monovis de mélanges d élastomères approche expérimentale et simulation numérique*, **thèse**, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, **2009**.

[91] Z. Wang, A. A. Volinsky, et N. D. Gallant, *Crosslinking effect on polydimethylsiloxane elastic modulus measured by custom-built compression instrument*, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 131, no. 22, **2014**, 1–4.

[92] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, et T. Liu, *Crystallization behavior of poly(ϵ-caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites*, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 116, no. 5, **2010**, 2658–2667.

[93] J. Berriot, F. Lequeux, H. Montes, et H. Pernot, *Reinforcement of model filled elastomers : Experimental and theoretical approach of swelling properties*, **Polymer**, vol. 43, no. 23, **2002**, 6131–6138.

[94] W. Y. Zhuo, Q. L. Wang, G. Li, G. Yang, H. Zhang, W. Xu, Y. H. Niu, et G. X. Li, *Detection of the Destruction Mechanism of Perfluorinated Elastomer (FFKM) Network under Thermo-oxidative Aging Conditions*, **Chinese Journal of Polymer Science**, vol. 32, no. 5, **2022**, 504–514.

[95] I. Gaytán, M. Burelo, et H. Loza-Tavera, *Current status on the biodegradability of acrylic polymers : microorganisms, enzymes and metabolic pathways involved*, **Applied Microbiology and Biotechnology**, vol. 105, no. 3, **2021**, 991–1006.

[96] A. R. Jenninngs, S. T. Iacono, et J. M. Mabry, Polyhedral Silsesquioxanes, in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, 3153–3176, 2018.

[97] A. Vanmarcke, *Etude des relations élaboration, morphologie et comportement mécanique de mélanges et (nano) composites à base d'amidon*, **thèse**, Lille, **2017**.

[98] T. Zaharescu, I. Blanco, et F. A. Bottino, *Antioxidant activity assisted by modified particle surface in POSS/EPDM hybrids*, **Applied Surface Science**, vol. 509, no. October 2019, **2020**, 144702.

[99] Y. Wang, L. Liu, Y. Luo, et D. Jia, *Aging behavior and thermal degradation of fluoroelastomer reactive blends with poly-phenol hydroxy EPDM*, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 94, no. 3, **2009**, 443–449.

[100] T. Shimanouchi, *Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated volume II*, **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, vol. 6, no. 3, **1977**, 993–1102.

[101] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84 ed.

Adrien SIMON

Compréhension de la structure d'un fluoroélastomère à destination de l'aéronautique en vue d'améliorer sa tenue thermique par l'ajout de nanocharges de type POSS

Résumé :

Les fluoroélastomères (FKM), par leurs résistances mécanique, thermique et chimique élevées, occupent une place non négligeable dans l'industrie aéronautique, au travers d'utilisations multiples. Néanmoins, ce domaine en constante évolution requiert le développement de matériaux toujours plus performants. Dans ce contexte, l'objectif de ces travaux est d'améliorer la résistance thermique d'un FKM par l'utilisation de nanocharges fonctionnalisées. A ces fins, une attention particulière est portée à l'architecture du réseau élastomère développée lors d'une réticulation au peroxyde en présence d'un coagent (TAIC) afin de déceler le point faible thermique du matériau. Par la suite, des nanocharges de type POSS sont incorporées au système dans le but de repousser les limitations thermiques précédemment établies. Le couplage de différentes techniques expérimentales a permis d'appréhender leur intégration au sein du réseau élastomère. Un schéma réactionnel permettant de rationnaliser la structure du matériau post-réticulation et de faire le lien avec les propriétés macroscopiques est proposé. L'évolution des propriétés thermomécaniques des deux matériaux chargés ou non en oligosilsesquioxanes polyédriques est caractérisée au cours d'un vieillissement thermo-oxydatif à la température cible d'utilisation et le lien est établi avec l'évolution structurale observée. A partir des conclusions de ces travaux mettant en lumière les relations entre formulation, structure et réponse thermomécanique d'un fluoroélastomère, des perspectives sont proposées dans l'optique de retarder un peu plus encore la dégradation du matériau.

Mots clés : FKM, POSS, réticulation, structure, dégradation thermique, propriétés mécaniques

Summary:

Fluoroelastomer (FKM), by their high mechanical, thermal and chemical resistances, have a significant place in the aeronautic industry for various uses. Nonetheless, as this field witness constant changes, the development of ever more efficient materials is mandatory. Within this context, the main goal of this research is to improve the thermal resistance of a FKM by using functionalized nanofillers. For these purposes, a particular focus will be made on the elastomer network architecture developed during a peroxide curing in the presence of a coagent (TAIC) in order to detect the thermal weaknesses of the material. Subsequently, POSS-type nanofillers are incorporated into the system in order to overcome the previously established thermal limitations. A reaction scheme that allows to rationalize the structure of the post-curing material and to make the link with the macroscopic properties is proposed. The evolution of the thermomechanical properties of the two materials loaded or not with polyhedral oligosilsesquioxanes is characterized during thermo-oxidative ageing at the target temperature of use and the link is established with the structural evolvement observed. Based on the conclusions of this work highlighting the relationships between formulation, structure and thermomechanical response of a fluoroelastomer, perspectives are proposed with a view to further delaying the degradation of the material.

Keywords: FKM, POSS, crosslinking, structure, thermal degradation, mechanical properties