

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DURABILITÉ DES ÉLASTOMÈRES SYNTHÉTIQUES EN FAVEUR D'UN
TRANSPORT CONTINU DE L'ÉLECTRICITÉ

MÉMOIRE PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES

PAR
IMEN HAMOUDA

MARS 2025

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

MAÎTRISE EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

Direction de recherche :

Phuong Nguyen-Tri

Directeur de recherche

Jury d'évaluation

Simon Barnabé

I2E3, co-directeur

Alireza Saidi

Professeur adjoint

Bruno Chabot

Professeur

Phuong Nguyen-Tri

Directeur de recherche

Résumé

Les élastomères, ou caoutchoucs, sont des polymères exceptionnellement élastiques, capables de reprendre leur forme initiale après déformation. Ils sont utilisés dans divers secteurs tels que l'automobile, l'aérospatiale, et la fabrication de produits quotidiens comme les pneus et les joints. Leur durabilité et performance sous diverses conditions environnementales sont cruciales, car elles influencent directement leur durée de vie et leur fiabilité. Dans ce contexte, les élastomères étudiés jouent un rôle essentiel dans l'amortissement des vibrations causées par le vent, assurant ainsi la sécurité des structures et des systèmes d'hydroélectricité.

Ce projet de recherche visait à estimer la durée de vie des élastomères. L'objectif principal était de développer un modèle prédictif pour évaluer l'impact des conditions d'utilisation réelles sur la durée de vie des élastomères. Des analyses thermiques et mécaniques ont été réalisées sur des élastomères neufs, stockés et vieillis. Cette caractérisation, combinée à des modèles empiriques et statistiques, a permis de développer un modèle prédictif simulant la durée de vie des échantillons industriels.

Le processus de vieillissement accéléré a exposé les élastomères à des conditions extrêmes, telles que des températures élevées et une compression accrue, dépassant celles rencontrées en utilisation normale. Cette méthode de test intensif a simulé les effets du vieillissement sur des durées relativement courtes, fournissant des informations précieuses sur les mécanismes de dégradation et les taux de défaillance anticipés. En parallèle, des analyses thermogravimétriques basées sur des équations isoconversionnelles, telles que celles de Ozawa-Flynn-Wall et Friedman, ont été employées pour étudier la cinétique de dégradation des polymères. Les tests de conductivité électrique ont également été effectués, car les élastomères utilisés sont constamment en contact avec l'électricité. En

outre, des tests de gonflement ont été réalisés pour évaluer la densité de réticulation, un paramètre clé influençant significativement la dégradation et la dureté des élastomères. Cette approche intégrée a fourni une compréhension approfondie des propriétés et du comportement à long terme des matériaux élastomériques sous contrainte.

Dédicace

Je dédie ce travail,

À ma mère, pour sa tendresse et son soutien inépuisable, qui m'ont toujours donné la force de poursuivre mes ambitions.

Et à mon père, pour sa sagesse et son encouragement, qui ont été des piliers dans ma quête de connaissances et de réussite.

À mon cher mari, pour son amour indéfectible, son soutien sans condition, et son encouragement quotidien. Ta présence à mes côtés a été mon plus grand réconfort et ma source d'inspiration constante tout au long de ce parcours.

À mes sœurs et à mon frère, qui m'ont soutenue inconditionnellement. Votre amour et votre soutien constants ont été des sources inestimables d'encouragement et de force tout au long de ce voyage.

À Sofia, le rayon de soleil de mon parcours de maîtrise. Tes sourires et ta joie quotidienne ont illuminé mes jours les plus difficiles, me rappelant constamment qu'il y a de la beauté et de la simplicité dans chaque moment.

Remerciement

Avant tout, j'ai l'honneur d'exprimer ma profonde gratitude à ceux qui ont pris le temps, malgré leurs engagements personnels et professionnels, de faire partie de mon jury.

Je souhaiterais exprimer mes profonds remerciements à Monsieur Phuong Nguyen-Tri , titulaire de la chaire de recherche à l'UQTR sur les matériaux avancés, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, pour diriger ma maîtrise, pour son encouragement, pour sa motivation inépuisable, pour ses conseils indispensables, pour son soutien continu et sa patience tout au long de mon stage.

Je suis profondément reconnaissante envers le professeur Bruno Chabot, le professeur François Brouillette et le professeur Simon Barnabé pour leur encouragement constant et pour l'expertise précieuse qu'ils ont généreusement partagée avec moi tout au long de mes études. Leur savoir-faire et leur soutien ont été des éléments clés de ma formation et de mon développement professionnel.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers nos partenaires industriels. Un remerciement particulier à M. Hassanipour, M. Vandyke, M. Perrier , et M. Paradis pour leurs commentaires constructifs et recommandations qui ont grandement contribué à la précision de mon travail.

Ma gratitude s'étend également aux collègues de mon laboratoire, entre autres, Dr. Mostafa, Masoud et Karim pour le partage de leurs expertises au quotidien. Leur

collaboration et leur soutien constant ont enrichi mon expérience de recherche, apportant des perspectives précieuses et stimulant mon engagement envers l'excellence académique.

Toute l'équipe de du laboratoire des matériaux avancés pour l'énergie et l'environnement (LMA2E) mérite également un merci pour m'avoir accueilli parmi eux. Je tiens à les remercier pour leur contribution, par leur disponibilité et leur bonne humeur, à rendre mon stage intéressant et agréable.

Un grand merci à l'équipe I2E3, spécialement à Mme Lemay, Mme Leduc et Mme Boulan pour m'avoir guidé au cours de mon adaptation et être présentes pour m'aider dans mes expériences.

Enfin et surtout, j'aimerais profiter de cette occasion pour remercier toutes personnes qui m'ont dirigé et soutenu tout au long de mon parcours professionnel.

Table des matières

Résumé	iii
Avant Propos	vi
Table des matières	viii
Liste des figures	xii
Liste des tableaux	xvi
Liste des équations	xvii
Liste des symboles	xviii
Chapitre 1 - Introduction	1
Chapitre 2 - Présentation du projet de recherche	4
2.1 Introduction	4
2.2 Présentation du laboratoire de recherche	4
2.3 Présentation du partenaire industriel	5
2.4 Problématique	6
2.5 Plan d'action	7
2.6 Conclusion	9
Chapitre 3 - Revue de littérature	10
3.1 Introduction	10
3.2 Polymère	10

3.2.1	Thermoplastiques	10
3.2.2	Thermodurcissables	11
3.3	Fondements des élastomères	11
3.3.1	Caoutchouc naturel	12
3.3.2	Caoutchoucs synthétiques	12
3.3.3	Additifs:	13
3.4	Caractéristiques sur les caoutchoucs	15
3.4.1	Propriétés thermiques:	15
3.4.2	Propriétés mécaniques:	15
3.4.3	Densité de réticulation:	16
3.4.4	Paramètres cinétiques	17
3.5	Conclusion	18
Chapitre 4 - Matériel et méthodes		19
4.1	Introduction	19
4.2	Matériel	19
4.3	Méthodes	20
4.3.1	Définition de l'analyse thermogravimétrique (TGA)	20
4.3.2	Principe de TGA	20
4.3.3	Mode d'analyse de la TGA	21
4.3.4	The Flynn-Wall-Ozawa (FWO):	22
4.3.5	The Kissinger-Akahira-Sunose (KAS):	22
4.3.6	La méthode de Friedman	23
4.3.7	Définition d'analyse calorimétrique différentielle (DSC)	24
4.3.8	Principe et mode d'analyse de la DSC	24
4.3.9	Définition et principe du test de Compression	27

4.3.10	Mode d'analyse du test de compression	28
4.3.11	Définition de la dureté	29
4.3.12	Principe de la mesure de la dureté	29
4.3.13	Mode d'analyse de la dureté	29
4.3.14	Définition de la microscopie électronique à balayage avec spectroscopie X à dispersion d'énergie.	30
4.3.15	Principe MEB et EDX	30
4.3.16	Mode d'analyse de la MEB couplé à l'EDX	30
4.3.17	Définition et principe du test de gonflement	31
4.3.18	Mode d'analyse du test de gonflement	32
4.3.19	Définition de la conductivité électrique	33
4.3.20	Principe de la mesure de la conductivité électrique	33
4.3.21	Mode d'analyse de la conductivité électrique	33
4.3.22	Méthodologie du plan d'expérience	35
4.4	Conclusion	37
Chapitre 5 - Résultats et discussion		39
5.1	Introduction	39
5.2	Partie 1: Caractérisation thermique et cinétique	39
5.2.1	Évolution de la transition thermique	39
5.2.2	Évolution de la décomposition thermique en fonction de la perte de poids par analyse TGA	41
5.2.3	Détermination de l'énergie d'activation	43
5.2.4	Détermination des paramètres thermodynamiques	48
5.2.5	Estimation de la durée de vie de dégradation	51
5.3	Partie 2: Caractérisation physique, chimique et microscopique	53

5.3.1	Densité de réticulation	53
5.3.2	Conductivité électrique	55
5.3.3	Analyse microscopique	57
5.4	Partie 3: Vieillissement combiné.	59
5.4.1	Déformation permanente.	59
5.4.2	Dureté.	64
5.5	Partie 4: Plan d'expérience	66
5.6	Conclusion	73
Chapitre 6 - Conclusion		74
Chapitre A - Titre de l'annexe A		91
A.1	Entretoise	91
A.2	Analyses statistiques	92

Liste des figures

Figure 2.1	Logo du laboratoire de recherche	4
Figure 2.2	Logo du partenaire industriel	5
Figure 2.3	Entretoise-amortisseur utilisée dans les réseaux de transport électrique d'Hydro-Québec	6
Figure 2.4	Diagramme d'ishikawa de l'ensemble du projet de recherche.	7
Figure 2.5	Diagramme de gant de l'ensemble du projet.	8
Figure 3.1	Types des polymères.	10
Figure 3.2	Structure chimique du CN et L'Hévea	12
Figure 3.3	Ingénierie des élastomères.	13
Figure 3.4	Mélange des élastomères.	13
Figure 4.1	Exemple des courbes TGA et DGA pour le caoutchouc naturel	21
Figure 4.2	Principe de la DSC	25
Figure 4.3	Machine de la DSC	25
Figure 4.4	Courbe représentative des différentes transitions de la DSC	26
Figure 4.5	Variation de la température pour la DSC	26
Figure 4.6	Normes: ASTM D395 et ISO815	27
Figure 4.7	Processus de la mesure de la déformation permanente	28
Figure 4.8	Test de gonflement	32

Figure 4.9	Mode d'analyse de la conductivité électrique;(a) disques de caoutchoucs préparés à partir des échantillons industriels, (b) disposition des disques de caoutchouc entre les feuilles de carbone dans le support de mesure, (c) écran d'affichage des résultats de la résistance.	34
Figure 5.1	Évolution de le transition thermique pour OUS, LSS et OAS entre -70°C jusqu'à 200°C	40
Figure 5.2	Courbe TGA et DTGA de l'échantillon original	41
Figure 5.3	Courbe TGA et DTGA de l'échantillon stocké (a et b) et vieilli (c et d)	42
Figure 5.4	Paramètres cinétiques de l'échantillon original par les modèles d'isoconversion : (a) modèle OFW ; (b) modèle KAS ; (c) modèle de Friedman. (d) Dépendance de l'Ea par rapport au taux de conversion.	44
Figure 5.5	Paramètres cinétiques de l'échantillon Stocké par les modèles d'isoconversion : (a) modèle OFW ; (b) modèle KAS ; (c) modèle de Friedman. (d) Dépendance de l'Ea par rapport au taux de conversion.	45
Figure 5.6	Paramètres cinétiques de l'échantillon vieilli par les modèles d'isoconversion : (a) modèle OFW ; (b) modèle KAS ; (c) modèle de Friedman. (d) Dépendance de l'Ea par rapport au taux de conversion.	46
Figure 5.7	Changement d'enthalpie pour OUS, OAS et LSS en fonction du taux de conversion à 20°C/min	49

Figure 5.8	Changement de Gibbs pour OUS, OAS et LSS en fonction du taux de conversion à 20°C/min	50
Figure 5.9	Changement d'entropie pour OUS, OAS et LSS en fonction du taux de conversion à 20°C/min	51
Figure 5.10	Estimation de la durée de vie thermique des échantillons originaux, stockés et vieillis obtenue pour différentes températures de fonctionnement à 20 °C/min et pour un taux de conversion (α) de 50 %.	52
Figure 5.11	Échantillons avant et après les tests de gonflements.	54
Figure 5.12	Densité de réticulation des trois échantillons d'élastomères	55
Figure 5.13	Évolution de la conductivité électrique selon l'état de l'échantillon.	56
Figure 5.14	Découpe transversale des échantillons A-B-C: original; D-E-F stocké et G-H-I vieilli.	58
Figure 5.15	Microscopie optique de la surface de l'échantillon vieilli.	59
Figure 5.16	Évolution de la déformation permanente en augmentant le taux de compression	60
Figure 5.17	Machine de compression à deux étages pour les élastomères	61
Figure 5.18	Comparaison du comportement de OUS et LSS sous compression. .	62
Figure 5.19	Courbe maîtresse de l'évolution de la déformation permanente en fonction de la durée à 23°C (a) LSS; (b) OUS; (C) OAS; (d) extrapolation de la courbe de l'échantillon vieilli vers 25 ans; (e) et (f) Analyse combinée de la déformation permanente des échantillons OUS avec OAS et LSS avec OAS.	65

Figure 5.20	Évolution de la dureté en fonction de la température et la durée et les courbes maîtresse de la dureté en fonction de la durée à 23°C; (a), (d) échantillon originale; (b), (e) échantillon stocké; (c), (f) échantillon vieilli.	67
Figure 5.21	Effet des facteurs sur la déformation permanente.	69
Figure 5.22	Évolution de la déformation permanente en fonction de la durée à différentes températures et différents taux de compression pour LSS	71
Figure 5.23	Diagramme des interactions des facteurs pour CS%	72
Figure A.1	Amortisseur de vibration pour lignes à haute tension	91
Figure A.2	Comparaison statistique de l'énergie d'activation des échantillons industriels selon l'analyse ANOVA, le test Student et Tukey-karmer avec le logiciel JMP	93
Figure A.3	Comparaison statistique de la conductivité électrique des échantillons industriels selon l'analyse ANOVA, le test Student et Tukey-karmer avec le logiciel JMP	94
Figure A.4	Comparaison statistique de la densité de réticulation des échantillons industriels selon l'analyse ANOVA, le test Student et Tukey-karmer avec le logiciel JMP	94

Liste des tableaux

Tableau 3-1 Propriétés des thermoplastiques	11
Tableau 3-2 Types d'additifs et leurs rôles [19–21].	14
Tableau 5-1 Plan d'expérience	68
Tableau 5-2 Coefficients des paramètres de l'étude	70

Liste des équations

Équation 3.1 Loi de Hooke	15
Équation 3.2 Équation de Flory-Rehner pour la détermination de la densité de réticulation.....	16
Équation 3.3 Loi d'Arrhenius	16
Équation 4.1 Taux de conversion	19
Équation 4.2 La méthode de Ozawa-Flynn-Wall (FWO).....	21
Équation 4.3 La méthode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).....	21
Équation 4.4 La méthode de Friedman.....	22
Équation 4.5 La fonction de conversion.....	22
Équation 4.6 Vitesse de conversion.....	22
Équation 4.7 La forme différentielle de la vitesse de conversion	23
Équation 4.8 Résistivité	33
Équation 4.9 Conductivité électrique.....	33
Équation 5.1 Équation de Toop	47

Liste des symboles

CS : Compression set

CN : Caoutchouc Naturel

DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage

Ea : Énergie d'Activation

EDX : Spectroscopie à Dispersion d'Énergie

E : Module d'Young

FWO : Méthode Flynn-Wall-Ozawa

KAS : Modèle Kissinger-Akahira-Sunose

LSS: Laboratoy Stored Sample

OFW : Modèle Ozawa-Flynn-Wall

OUS : Original Unaged Sample

OAS : Operationaly Aged Sample

SEM : Microscopie Électronique à Balayage

SBR : Caoutchouc Styrène-Butadiène

TDE : Élastomère Thermodynamique

TGA : Analyse Thermogravimétrique

TPE : Élastomère Thermoplastique

TV - Température de transition vitreuse

ΔL - Extension

ε - Déformation

σ - Contrainte

Chapitre 1 - Introduction

Le caoutchouc est l'un des plus anciens matériaux utilisés par l'humanité, remontant à plusieurs siècles avec des utilisations initiales comme le latex naturel par les civilisations précolombiennes. Cependant, malgré son ancienneté, le caoutchouc continue d'intéresser les chercheurs aujourd'hui en raison de ses propriétés uniques et de son potentiel d'adaptation à de nouveaux défis technologiques [1]. Les avancées dans les formulations des caoutchoucs et l'ajout de nouveaux additifs permettent de repousser les limites de ses performances. Ces innovations rendent le développement des caoutchoucs toujours pertinent et nécessaire pour répondre aux besoins de notre époque tout en améliorant les solutions existantes [2]. Le caoutchouc, qu'il soit naturel ou synthétique, présente des caractéristiques telles que l'élasticité, la résistance à l'abrasion, la flexibilité et la durabilité, qui en font un matériau incontournable. Au cours du 19^{ième} siècle, il est devenu un produit industriel très utile à divers domaines suivants [3,4] :

- fabrication des pneus, rembourrages de sécurité et airbags, balais d'essuie-glace, des tubes, des tuyaux, des courroies, des rondelles, des joints d'étanchéité, des bandes [5] .
- Dans le domaine médical, les gants et les prothèses sont souvent fabriqués à partir du caoutchouc naturel extrait du guayule, un arbuste qui est privilégié parce qu'il contient moins de protéines et est donc moins susceptibles de provoquer des allergies. Originaire des zones désertiques comme le nord du Mexique, le guayule produit un caoutchouc de haute qualité directement à partir de ses tiges et de ses racines. [6].
- le sport et jeux pour enfants : utilisation croissante pour certains sols de jeux ou de course, comme matériaux des gazons synthétiques (pour le football notamment), ou pour les revêtements de raquettes de tennis de table. Plus récemment des latex

magnétisés fonctionnalisés [7].

Au fil des années, les produits finis préparés à partir du caoutchouc, ne conservent pas leurs caractéristiques d'origine après multiples utilisations. En effet, leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques se dégradent suivant des facteurs divers tels que la chaleur, les sollicitations mécaniques, l'eau, les rayonnements lumineux, les substances chimiques ou biologiques provoquant plusieurs types de dégradation. Sur le plan pratique, la prévision de la durée de vie est une étape très importante en termes de sécurité [8,9].

Ce contexte encadre le projet de maîtrise intitulé « Durabilité des élastomères synthétiques en faveur d'un transport continu de l'électricité », réalisé au sein du NGUYEN_TRI LAB en collaboration avec Hydro-Québec et Hélix du Canada. Il s'agit d'introduire plusieurs techniques de caractérisation (mécanique, thermique et spectroscopique). Ces techniques permettaient la détermination des propriétés des élastomères, l'identification de la stabilité thermique et l'estimation de la durée de vie afin de prévoir une sécurité idéale pour les besoins industriels.

Ce projet consiste à utiliser principalement des équipements tels que la DSC, la TGA, le SEM/EDX, des tests mécaniques, ainsi que des mesures de conductivité électrique. De plus, des logiciels de traitement des résultats tels qu'ORIGIN et Trios, ainsi que des analyses statistiques, seront utilisés pour interpréter les données obtenues. Ce rapport est structuré en quatre chapitres :

- un premier chapitre intitulé « Présentation du projet », qui sera consacré à la présentation de l'organisme d'accueil et les partenaires industriels ainsi que le contexte du projet, la problématique et le plan d'action suivi.
- un deuxième chapitre intitulé « Revue de littérature », dans lequel nous présenterons les concepts théoriques.

- un troisième chapitre intitulé « Matériel et méthodes », dans lequel nous présenterons les différentes analyses thermiques et mécaniques ainsi que tous les échantillons utilisés au cours de cette maîtrise.
- un quatrième chapitre intitulé « Résultats et discussions » où nous présenterons les résultats des analyses.

Finalement, la conclusion générale qui comportera les résultats de ce projet, suivi par les perspectives possibles de recherche.

Chapitre 2 - Présentation du projet de recherche

2.1 Introduction

Ce chapitre débute par la présentation de l'organisme d'accueil, suivie d'une explication du contexte du projet. La problématique de ce travail de recherche sera ensuite dégagée afin de définir le plan d'action expérimental.

2.2 Présentation du laboratoire de recherche

Le laboratoire des matériaux avancés pour l'énergie et l'environnement (LMA2E) de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR) a été fondé en juin 2019. Il a été créé comme destination pour les industriels afin de résoudre leurs problèmes, investir dans le progrès scientifique et la recherche et développement [10].



Figure 2.1 Logo du laboratoire de recherche

Les axes de recherche actuels du LMA2E portent sur :

- o les caractérisations avancées et le développement de nouveaux matériaux.

- o la conversion de la biomasse résiduelle en matériau 2D pour les applications énergétiques.
- o le développement de nanomatériaux avancés pour des applications antibactériennes et antivirales.
- o le développement des nouveaux matériaux textiles à base des nanoparticules antivirales pour les équipements de protection contre le SRAS-CoV-2.
- o la préparation des nanomatériaux et leur utilisation dans les domaines de l'énergie, de la santé et de l'environnement.

2.3 Présentation du partenaire industriel

Dans le cadre d'une collaboration, Hydro-Québec [11] fait appel au laboratoire (LMA2E) afin de trouver une solution à un problème relatif à un matériau élastomérique dans l'installation hydroélectrique. Hydro-Québec est un leader mondial des énergies renouvelables et un exportateur d'énergie propre et fiable.



Figure 2.2 Logo du partenaire industriel

L'électricité est produite, transportée et distribuée par Hydro-Québec. Premier producteur d'électricité au Canada et acteur majeur de l'industrie hydroélectrique mondiale. Hydro-Québec exploite un vaste réseau de transport à haute tension. Ainsi que, Helix, un partenaire industriel clé, a fourni les échantillons cylindriques utilisés dans cette étude,

2.4 Problématique

L'hydroélectricité est une ressource renouvelable qui présente 99% de l'électricité fournie par Hydro-Québec. En effet, le matériau sur lequel nous allons travaillé fait partie des réseaux de transport électrique à haute tension, plus précisément dans une entretoise-amortisseur définie dans l'annexe A1 [12].

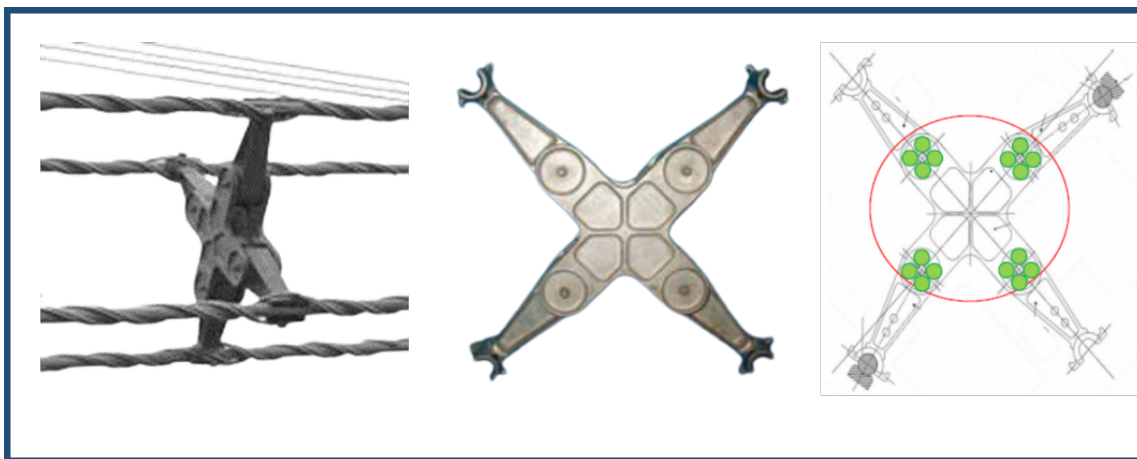


Figure 2.3 Entretoise-amortisseur utilisée dans les réseaux de transport électrique d'Hydro-Québec

En effet, ces cylindres sont des composants cruciaux intégrés au sein des entretoises amortisseurs, utilisés dans les infrastructures de transport d'électricité. Ces cylindres jouent un rôle vital en absorbant et en amortissant les vibrations qui peuvent survenir dans les lignes électriques, dues principalement aux influences environnementales comme le vent ou les charges électriques. En atténuant efficacement ces vibrations, les cylindres élastomériques contribuent à maintenir la stabilité structurelle des lignes de transport et à prévenir l'usure prématurée des autres composants du réseau. L'efficacité de ces systèmes d'amortissement est essentielle, non seulement pour assurer une distribution d'électricité fiable et continue mais aussi pour éviter les coûteuses pannes et interruptions de service.

En effet, une défaillance dans ces composants peut entraîner des interruptions de service, affectant des milliers d'utilisateurs et entraînant des pertes économiques significatives. Par conséquent, comprendre et améliorer la durabilité et la performance des cylindres élastomériques peut directement contribuer à réduire le risque de défaillances électriques, optimisant ainsi la gestion des actifs et la maintenance préventive dans l'industrie électrique. Cette recherche aide donc à mettre en place des stratégies plus efficaces pour prolonger la durée de vie des équipements et garantir une alimentation électrique stable et sécurisée. L'objectif principal de ce projet est d'estimer la durée de vie des élastomères, ce qui implique de les caractériser sur les plans thermiques, mécaniques et physiques, tant à leur état initial que durant un vieillissement accéléré.

2.5 Plan d'action

Afin d'atteindre les objectifs de recherche, il est pertinent de commencer par l'utilisation du diagramme d'Ishikawa, un outil clé dans la gestion de la qualité et l'analyse des causes et effets, représenté dans la figure 2.4. Ainsi, pour organiser et de planifier correctement les tâches à réaliser pour la réussite de ce travail pendant une période bien définie, l'utilisation du diagramme de Gantt a été retenue présenté dans la figure 2.5.

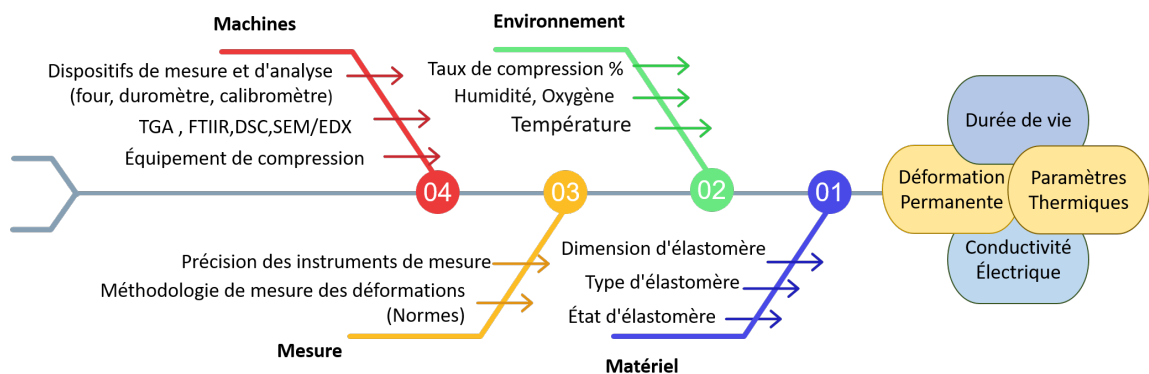


Figure 2.4 Diagramme d'ishikawa de l'ensemble du projet de recherche.

Le diagramme en arêtes de poisson s'avère particulièrement précieux en recherche scientifique, car il permet de structurer et d'identifier les causes potentielles d'un problème ou d'un phénomène, en les classant dans des catégories prédéfinies telles que les matériaux, les méthodes, la main-d'œuvre ou l'environnement.

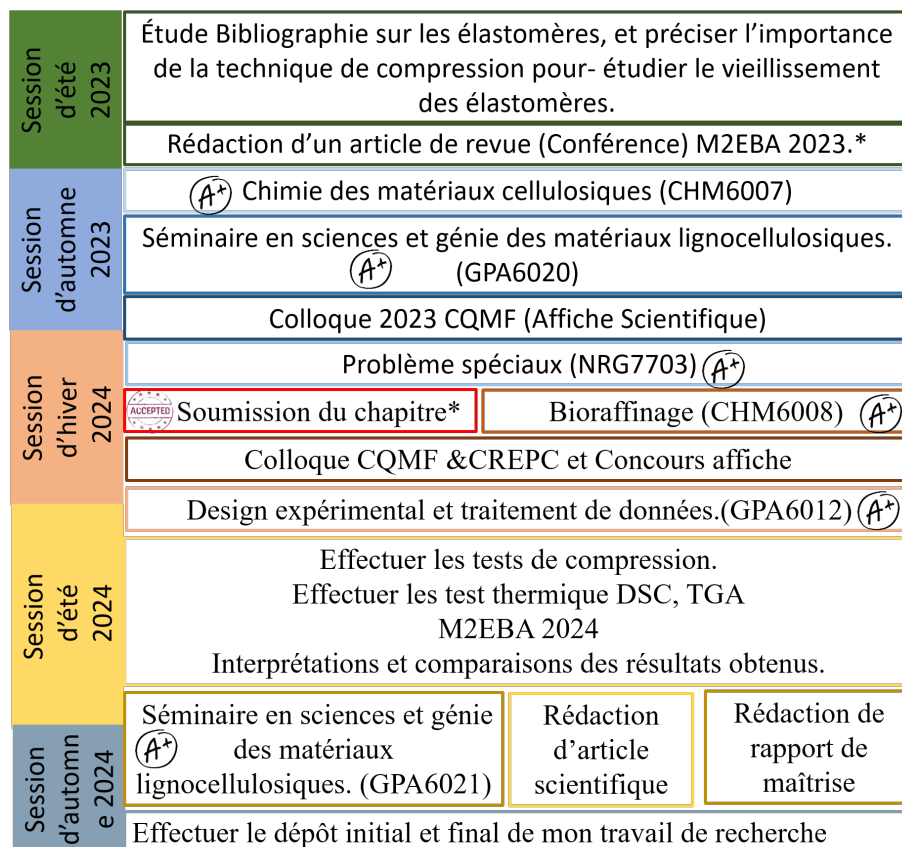


Figure 2.5 Diagramme de gant de l'ensemble du projet.

En appliquant cette méthode, il devient possible de mieux comprendre les facteurs influençant les résultats expérimentaux et d'explorer l'ensemble des sources de variabilité. Le diagramme d'Ishikawa facilite ainsi une réflexion plus approfondie et systématique, tout en aidant à formuler des hypothèses, à identifier des pistes d'amélioration, et à guider l'optimisation des paramètres expérimentaux.

Cet outil de planification et de gestion de projet permet de visualiser de manière chronologique les différentes tâches constituant le projet. Il facilite ainsi le suivi de l'avancement, la gestion des délais, et l'anticipation des éventuels obstacles, tout en assurant une répartition efficace des ressources et une coordination optimale entre les différentes étapes.

2.6 Conclusion

Dans cette section, la méthodologie de travail a été présentée, en identifiant la problématique et en adoptant une stratégie susceptible de conduire vers une solution. Le chapitre suivant mettra en avant certaines notions théoriques qui serviront de référence tout au long de ce rapport.

Chapitre 3 - Revue de littérature

3.1 Introduction

Dans cette section, quelques notions générales issues de la chimie des matériaux ainsi que les phénomènes de dégradation et de vieillissement sont définis, ce qui sera utile pour les chapitres suivants.

3.2 Polymère

Un polymère, est une substance de masse moléculaire élevée. C'est un ensemble de macromolécules, qui est équivalent à l'enchaînement d'un vaste nombre de motifs identiques (monomères) ou différents [13, 14].

Les polymères peuvent être classés selon leurs propriétés thermiques en trois classes selon la figure 3.1:




Thermoplastique	Thermodurcissable	Elastomère
Liquide à chaud	Réticulés	Réticulés
Recyclable	Se dégradent à la chaleur	Se dégradent à la chaleur
Modelables	Non recyclables	Très élastiques
		

Figure 3.1 Types des polymères.

3.2.1 Thermoplastiques

Les thermoplastiques ramollissent en présence de la chaleur et favorise le modelage infini en gardant les mêmes propriétés mécaniques. Les thermoplastiques les plus utilisés sont exemplifiés dans le tableau 3-1 [15] :

Tableau 3-1 Propriétés des thermoplastiques

Thermoplastiques	Propriétés
Polystyrène (PS)	Légèreté et isolant thermique.
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	Résistance, imperméabilité, et légèreté .
Acrylonitrile butadiène styrène (ABS)	Légèreté, résilience et rigidité.
Polychlorure de vinyle (PVC)	Résistance à l'acide, dureté et rigidité.
Polycarbonate (PC)	Résistance au choc.
Polyéthylène (PE)	Malléabilité.

3.2.2 Thermodurcissables

Les thermodurcissables gardent leur forme sous effet de la chaleur jusqu'à leur température de décomposition . Grâce à leur structure tridimensionnelle, les liaisons croisées et pontées qui empêchent le glissement des liaisons [16].

Le thermodurcissables le plus connus est :

o polyuréthanes (UP) : Dureté, résilience, résistance mécanique, isolant électrique.

3.3 Fondements des élastomères

Les élastomères sont un type particulier de polymères viscoélastiques dotés de propriétés visqueuses et élastiques. De faibles interactions intermoléculaires maintiennent ensemble leurs longues chaînes de polymères, ils sont flexibles et adhésifs, avec une extension substantielle lorsqu'ils sont soumis à une contrainte. Ils peuvent se déformer temporairement sous l'effet d'une contrainte, de cinq à dix fois leur longueur initiale sans se rompre, et reprendre leur forme initiale une fois la contrainte relâchée, avec une capacité de récupération de 100% pour la plupart des élastomères en raison de leur faible degré de réticulation.

Le terme de caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère qui peut être naturel ou

synthétique.

3.3.1 *Caoutchouc naturel*

Caoutchouc naturel noté CN (Natural Rubber), issue de la coagulation du latex, est un liquide laiteux qui contient probablement 2/3 d'eau et 1/3 du caoutchouc, originaire de plusieurs arbres et plantes principalement l'Hévea illustré dans la figure 3.2. En acidifiant le liquide le caoutchouc coagule et passe en suspension [17].

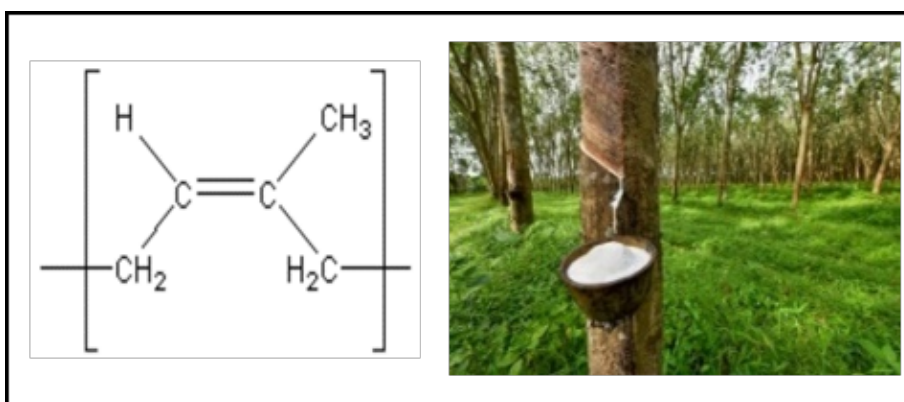


Figure 3.2 Structure chimique du CN et L'Hévea

3.3.2 *Caoutchoucs synthétiques*

Les caoutchoucs synthétiques, dérivés d'hydrocarbures fossiles, sont obtenus par polymérisation de monomères tels que l'isoprène ou le butadiène. Le polymère ainsi synthétisé peut donner naissance à une vaste gamme de produits présentant des propriétés chimiques, physiques et mécaniques variées, en fonction de la nature et des pourcentages d'adjuvants ajoutés. Le parcours de l'élastomère débute à l'usine, où la matière première subit des transformations complexes, comme illustré dans la figure 3.3. Grâce à leur composition chimique et à leurs procédés de fabrication, les élastomères ou caoutchoucs se déclinent sous de nombreuses formes. Cette diversité leur confère une polyvalence qui

leur permet d'être utilisés dans un large éventail d'applications industrielles [18].

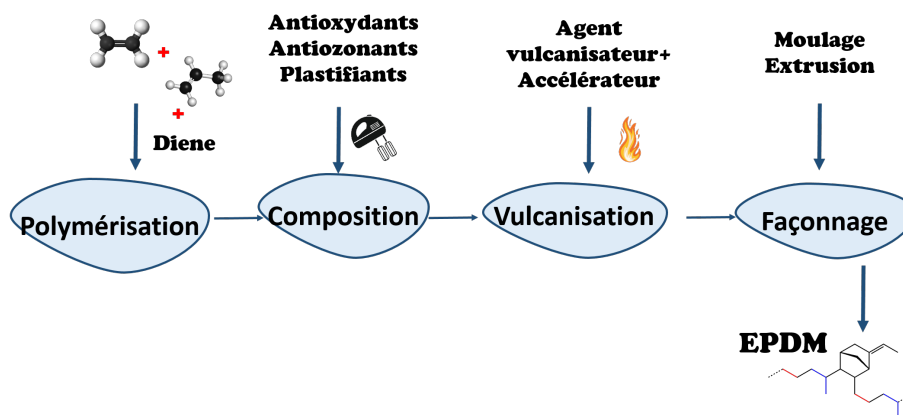


Figure 3.3 Ingénierie des élastomères.

3.3.3 Additifs:

Pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou conférer des caractéristiques spécifiques au produit final, l'ajout d'additifs, présentés dans le tableau 3-2 et résumés dans la figure 3.4, est une étape cruciale après la polymérisation de l'élastomère [19–21].

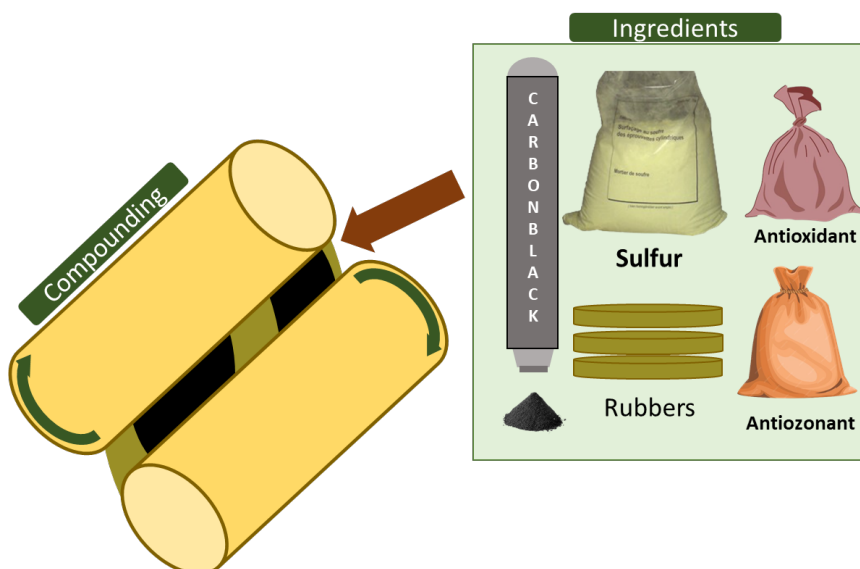


Figure 3.4 Mélange des élastomères.

Tableau 3-2 Types d'additifs et leurs rôles [19–21].

Type d'Additif	Rôle
Agents vulcanisant: Soufre, peroxydes	Ils sont utilisés pour la vulcanisation, un processus qui crée des ponts entre les chaînes polymères, renforçant ainsi la résistance mécanique et améliorant l'élasticité.
Plastifiants: Huiles minérales, esters	Ils augmentent la flexibilité et la maniabilité des élastomères en réduisant la rigidité des chaînes polymères.
Charges renforçantes: Noir de carbone, silice	Ils augmentent la résistance mécanique, la dureté, et l'abrasion des élastomères. Ils améliorent également la durabilité et les performances globales.
Antioxydants: Phénols, amines	Ils protègent les élastomères de la dégradation causée par l'oxydation, prolongeant ainsi la durée de vie du matériau.
Agents anti-ozone: Cires anti-ozone, agents chimiques spécifiques	Ils protègent les élastomères contre la fissuration et la dégradation causées par l'ozone dans l'environnement.
Stabilisants thermiques: Sels métalliques, composés organiques	Ils préviennent la dégradation des élastomères sous l'effet de la chaleur en stabilisant les chaînes polymères lors d'une exposition à des températures élevées.
Pigments et colorants: Oxyde de titane (blanc), noir de carbone (noir), pigments métalliques	Ils sont utilisés pour colorer les élastomères et leur donner l'aspect esthétique souhaité.
Accélérateurs de vulcanisation: Thiazoles, sulfénamides	Ils accélèrent le processus de vulcanisation, permettant ainsi d'obtenir des propriétés mécaniques optimales plus rapidement et à des températures plus basses.
Agents anti-vieillessement: Paraphénylènediamines (PPD)	Ils ralentissent les effets de l'usure du temps, comme la perte de flexibilité et les fissures, en protégeant les élastomères contre les agressions chimiques et environnementales.
Agents de démoulage: Cires, silicones	Ils facilitent le démoulage des pièces d'élastomère lors de leur fabrication, en réduisant l'adhérence du matériau au moule.

3.4 Caractéristiques sur les caoutchoucs

Le caoutchouc est un matériau qui possède une panoplie de propriétés qui le rend nécessaire à plusieurs industries. Une maîtrise des propriétés physico-chimiques des matériaux contribue à une bonne manipulation et au choix correct de l'élastomère sélectionné selon le besoin industriel. Les élastomères présentent diverses propriétés dont:

3.4.1 Propriétés thermiques:

La température de transition vitreuse, (T_g) elle caractérise les matériaux amorphes et semi-cristallins. C'est la plage de températures où le polymère passe de l'état vitreux dur et cassant à un état flexible et caoutchoutique. La T_g détermine le domaine d'application c'est-à-dire qu'elle soit supérieure ou inférieure à la température de l'utilisation. En effet, au-dessous de cette température, les chaînes polymères sont figées et ne peuvent pas se déplacer librement, ce qui rend le matériau dur et cassant [22, 23]. Au-dessus de cette température, les segments de chaîne acquièrent une mobilité suffisante pour permettre au matériau de se comporter de manière plus flexible et élastique. Les thermogrammes obtenus par la DSC montrent une chute du flux de chaleur cette diminution n'est pas soudaine mais couvre un petit intervalle de température, c'est la transition vitreuse [23, 24].

3.4.2 Propriétés mécaniques:

L'élasticité est la propriété d'un matériau solide à retrouver sa forme d'origine après une déformation. Cette élasticité est issue du processus de vulcanisation. La vulcanisation consiste à « cuire » un élastomère afin de créer une réticulation. Cette réticulation ou cross-linking permet de créer des ponts entre les chaînes d'un élastomère. Ce sont ces ponts qui vont donner les propriétés élastiques au caoutchouc [25, 26].

Grâce à la vulcanisation :

- L'élastomère passe d'un état plastique à un état élastique, améliorant significativement ses propriétés mécaniques.
- Le caoutchouc ne se dissout pas dans les solvants mais il gonfle.

La relation contrainte-déformation peut nous fournir plusieurs informations sur les propriétés mécaniques des matériaux.

Généralement les caoutchoucs sont caractérisés par:

- Déformation permanente CS%
- La résistance à la traction c'est la contrainte maximale atteinte R_m
- L'allongement à la rupture
- Force à la rupture
- Le module de Young (E), module d'élasticité, que l'on peut exprimer par la loi d'Hooke.

La loi de Hooke est définie par :

$$\sigma = \varepsilon \times E \quad (3.1)$$

Avec : ε : Déformation (%) ; σ : Contrainte (Pa) et E : Module de Young (Pa).

3.4.3 Densité de réticulation:

La densité de réticulation est définie comme le nombre de sites de réticulation par unité de volume ou par unité de masse dans un matériau. Elle est souvent exprimée en termes de moles de réticulations par unité de volume (mol/m^3) ou par unité de masse (mol/g) [27]. Un matériau avec une densité de réticulation élevée aura plus de liaisons croisées, ce qui le rendra plus rigide et moins déformable, tandis qu'un matériau avec une faible densité de réticulation sera plus flexible et plus élastique. Ainsi que, une densité de réticulation élevée améliore la stabilité thermique et chimique de l'élastomère, car les liaisons croisées empêchent les chaînes de polymère de se séparer facilement sous l'effet de la chaleur ou des attaques chimiques [28]. La densité de réticulation peut être déterminée à partir de

tests de gonflement en utilisant des solvants appropriés. En effet, la mesure du gonflement d'un élastomère dans un solvant permet de calculer la densité de réticulation en appliquant l'équation de Flory-Rehner. Cette équation relie le degré de gonflement à la densité de réticulation, en tenant compte des interactions entre le polymère et le solvant ainsi que du volume du réseau polymère réticulé [29]. Plus l'élastomère se gonfle, plus la densité de réticulation est faible, car un réseau faiblement réticulé permet aux chaînes de polymère de s'écarter davantage sous l'effet du solvant [30].

$$\rho_s = \frac{-1}{2v_s} \cdot \frac{\ln(1 - v_r) + (v_r + xv_r^2)}{v_r^{0.33} - 0.5v_r} \quad (3.2)$$

Avec: ρ_s : Densité de réticulation (mol/m³); V_r : Fraction volumique du caoutchouc dans l'échantillon gonflé; X : Coefficient d'interaction solvant-caoutchouc et V_s (m³/mol) : Volume molaire du solvant.

3.4.4 Paramètres cinétiques

L'énergie d'activation est définie comme l'énergie nécessaire pour que les segments polymériques surmontent une barrière énergétique et amorcent un mouvement significatif, comme dans les processus de relaxation viscoélastique ou lors de la rupture des liaisons chimiques. En termes mathématiques, l'énergie d'activation est souvent intégrée dans la relation d'Arrhenius, qui exprime la dépendance de la vitesse de ces processus par rapport à la température [31].

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.3)$$

où k (s⁻¹) : est la constante de vitesse de la réaction, A est le facteur pré-exponentiel, E_a (Jmol⁻¹.) est l'énergie d'activation, l'énergie minimale requise pour que la réaction se produise, R est la constante universelle des gaz, égale à 8,314 (J mol⁻¹K⁻¹), et T est la

température absolue en kelvins (K).

L'énergie d'activation peut être déterminée en utilisant des méthodes basées sur des équations isoconversionnelles, telles que les équations de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Ozawa-Flynn-Wall, et Friedman. Ces méthodes sont couramment utilisées pour analyser des processus thermiquement activés, comme la dégradation thermique des élastomères, sans faire d'hypothèses préalables sur le modèle cinétique. Les approches isoconversionnelles permettent d'obtenir l'énergie d'activation à différentes conversions sans avoir à connaître la fonction de réaction. Chaque méthode utilise une approche mathématique différente pour traiter les données de thermogravimétrie ou de calorimétrie différentielle, permettant ainsi de déterminer l'énergie d'activation à chaque étape de la réaction, ce qui est particulièrement utile pour étudier les processus non linéaires [32].

3.5 Conclusion

Ce chapitre débute par une présentation générale des polymères, plus précisément des élastomères, qui font l'objet de cette étude. Les phénomènes de dégradation et de vieillissement, qui diminuent les propriétés du matériel au cours du temps, sont également définis. Dans le chapitre suivant, le matériel et les méthodes employées au cours des expériences seront présentés.

Chapitre 4 - Matériel et méthodes

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, sont présentées les principales caractéristiques physiques et chimiques des élastomères utilisés, ainsi que les analyses expérimentales thermiques, microscopique, mécaniques et quelques spécifications physiques effectuées pour la caractérisation des échantillons.

4.2 Matériel

Les élastomères faisant l'objet de cette étude, sont un ensemble de 3 élastomères en SBR (styrène-butadiène) cylindrique de hauteur moyenne à 22,6mm fournis par HQ. SBR c'est un copolymère obtenu par la combinaison des monomères styrène et butadiène. Le SBR est reconnu pour sa résistance à la plupart des solvants chimiques et sa bonne stabilité face au vieillissement. Ce matériau peut être utilisé avec la possibilité d'ajouter des additifs pour améliorer ses performances et répondre à des besoins spécifiques. Les trois cylindres étudiés se distinguent par leurs conditions de conservation : le premier est neuf (OUS: original unaged sample), le second a été stocké pendant 25 ans sous des conditions de laboratoire (LSS: laboratory stored sample), et le troisième a vieilli pendant 25 ans (OAS: Operationally aged sample) sur le terrain -été exposé aux conditions fluctuantes de température au gré des saisons et à la compression causée par les vents dans les installations d'électricité à haute tension-.

Les conditions temporelles des échantillons sont imposées par notre partenaire industriel, définissant ainsi de manière incontestable la durée de stockage et de vieillissement pour cette étude. En effet, après 25 ans, il y a apparition de signes de vieillissement sur les échantillons, raison pour laquelle cette période a été spécifiquement choisie.

Le toluène, utilisé comme solvant dans cette étude, présente une pureté de 90% et a été spécifiquement sélectionné pour sa compatibilité avec le SBR. Cette compatibilité assure un gonflement efficace et homogène du matériau, élément essentiel pour les tests de gonflement prévus

4.3 Méthodes

4.3.1 Définition de l'analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps [33, 34].

4.3.2 Principe de TGA

La TGA nous fournit des informations sur le changement physique subi par l'échantillon dans des conditions précises (Température, taux de chauffage, composition de l'atmosphère) [35, 36]. Le taux de chauffage est réglé à partir de la température ambiante, jusqu'à la température de décomposition de la matière organique. Durant ce palier de chauffage, la température et le poids sont mesurés en continu, par seconde ceci explique les résultats traduits dans un graphe comme illustré dans la figure 4.1.

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été utilisée principalement pour déterminer les paramètres thermiques et cinétiques des échantillons. Trois méthodes isoconversionnelles ont été utilisées pour calculer l'énergie d'activation (E_a) ainsi que les autres paramètres thermodynamiques des échantillons [37]. Ces trois méthodes se basent sur l'utilisation du taux de conversion pour déterminer les variations de l'énergie d'activation en fonction de l'avancement de la réaction. Cela permet d'obtenir des informations détaillées sur les

mécanismes thermiques tout au long du processus de dégradation [38, 39].

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \quad (4.1)$$

Avec: w_0 (g) : poids initial de l'échantillon avant le début de l'analyse thermique ; w_t (g) : poids de l'échantillon à un temps t au cours de l'analyse thermique et w_f (g) : poids final de l'échantillon après l'analyse thermique est achevée.

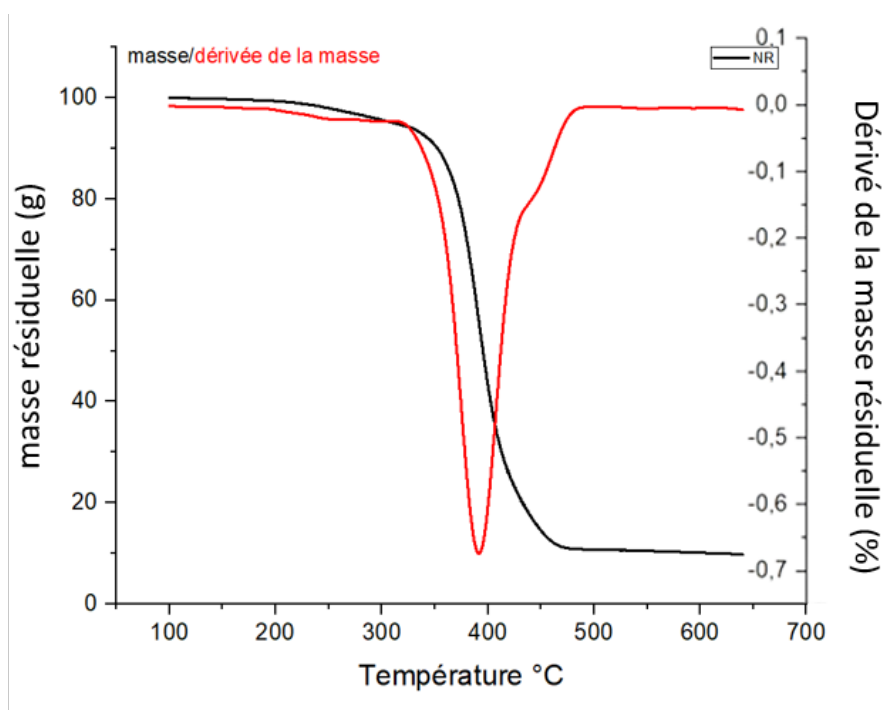


Figure 4.1 Exemple des courbes TGA et DGA pour le caoutchouc naturel

4.3.3 Mode d'analyse de la TGA

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée à l'aide du TA Perkin Elmer STA 8000 sous un flux de gaz inerte de 20 mL/min. Les mesures ont été effectuées à différentes vitesses de chauffage de 5, 10, 25, 20 et 25°C/min.

4.3.4 The Flynn-Wall-Ozawa (FWO):

La méthode Flynn-Wall-Ozawa (FWO) est une technique d'analyse thermique qui permet de déterminer l'énergie d'activation d'une réaction chimique sans supposer un modèle de réaction spécifique. Il s'agit d'effectuer une TGA à différentes vitesses de chauffage et de mesurer la température à laquelle des niveaux particuliers de dégradation se produisent. La méthode applique ensuite l'équation FWO à ces températures pour calculer l' E_a . Pour ce faire, il faut tracer le logarithme de la vitesse de chauffage en fonction de la réciproque de la température absolue et déterminer la pente de cette courbe. La méthode FWO est couramment utilisée pour étudier la cinétique de dégradation thermique des polymères et autres matériaux [40, 41].

$$\ln[\beta] = \ln \left[\frac{AE}{Rg(\alpha)} \right] - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (4.2)$$

4.3.5 The Kissinger-Akahira-Sunose (KAS):

Le modèle Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), ou simplement le modèle KAS, est une approche pratique fréquemment utilisée dans le domaine de la science des matériaux pour déterminer l' E_a impliqué dans un processus de décomposition thermique. Il est particulièrement utilisé pour évaluer les données obtenues à différentes températures à l'aide dU TGA [42]. Avec l'équation KAS, il est possible de tracer $\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour différents degrés de conversion, où β est le taux de chauffage et T est la température absolue à un point de conversion spécifique. La pente de la ligne, qui est $-\frac{E_a}{R}$, peut être déterminée, permettant ainsi le calcul de E_a . Sachant que R est la constante universelle des gaz, la fonction $g(\alpha)$ représente la fonction de conversion, qui dépend du

mécanisme de la réaction et du degré de conversion α .

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

4.3.6 La méthode de Friedman

La méthode de Friedman est basée sur l'équation d'Arrhenius, qui relie les vitesses de réaction à la température et à l'Ea. L'équation de Friedman peut s'écrire comme suit :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta * \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A * f(\alpha)) - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} \quad (4.4)$$

La méthode de Friedman est appréciée pour sa capacité à fournir des informations sur la dépendance de l'Ea par rapport au degré de conversion. Cependant, comme il s'agit d'une méthode différentielle, elle est plus sensible au bruit dans les données expérimentales que la méthode intégrale. Il est donc essentiel de disposer de données de TGA de haute qualité pour une analyse précise [43].

La fonction de conversion $f(\alpha)$ décrit la dépendance de la vitesse de réaction par rapport à l'avancement de la conversion (α). Pour une réaction d'ordre n , la fonction de conversion est donnée par :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4.5)$$

Cela signifie que la vitesse de conversion pour une réaction d'ordre n est :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (4.6)$$

Dans l'équation 4.6, la vitesse de conversion $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ est directement proportionnelle à la fonction de conversion $f(\alpha)$. Elle représente la rapidité avec laquelle le processus de

conversion se déroule à un moment donné et indique la variation de l'avancement de la conversion α au fil du temps. La constante de vitesse dépendante de la température $k(T)$ incorpore l'effet de la température sur la vitesse de réaction. Selon l'équation d'Arrhenius, $k(T)$ augmente avec la température, ce qui augmente à son tour la vitesse de la réaction. Pour comprendre pleinement la progression de la réaction dans le temps, il est souvent nécessaire d'intégrer la forme différentielle de la vitesse de réaction. La forme intégrale représente le progrès accumulé de la réaction depuis le début (0) jusqu'à un certain degré de conversion (α) [44]. En utilisant la forme différentielle de la vitesse de réaction, $f(\alpha)$, qui décrit comment la vitesse de conversion ($\frac{d\alpha}{dt}$) dépend du degré de conversion (α), on peut obtenir la forme intégrale $g(\alpha)$ en intégrant $\frac{1}{f(\alpha)}$ par rapport à α de 0 à α [45]. La forme intégrale est définie par :

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha \quad (4.7)$$

4.3.7 Définition d'analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique. Elle mesure la différence d'échange thermique entre un échantillon et une référence [46]. Elle permet de déterminer :

- o la température de transition vitreuse.
- o les températures de fusion et de cristallisation.
- o la température de réticulation.

4.3.8 Principe et mode d'analyse de la DSC

Comme le montre la figure 4.2, il existe deux récipients, l'un dédié à l'échantillon et l'autre vide pour la référence. Chaque récipient est connecté à un thermocouple, lui-même

connecté à un ordinateur qui détecte la différence entre la température de l'échantillon et la température de référence. Cette différence de température sera convertit en flux de chaleur [47].

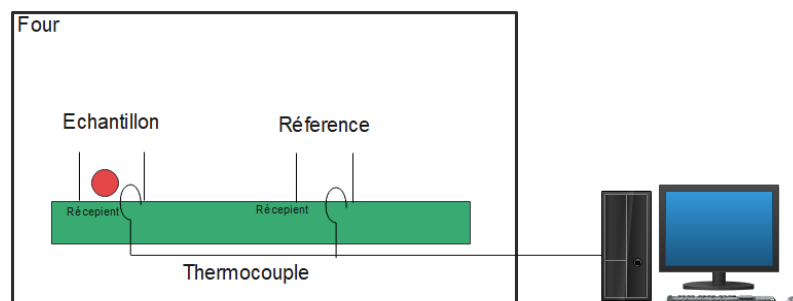


Figure 4.2 Principe de la DSC

La figure 4.3 présente la DSC 2500 utilisé dans nos expériences, cette machine permet l'analyse dans la plage de températures de $[-90^{\circ}\text{C}$ à $+550^{\circ}\text{C}$] [48].



Figure 4.3 Machine de la DSC

Le mode dynamique (diagramme température -temps) de la DSC à flux thermique utilisé est expliqué dans la figure 4.4 et 4.5.

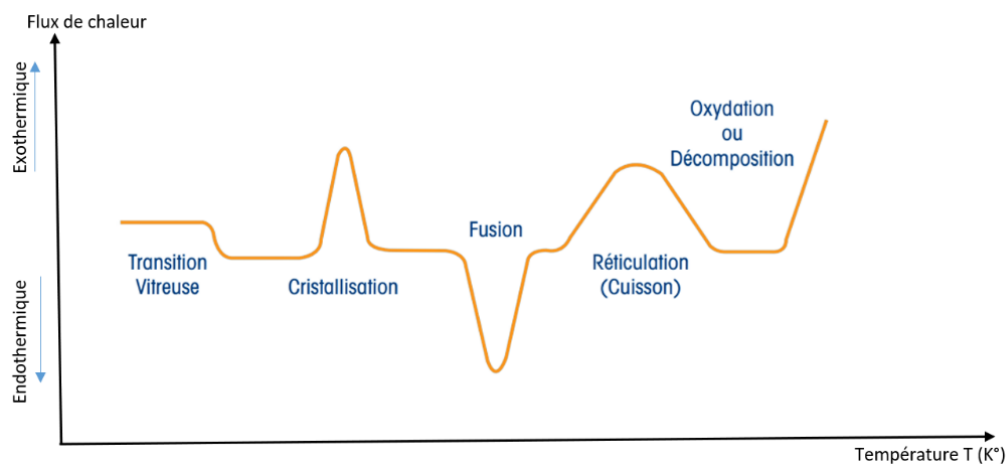


Figure 4.4 Courbe représentative des différentes transitions de la DSC

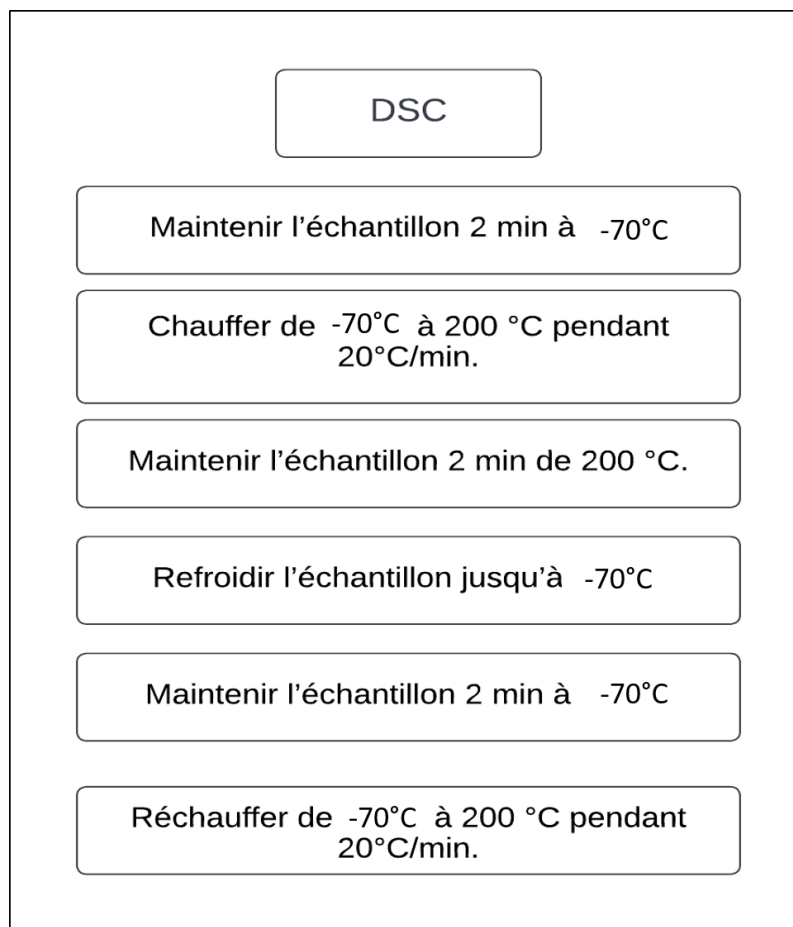


Figure 4.5 Variation de la température pour la DSC

4.3.9 Définition et principe du test de Compression

Les essais de compression sont fondamentaux pour évaluer les performances des élastomères dans les applications réelles. Par exemple, les joints, les amortisseurs et autres composants en caoutchouc sont souvent soumis à des contraintes de compression dans leurs applications finales. La compréhension du comportement d'un élastomère sous compression nous permet de prévoir sa durabilité et ses performances à long terme [49]. Le test de compression est une méthode normalisée pour déterminer quelques caractéristiques mécaniques des divers matériaux, y compris les élastomères. Cette procédure définie et standardisée par des normes telles que l'ASTM D395 ou l'ISO 815 comme illustré dans la figure 4.6.

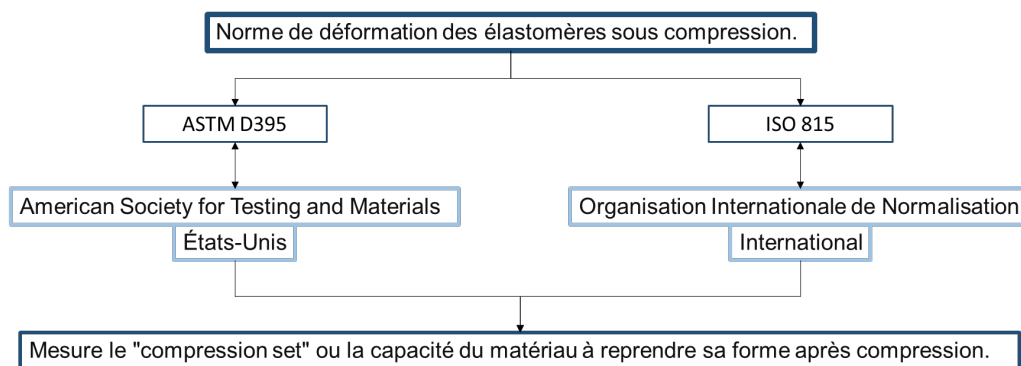


Figure 4.6 Normes: ASTM D395 et ISO815

La compression des élastomères consiste à appliquer une force de compression sur un échantillon pendant une durée et à une température définies. L'échantillon est comprimé jusqu'à un pourcentage spécifique de sa hauteur initiale, induisant une déformation. Après la compression, l'échantillon est laissé en repos pour observer sa capacité à récupérer. La performance est mesurée par la déformation rémanente, qui correspond à la déformation permanente après la relaxation de l'échantillon [50, 51].

4.3.10 Mode d'analyse du test de compression

Pour tester les élastomères selon les normes de compression telles que ASTM D395 et ISO 815, la première étape consiste à préparer les échantillons aux dimensions indiquées par la norme. Une fois prêts, ces échantillons sont disposés entre deux plaques, et une force de compression est exercée, souvent sur la base d'un pourcentage de 25% de la hauteur initiale de l'échantillon. Les échantillons sont ensuite soumis à une température donnée pendant une durée déterminée afin de simuler les conditions d'utilisation réelles [52].

À la fin de cette période de compression, un temps de relaxation est observé, généralement de 30 minutes, après quoi la hauteur ou l'épaisseur des échantillons est mesurée pour évaluer la déformation permanente. La déformation de compression est calculée en comparant la hauteur ou l'épaisseur initiale avec celle après l'essai, afin d'obtenir un pourcentage de déformation permanent ce processus est présenté dans la figure 4.7.

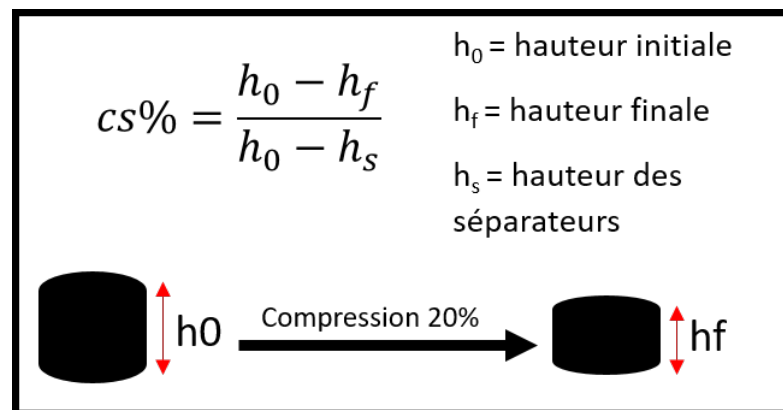


Figure 4.7 Processus de la mesure de la déformation permanente

Ces données fournissent des indications utiles sur la résistance de l'élastomère à la compression et sont ensuite comparées aux normes ou aux attentes pour évaluer les performances de l'élastomère.

4.3.11 Définition de la dureté

La dureté Shore A est une mesure de la résistance des élastomères, à l'indentation. Elle indique la capacité du matériau à résister à une pression appliquée sur sa surface à l'aide d'un pénétrateur standardisé. La dureté Shore A est exprimée sur une échelle de 0 à 100, où 0 correspond à un matériau très mou et 100 à un matériau extrêmement dur.

4.3.12 Principe de la mesure de la dureté

Le principe de la mesure de la dureté Shore A repose sur la pénétration d'un pénétrateur (généralement un cône tronqué) dans la surface du matériau à tester sous une force constante. Plus le pénétrateur s'enfonce dans le matériau, plus celui-ci est considéré comme "mou". La profondeur de l'indentation est convertie en une valeur sur l'échelle Shore A. Cette méthode est largement utilisée pour tester les caoutchoucs [53, 54].

4.3.13 Mode d'analyse de la dureté

Selon la norme ASTM D2240, la mesure de la dureté Shore A nécessite un échantillon d'une épaisseur minimale de 6 mm, avec une surface propre et lisse. Le duromètre est appliqué perpendiculairement à l'échantillon, et la lecture de la dureté est effectuée entre 1 et 3 secondes après que le pénétrateur ait été enfoncé sous une pression constante. Au moins 5 mesures doivent être prises à différents endroits de l'échantillon, et la moyenne de ces mesures est utilisée comme résultat final.

4.3.14 Définition de la microscopie électronique à balayage avec spectroscopie X à dispersion d'énergie.

Une technique combinée qui utilise à la fois la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX). Cette méthode est utilisée pour analyser à la fois la structure microscopique et la composition chimique d'un échantillon avec une grande précision [55].

4.3.15 Principe MEB et EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB) repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons focalisé qui balaie la surface de l'échantillon. Lorsque les électrons interagissent avec la matière, ils produisent des signaux secondaires, comme des électrons rétrodiffusés ou des électrons secondaires, qui sont captés pour créer une image haute résolution de la surface. Le SEM permet ainsi de visualiser la topographie, la morphologie et la structure des matériaux avec une précision nanométrique [55].

La spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX) est basée sur la détection des rayons X émis par un échantillon lorsqu'il est bombardé par des électrons dans le cadre d'une analyse SEM. Ces rayons X sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. En mesurant l'énergie des rayons X émis, l'EDX permet d'identifier qualitativement et quantitativement les éléments chimiques à la surface ou près de la surface de l'échantillon [55].

4.3.16 Mode d'analyse de la MEB couplé à l'EDX

L'analyse microscopique a été réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi VP-SEM SU1510 couplé à une colonne de spectroscopie de rayons X à

dispersion d'énergie (EDX) Oxford Instruments X-Max 20 mm².

Le mode d'analyse de la MEB couplée à l'EDX débute par une préparation soignée de l'échantillon, qui doit être prêt à être analysé sous vide dans la chambre du microscope. Pour les échantillons non conducteurs, une fine couche métallique (or ou palladium) est souvent appliquée pour améliorer leur conductivité électrique, indispensable à l'obtention d'images de haute qualité. Une fois préparé, l'analyse MEB est réalisée. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, produisant une image haute résolution. Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont captés pour fournir une image précise de la topographie et de la structure du matériau. Simultanément, l'analyse EDX (Spectroscopie Dispersive en Énergie des Rayons X) est effectuée. Les électrons interagissant avec les atomes de l'échantillon émettent des rayons X caractéristiques. L'EDX capte ces rayons et analyse la composition chimique de l'échantillon. Un spectre EDX, avec des pics d'intensité en fonction de l'énergie, identifie les éléments chimiques présents.

4.3.17 Définition et principe du test de gonflement

Le test de gonflement est une méthode expérimentale utilisée pour déterminer la densité de réticulation d'un polymère, en particulier les élastomères. Ce test repose sur l'absorption d'un solvant par un échantillon de polymère réticulé, où la quantité de gonflement est directement liée à la densité de réticulation. Plus le polymère se gonfle, plus sa densité de réticulation est faible, car les chaînes polymères ont plus de liberté pour s'écarter sous l'effet du solvant [58].

Lorsque l'échantillon d'élastomère réticulé est immergé dans un solvant, les segments polymères absorbent les molécules du solvant, ce qui entraîne une expansion du matériau. Cependant, les réticulations (liaisons croisées entre les chaînes) limitent l'extension du gonflement. La relation entre la quantité de solvant absorbé et la densité de réticulation

est modélisée par l'équation de Flory-Rehner, qui relie le gonflement à la densité de réticulation en fonction des paramètres du polymère et du solvant [59].

4.3.18 Mode d'analyse du test de gonflement

Un cylindre d'élastomère SBR de masse et de dimensions connues est pesé avec précision comme le montre la figure 4.8. Il est ensuite immergé dans du Toluène pendant un 3 jours à température ambiante afin de permettre l'absorption et le gonflement. L'échantillon est soigneusement enfermé dans un récipient hermétique afin d'éviter l'évaporation du toluène, et l'ensemble du processus est réalisé sous une hotte pour garantir la sécurité et éviter toute exposition aux vapeurs, Pendant cette période, le solvant pénètre dans le réseau réticulé de l'élastomère, provoquant l'expansion du matériau. Après la période d'immersion, l'échantillon est retiré du solvant, essuyé délicatement pour enlever l'excès de solvant en surface, puis pesé à nouveau pour déterminer la masse après gonflement. Le volume du polymère gonflé est calculé à partir de la masse et de la densité du solvant absorbé. La densité de réticulation est calculée en utilisant l'équation de Flory-Rehner 3.2.

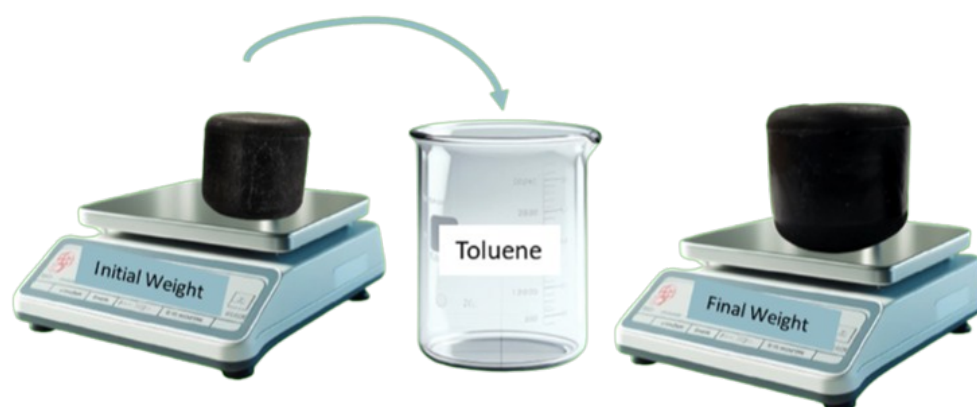


Figure 4.8 Test de gonflement

4.3.19 Définition de la conductivité électrique

La conductivité est la capacité d'un matériau à conduire le courant électrique. Elle est définie comme l'inverse de la résistivité, une mesure de la facilité avec laquelle les électrons peuvent se déplacer à travers un matériau sous l'influence d'une différence de potentiel. Elle est exprimée en Siemens par mètre (S/m) et dépend fortement de la structure atomique et de la composition du matériau.

4.3.20 Principe de la mesure de la conductivité électrique

Le principe de la conductivité électrique repose sur le mouvement de charges électriques, généralement des électrons, à travers les matériaux. Lorsque les électrons se déplacent sous l'influence d'une différence de potentiel (tension), un courant électrique est produit. La conductivité électrique d'un matériau est affectée par de nombreux facteurs, tels que la température, la pureté, la structure cristalline et la présence de dopants ou d'impuretés. Les matériaux conducteurs, tels que les métaux, ont une conductivité électrique élevée, tandis que les isolants, tels que la céramique ou les plastiques, ont une faible conductivité électrique [60].

4.3.21 Mode d'analyse de la conductivité électrique

L'échantillon à tester, sous forme cylindrique, a été coupé en petits morceaux afin de faciliter son traitement comme le montre la figure 4.9. Ces morceaux ont ensuite été placés dans un moule en forme de disque. Le moule a été soumis à une machine de compression à haute température pendant quelques minutes. À la fin de ce processus, des disques ont été obtenus, prêts à être utilisés pour les tests de conductivité électrique. Ces disques offrent une surface uniforme et adéquate pour assurer des mesures précises. Ainsi des disques de carbone ont été ajoutés à l'échantillon afin d'assurer un bon contact électrique

avec les électrodes et d'améliorer la précision des mesures. Ces disques permettent de garantir une meilleure homogénéité du courant à travers l'échantillon et réduisent les pertes liées aux contacts électriques.

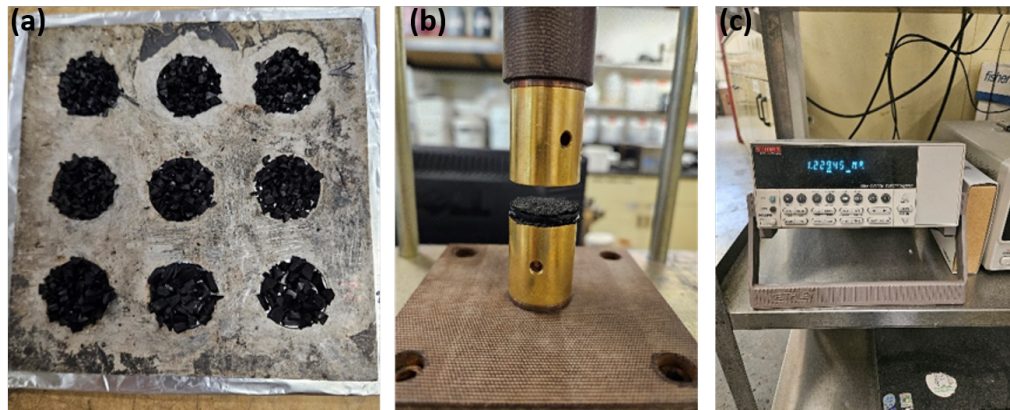


Figure 4.9 Mode d'analyse de la conductivité électrique; (a) disques de caoutchouc préparés à partir des échantillons industriels, (b) disposition des disques de caoutchouc entre les feuilles de carbone dans le support de mesure, (c) écran d'affichage des résultats de la résistance.

Des électrodes sont fixées aux extrémités de l'échantillon pour permettre l'application d'une tension et la mesure du courant. Les électrodes doivent être en contact direct avec l'échantillon pour garantir une mesure précise. Une tension est appliquée à l'échantillon à l'aide d'une source de courant ou de tension. Le courant résultant est mesuré, et la résistance du matériau est calculée et affichée sur l'écran. Afin de calculer la conductivité électrique on calcule d'abord la résistivité comme suit.

$$\rho = \frac{\pi \cdot \Omega \cdot 1,27^2}{e} \quad (4.8)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.9)$$

Avec : Π : constante pi ($\approx 3,1416$); Ω : résistance mesurée (en ohms); σ : conductivité; 1,27 mm : rayon du disque et e : épaisseur du disque (en mm).

4.3.22 Méthodologie du plan d'expérience

Dans cette étude sur le vieillissement des élastomères, un plan expérimental de Taguchi à trois facteurs et trois niveaux a été choisi, en raison de son efficacité à réduire le nombre d'essais nécessaires. Cette méthode se révèle particulièrement avantageuse pour les tests longs et coûteux, typiques des processus de vieillissement des matériaux. Le plan de Taguchi a permis de couvrir un large intervalle de variations des facteurs avec moins d'expériences, optimisant ainsi les ressources tout en permettant une exploration approfondie des interactions importantes entre les variables. Les niveaux des facteurs ont été conçus en suivant les résultats de tests préliminaires et en respectant rigoureusement la norme de test de compression pour le caoutchouc, garantissant ainsi la validité et la reproductibilité des résultats obtenus.

Variables indépendantes:

- Température : Cette variable est essentielle pour examiner comment différentes températures affectent le processus de vieillissement et les propriétés physiques des élastomères. Les températures sélectionnées pour l'étude, variant entre 30°C et 90°C (avec un pas de 30°C), ont été choisies pour couvrir un large intervalle. Ceci permet de comprendre l'influence de l'augmentation de la température sur les variables dépendantes.
- Durée: La durée ou le temps de vieillissement est une variable critique pour observer

comment le temps affecte la dégradation et les changements dans les propriétés des élastomères. Cette variable permet d'évaluer la durabilité et la stabilité des matériaux sur le long terme. En raison de contraintes de temps, nous avons choisi d'adopter un intervalle de temps accéléré pour nos expériences. Les niveaux de durée ont été définis à 10 jours pour le niveau bas et à 30 jours pour le niveau haut, avec un pas de 10 jours pour les trois niveaux. Cette approche permet d'accélérer les tests tout en couvrant suffisamment de variations pour évaluer l'impact du vieillissement.

-Taux de compression: Le taux de compression est choisi de 10%, 20% et 30%, pour évaluer l'influence de différentes contraintes mécaniques sur les élastomères. Il est crucial pour comprendre comment les matériaux réagissent sous pression, ce qui est le cas des échantillons élastomériques utilisés dans cette étude. Cette variable est particulièrement pertinente pour les applications où les élastomères sont soumis à des charges continues ou répétitives, simulant ainsi les conditions réelles d'utilisation.

Variable dépendante

La déformation permanente, mesurée par le "compression set", est la variable dépendante principale de cette étude. La CS% quantifie la capacité d'un élastomère à retrouver sa forme originale après avoir été soumis à une force de compression spécifique pendant une période définie. Cette mesure est essentielle pour évaluer la durabilité et la résilience des élastomères face aux contraintes mécaniques, reflétant ainsi leur aptitude à maintenir leurs propriétés physiques sous charge continue ou répétitive. Cette variable est directement liée à l'efficacité fonctionnelle des matériaux dans des applications pratiques, où la prévention de la déformation permanente est cruciale.

Variables fixes

-Ozone: L'exposition à l'ozone est une considération critique pour les tests sur les élastomères, car l'ozone peut causer des craquelures et une dégradation rapide des matériaux polymères. Dans notre projet, le niveau d'ozone est généralement maintenu constant dans l'environnement de test pour assurer que les effets de vieillissement et de dégradation observés soient exclusivement dus aux conditions expérimentales prévues, sans interférence externe. Toutefois, un aspect spécifique de notre étude, dirigé par mon collègue, se concentre sur l'effet de la variation d'ozone sur la dégradation de l'élastomère. Cette partie du travail explore comment différentes concentrations d'ozone influencent directement les propriétés et la longévité des élastomères, ce qui est essentiel pour comprendre la résistance des matériaux dans des environnements riches en ozone.

- Humidité: Dans le cadre de cette étude, l'humidité a été choisie comme une variable fixe, étant donné que son influence sur les élastomères est généralement minime. Cette décision est étayée par le fait que les propriétés des élastomères ne sont pas significativement altérées par des variations modérées d'humidité. De plus, à des températures élevées, telles que celles utilisées dans nos tests, l'effet de l'humidité sur les élastomères diminue encore plus. La capacité de l'air chaud à contenir une plus grande quantité de vapeur d'eau réduit l'humidité relative, minimisant ainsi son impact potentiel sur le comportement des élastomères. En conséquence, fixer l'humidité comme une variable constante nous permet de concentrer notre analyse sur les effets plus prononcés des autres variables expérimentales sans être influencés par des fluctuations d'humidité.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, tous les élastomères fournis par HQ ont été définis. Les analyses thermiques, mécaniques et les modèles mathématiques qui permettront de caractériser

les échantillons ont également été présentés. Dans le dernier chapitre, les résultats des différents essais et analyses seront présentés et discutés.

Chapitre 5 - Résultats et discussion

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux sont présentés et organisés en trois grandes parties :

- caractérisation thermique et cinétique des trois échantillons industriels ;
- caractérisation physique, chimique et microscopique
- la réalisation de vieillissements combinés (thermiques et mécaniques) sur les matériaux, accompagnée de l'utilisation de méthodes empiriques pour estimer leur durée de vie en service ;
- l'intégration d'un plan d'expériences fractionnaire de type Taguchi afin d'établir un modèle de régression.

5.2 Partie 1: Caractérisation thermique et cinétique

5.2.1 *Évolution de la transition thermique*

La comparaison des courbes DSC pour les échantillons OUS, LSS et OAS est présentée dans la figure 5.1 révèle des petites variations dans les propriétés thermiques. L'échantillon OUS démontre une stabilité thermique avec un pic initial net, suivi d'une stabilisation rapide, indiquant une transition vitreuse bien définie et la préservation des propriétés structurales initiales sans signes évidentes de dégradation ou de réticulation excessive [61].

En se concentrant uniquement sur la zone où la T_g est normalement observée, on peut remarquer que les différences entre les échantillons sont minimales. Cette similarité indique que, malgré les variations potentielles dans la composition ou le traitement des échantillons, leurs comportements en termes de transition vitreuse restent relativement

constants. Cette constance peut suggérer que les modifications apportées aux échantillons n'altèrent pas significativement les propriétés thermiques mesurées à la T_g , affirmant ainsi une certaine uniformité dans la réponse thermique des matériaux testés dans cette gamme de température spécifique. [62].

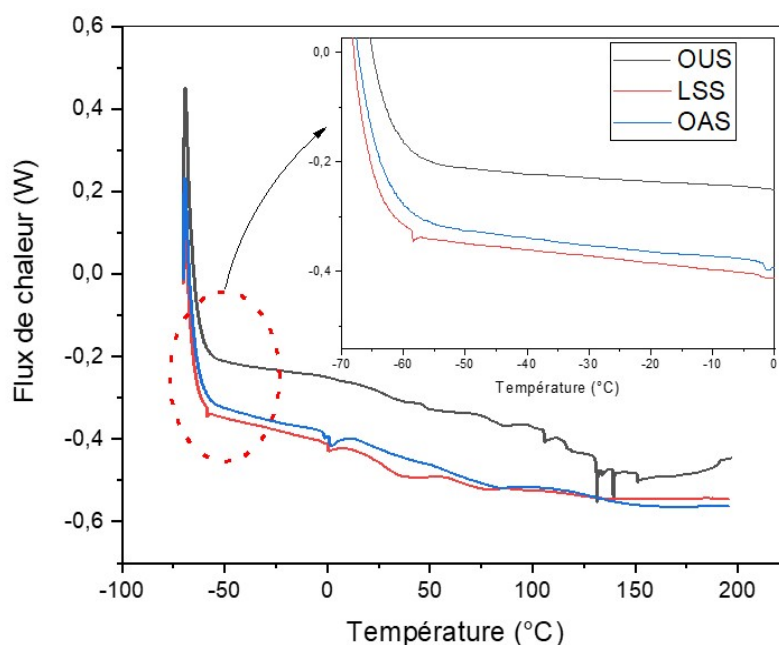


Figure 5.1 Évolution de la transition thermique pour OUS, LSS et OAS entre -70°C jusqu'à 200°C

Ces résultats soulignent que les propriétés mécaniques et la résistance à la dégradation thermique des élastomères peuvent être significativement affectées par les conditions environnementales et le temps. Pour les applications nécessitant une durabilité et une fiabilité élevées, une compréhension de l'impact du vieillissement et du stockage sur la T_g et d'autres propriétés thermiques est essentielle pour optimiser la formulation des matériaux et leurs conditions d'utilisation.

5.2.2 Évolution de la décomposition thermique en fonction de la perte de poids par analyse TGA

Les résultats obtenus au cours des analyses TGA sont présentés et analysés dans cette section, en mettant en évidence les principales observations et tendances issues des données recueillies. La TGA est réalisée comme présenté dans la section 4.3.1.

Les courbes TGA et DTGA des trois échantillons (original, stocké pendant 25 ans et vieilli pendant 25 ans) sont présentés dans les figures 5,2 et 5,3 respectivement. Les trois échantillons montrent des comportements similaires en termes de température de décomposition.

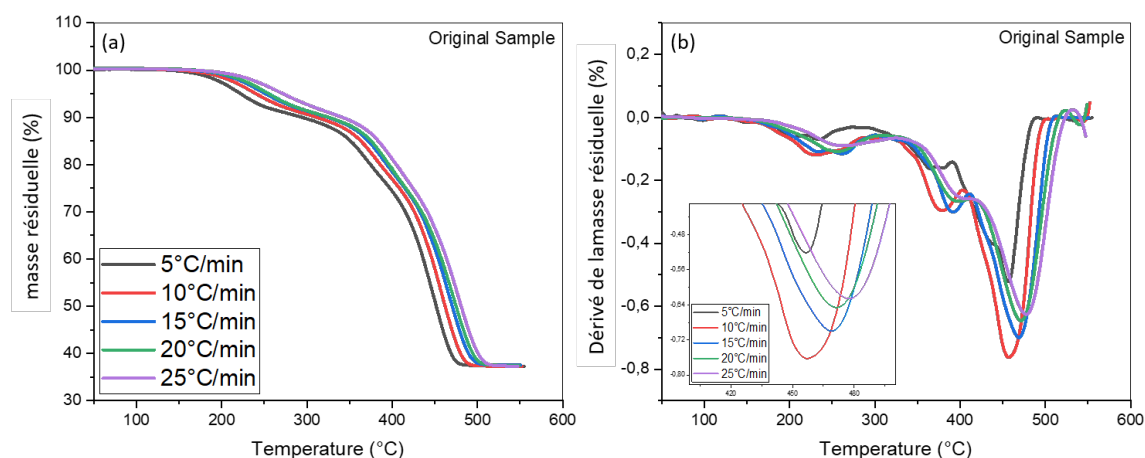


Figure 5.2 Courbe TGA et DTGA de l'échantillon original

En effet, la température de début de dégradation (onset) et la température maximale (pic de décomposition) n'ont pas significativement changé entre les différents échantillons, indiquant que le processus de vieillissement n'a pas modifié de manière notable les températures critiques de décomposition. Dans les courbes DTGA de l'échantillon original, on peut observer trois zones de décomposition distinctes : La première zone se

situe autour de 150°C à 250°C et représente une perte de 16 % du poids, pouvant inclure de l'acide stéarique, des plastifiants, des huiles, certains antioxydants, etc.

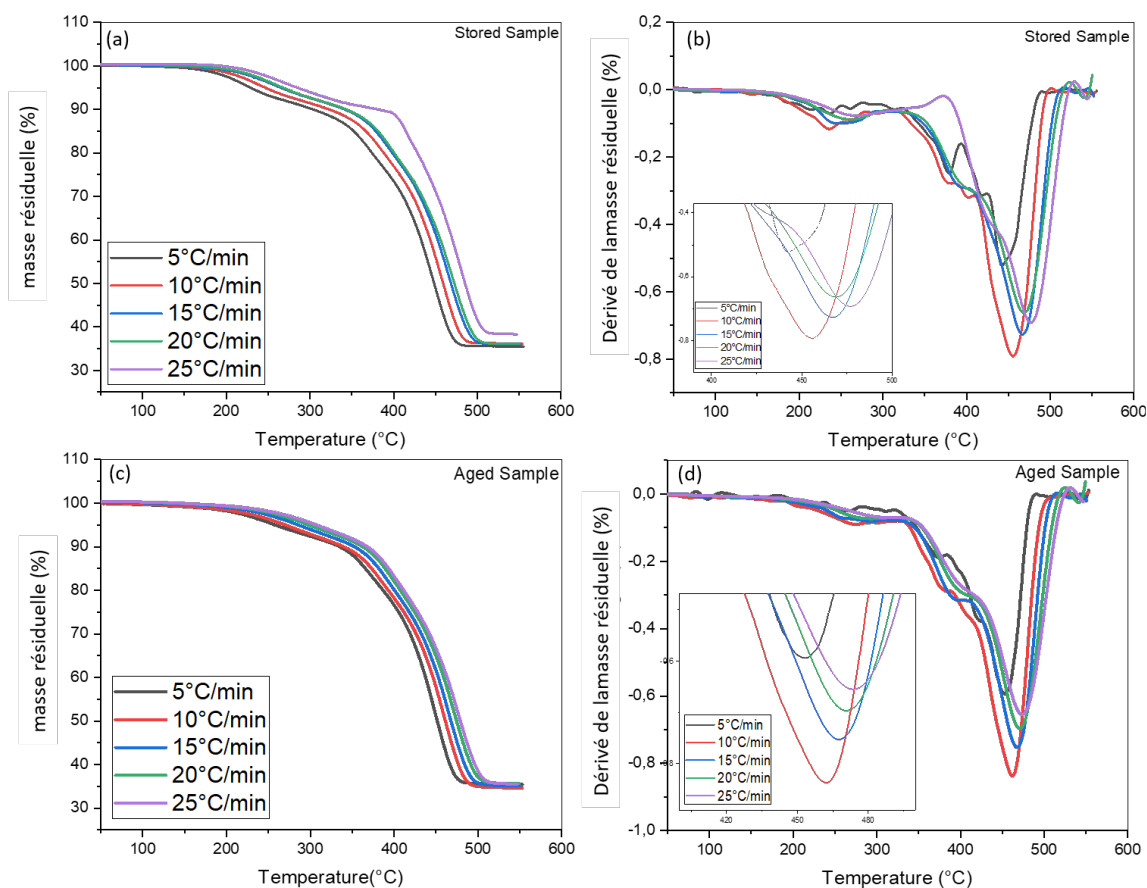


Figure 5.3 Courbe TGA et DTGA de l'échantillon stocké (a et b) et vieilli (c et d)

La perte de poids dans cette zone est due à l'évaporation et à la décomposition de ces composés volatils. La deuxième zone de décomposition représente la première étape de la décomposition thermique du SBR lui-même. Les unités de butadiène de la chaîne polymère sont thermiquement moins stables en raison de la faible stabilité de la structure aliphatique par rapport à la structure aromatique du styrène, et se dégradent donc à des températures plus basses. La structure du polymère commence à se dégrader à 360°C, ce qui entraîne une perte de poids importante. La troisième zone de dégradation commence

à 425°C. Cette zone correspond à la dégradation finale de la structure du polymère et à la décomposition des additifs ou charges restants. Cependant, on observe une diminution des zones de dégradation, particulièrement visible sur les courbes DTGA. Cela suggère que le vieillissement, notamment pour l'échantillon vieilli pendant 25 ans, a réduit la masse ou la quantité de matière dégradable. Cette diminution peut être expliquée par une dégradation progressive des chaînes polymériques au fil du temps ou par l'évaporation de composants volatils dans les échantillons stockés, ce qui conduit à une moindre quantité de matériau susceptible de se décomposer lors du test de TGA. Ces résultats indiquent que, bien que les températures de dégradation restent stables, le vieillissement affecte la structure interne des échantillons, réduisant leur quantité de matière dégradable [62, 63].

5.2.3 Détermination de l'énergie d'activation

La décomposition du SBR se produit en trois étapes distinctes, qui peuvent être mieux comprises en calculant le E_a . Les graphiques fournis dans les figures 5.4, 5.5 et 5.6 montrent l'application des méthodes FWO, KAS et Friedman pour l'échantillon original et stocké. Les taux de conversion (α) ont été calculés selon l'équation 4.1. Les graphiques montrent l'évolution des taux de conversion (α) allant de 5% à 95%, utilisés pour rassembler les données complètes nécessaires au calcul de l' E_a . Nous pouvons observer différents comportements cinétiques à travers l'échantillon. Cette approche permet d'une analyse détaillée des taux de réaction en fonction de la température, facilitant ainsi une détermination plus précise et complète de l' E_a pour chaque étape de conversion.

La plage de conversion inférieure (5 à 50 %) englobe principalement les étapes initiales de la dégradation, au cours desquelles les additifs volatils et les composants moins stables se décomposent, ce qui nécessite un E_a plus faible. La plage de conversion supérieure (55 à 95 %) se concentre sur les étapes ultérieures, impliquant la décomposition des chaînes

polymères primaires et des composants plus stables, qui nécessitent un E_a plus élevé.

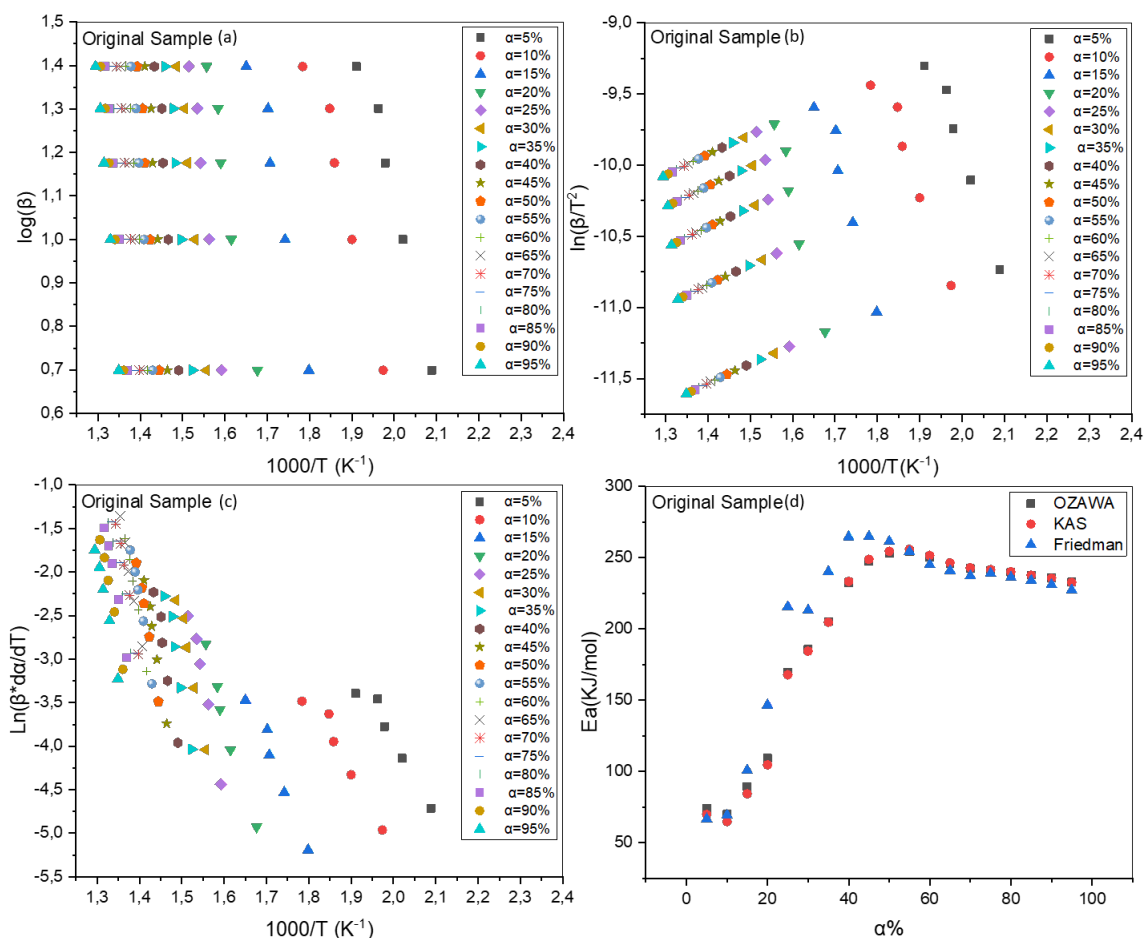


Figure 5.4 Paramètres cinétiques de l'échantillon original par les modèles d'isoconversion : (a) modèle OFW ; (b) modèle KAS ; (c) modèle de Friedman. (d) Dépendance de l' E_a par rapport au taux de conversion.

Dans les graphiques (a et b) présentés, les méthodes FWO et KAS donnent des résultats étroitement alignés, comme le montrent les tendances bien organisées et parallèles dans leurs traces respectives. Ce parallélisme suggère que les deux méthodes sont cohérentes dans leur estimation de E_a pour différents taux de conversion, fournissant une mesure fiable des paramètres cinétiques dans les mêmes conditions expérimentales.

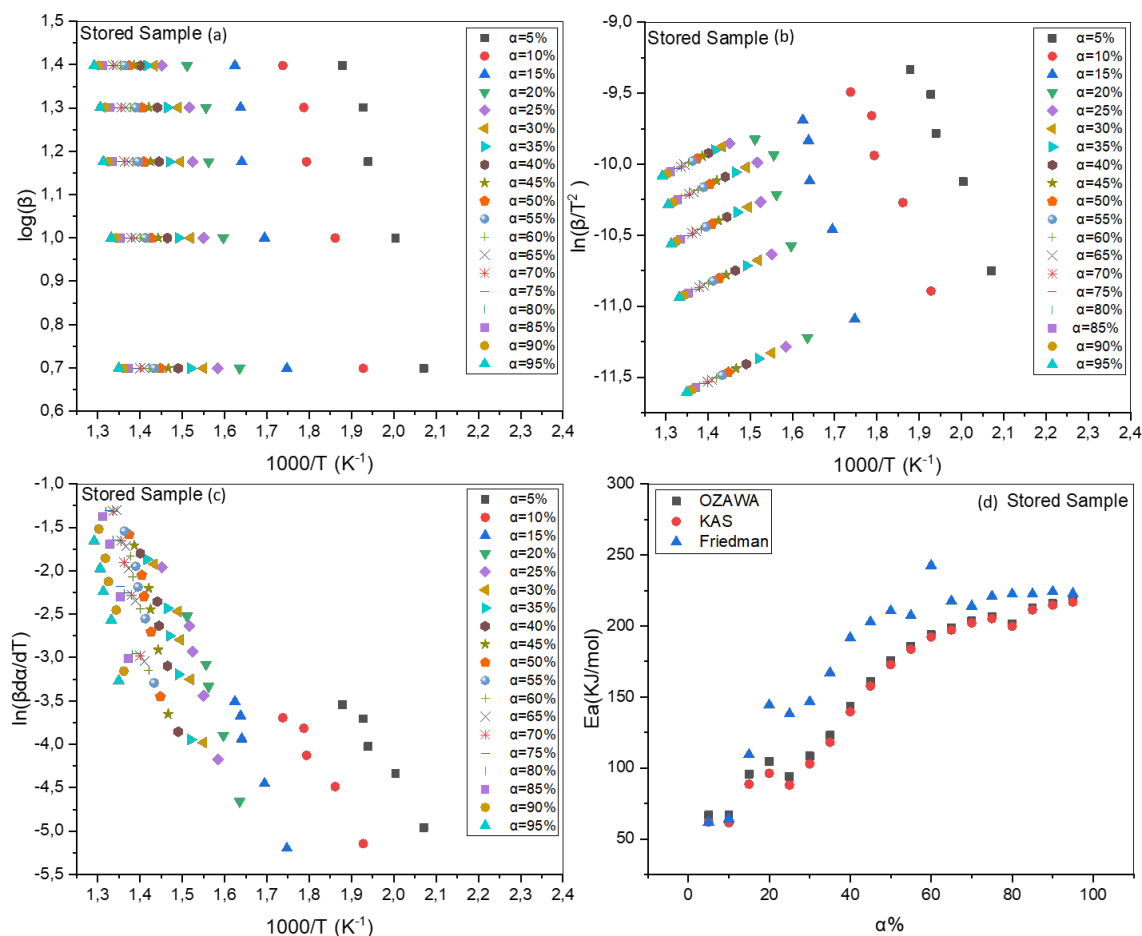


Figure 5.5 Paramètres cinétiques de l'échantillon Stocké par les modèles d'isoconversion : (a) modèle OFW ; (b) modèle KAS ; (c) modèle de Friedman. (d) Dépendance de l' E_a par rapport au taux de conversion.

Dans l'analyse de Friedman (graphe c) , malgré les tendances de chevauchement observées, un parallélisme sous-jacent subsiste.

Cette subtilité est cruciale car elle met en évidence la nature distinctive de la méthode de Friedman, qui est fondamentalement une méthode différentielle. Contrairement aux méthodes FWO et KAS, qui sont des méthodes intégrales, la méthode de Friedman calcule directement la dérivée du taux de conversion par rapport à la température. Cette approche

permet une analyse plus immédiate de la vitesse de réaction à chaque point de température spécifique, offrant ainsi une vision dynamique des processus cinétiques.

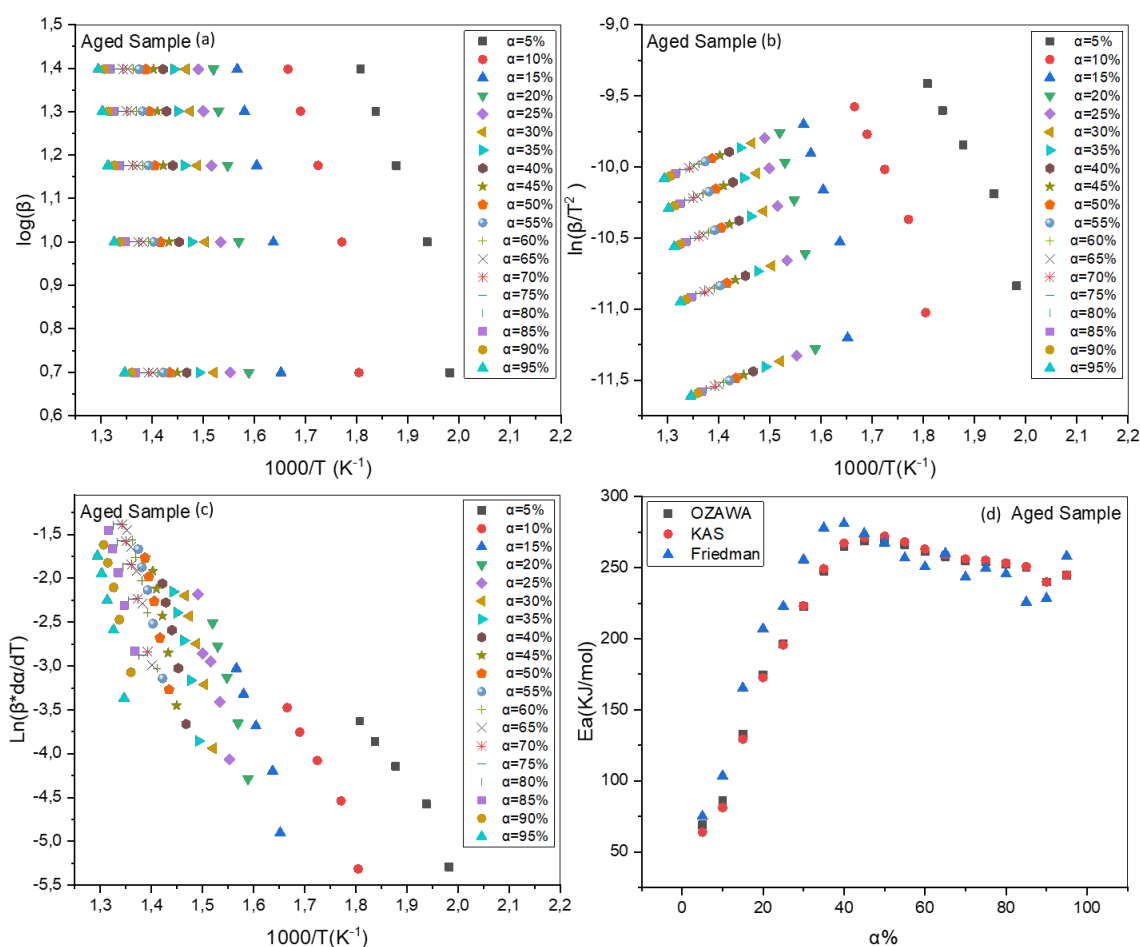


Figure 5.6 Paramètres cinétiques de l'échantillon vieilli par les modèles d'isoconversion : (a) modèle OFW ; (b) modèle KAS ; (c) modèle de Friedman. (d) Dépendance de l' E_a par rapport au taux de conversion.

Cependant, en raison de sa dépendance à la forme différentielle des données de taux, elle peut être plus sensible au bruit dans les données expérimentales, ce qui pourrait expliquer la moindre séparation entre les taux de conversion.

Les figures (d) pour les trois échantillons comparent l'évolution de E_a avec le taux de conversion. Les deux échantillons montrent une augmentation brutale de E_a pour les taux de conversion inférieurs à 50 %. Cela indique une barrière énergétique significative à surmonter lors des premières étapes de la dégradation en raison de la dépendance de E_a au degré de conversion. Cependant, dans les trois méthodes et pour les deux échantillons, il est observé qu'au-delà d'un certain point (probablement autour de $\alpha \geq 50\%$), les valeurs de E_a commencent à se stabiliser ou à montrer moins de variance avec l'augmentation du taux de conversion. Ce plateau suggère qu'à des taux de conversion élevés, E_a devient largement indépendant de α , impliquant un mécanisme de réaction dominant ou une barrière énergétique unique régissant le processus de décomposition à ces stades [64–66].

Pendant le stockage, plusieurs facteurs peuvent influencer la cinétique de dégradation des matériaux, tels que la réduction de E_a observée dans les échantillons stockés, diminuant de 22 % par rapport aux échantillons originaux. Un facteur clé est la possibilité de réactions oxydatives se produisant pendant la période de stockage. L'exposition à l'air peut entraîner une oxydation, surtout lorsque les conditions de stockage ne sont pas strictement anaérobies. Ce processus d'oxydation peut altérer la structure chimique du matériau, le rendant plus susceptible à la dégradation. De plus, l'évaporation des additifs de faible poids moléculaire, tels que les cires et les plastifiants, pendant le stockage peut également affecter significativement les propriétés du matériau. La perte de ces additifs peut entraîner un matériau plus rigide et plus cassant, qui pourrait se dégrader plus facilement sous stress thermique, réduisant ainsi le E_a nécessaire à ces processus. La méthode de Friedman a systématiquement montré un E_a plus élevé, comme le montre la figure 5, pour les deux échantillons, ce qui suggère qu'elle est plus sensible. Les résultats de l'ANOVA présentés dans l'Annexe 2 révèlent une différence entre les moyennes. Afin de déterminer laquelle est significativement différente, nous avons effectué les

tests de Student (t-test) et de Tukey-Kramer. Il s'est avéré que l'énergie d'activation de l'échantillon stocké présente une différence significative.

5.2.4 Détermination des paramètres thermodynamiques

Après avoir calculé le E_a , un paramètre clé pour l'étude de la stabilité thermique des élastomères, nous effectuons une analyse thermodynamique.

Le E_a dérivé des méthodes KAS, Friedman et FWO est essentiel pour comprendre la cinétique de dégradation et prédire le comportement du matériau sous contrainte thermique. En utilisant ces valeurs E_a , nous pouvons déterminer le facteur pré-exponentiel (A) et d'autres paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'enthalpie illustré dans la figure 5.7 (ΔH), qui représente le contenu thermique total d'un système et est cruciale pour déterminer la quantité d'énergie absorbée ou libérée au cours des processus thermiques. L'énergie libre de Gibbs représenté dans la figure 5.8 (ΔG) qui indique la spontanéité d'une réaction, et l'entropie (ΔS) montré dans la figure 5.9 mesure le degré de désordre ou d'aléatoire dans le système. Ces calculs nous permettent d'effectuer une analyse complète des mécanismes de dégradation thermique des élastomères [65, 67].

En commençant par le premier terme thermodynamique, (ΔH), qui est directement lié à E_a , nous pouvons explorer comment cette relation influence le comportement du matériau pendant les processus de dégradation. Le changement d'enthalpie reflète l'énergie impliquée dans la rupture et la formation des liaisons chimiques au cours d'une réaction.

En général, un E_a élevé indique qu'il faut plus d'enthalpie pour initier une réaction, ce qui rend le processus moins spontané à basse température.

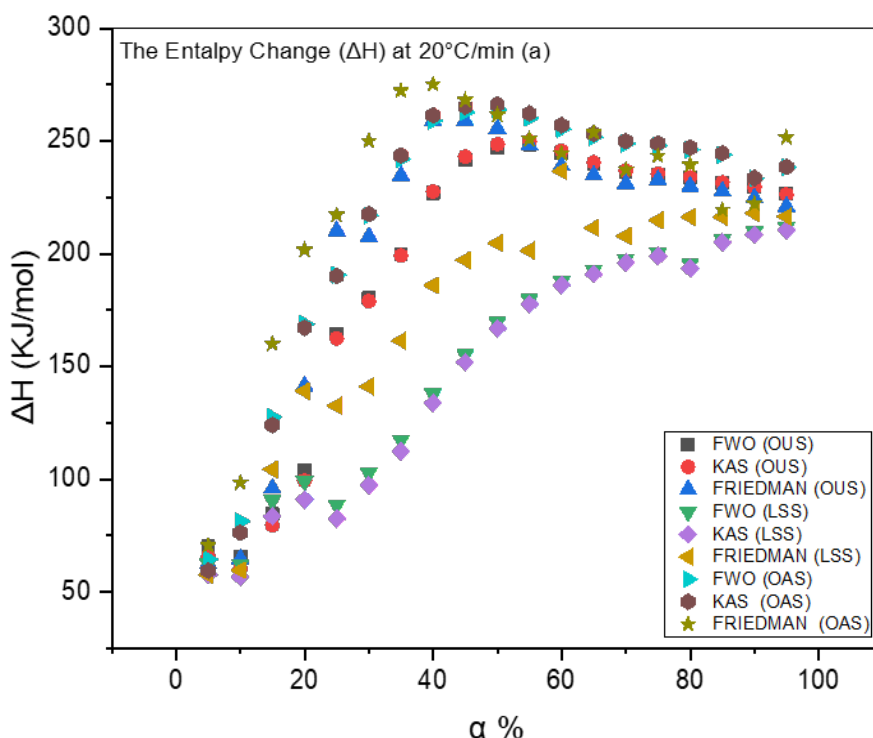


Figure 5.7 Changement d'enthalpie pour OUS, OAS et LSS en fonction du taux de conversion à 20°C/min

Pour les échantillons stockés, le ΔH moyen pour les trois méthodes est d'environ 158 kJ/mol avec une différence négative de 40 kJ/mol par rapport à l'échantillon d'origine, ce qui suggère une barrière énergétique réduite pour la dégradation.

Cela signifie que les changements au sein du matériau, peut-être par l'oxydation, la perte d'additifs volatils ou une dégradation mineure, réduisent l'énergie nécessaire pour initier d'autres changements chimiques au cours du stockage .

ΔG diminue pour les deux échantillons avec un α plus élevé, ce qui indique une plus grande spontanéité des réactions de décomposition au fur et à mesure qu'elles progressent. Les échantillons stockés augmentent en ΔG par rapport aux échantillons originaux. Cela indique que le matériau est devenu moins stable sur le plan thermodynamique pendant le

stockage.

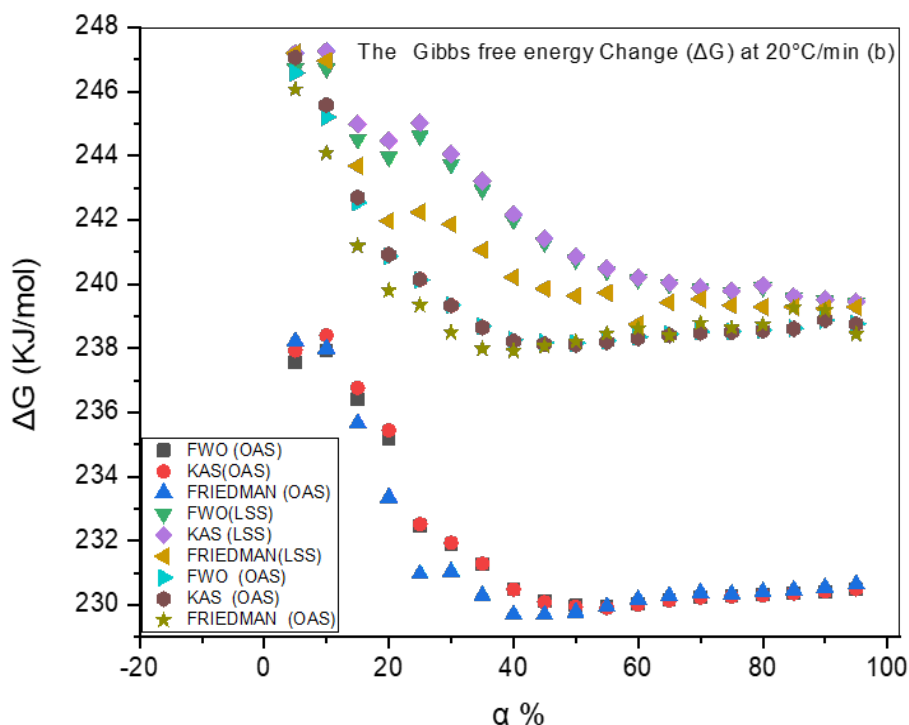


Figure 5.8 Changement de Gibbs pour OUS, OAS et LSS en fonction du taux de conversion à 20°C/min

L'augmentation de ΔG peut être due à la perte de composants volatils, à une légère oxydation ou à d'autres processus de vieillissement qui réduisent la réactivité du matériau et le rendent plus susceptible de se dégrader spontanément. Dans le comportement du changement d'entropie (ΔS), la diminution initiale indique que le système devient plus ordonné lorsque la décomposition commence, probablement en raison de la formation de produits intermédiaires ou de la réorganisation des structures moléculaires. Au fur et à mesure que la conversion progresse, l'augmentation de ΔS reflète un plus grand désordre, car davantage de liaisons se brisent et des produits de décomposition se forment. Le pic d'entropie représente le point où le système atteint son désordre maximal, suivi d'une légère diminution de l'entropie lorsque la réaction se stabilise à des taux de conversion

plus élevés [68].

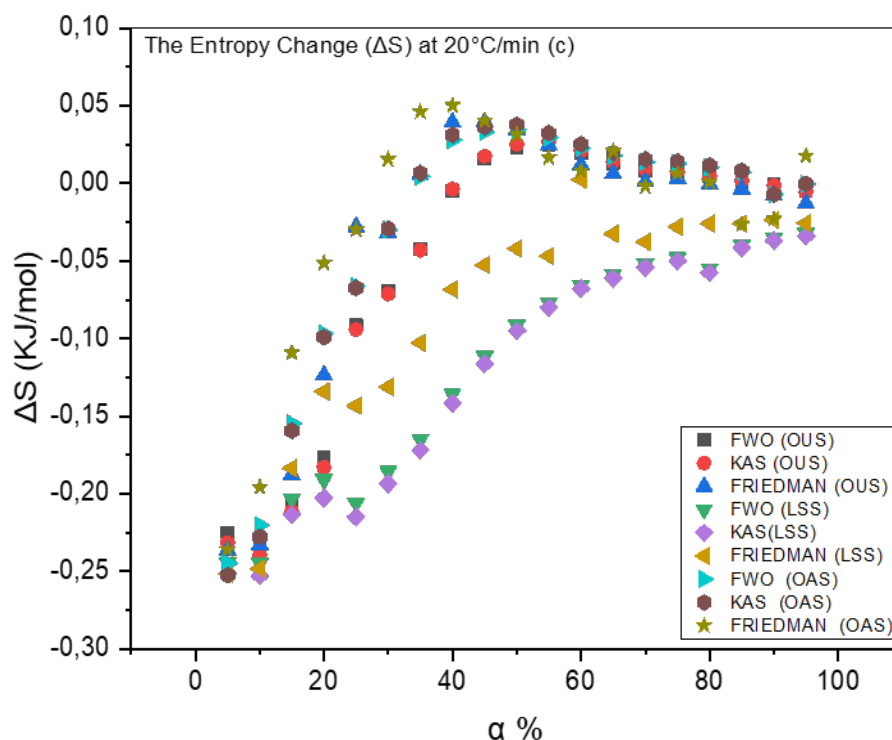


Figure 5.9 Changement d'entropie pour OUS, OAS et LSS en fonction du taux de conversion à 20°C/min

5.2.5 Estimation de la durée de vie de dégradation

L'énergie d'activation du SBR a été calculée à l'aide de modèles isoconversionnels basés sur les données de l'analyse TGA. L'énergie d'activation déterminée à un taux de conversion de 50 % a été appliquée dans l'Équation 5.1 pour estimer la durée de vie de la dégradation thermique du SBR à des températures allant de 23°C à 200°C. L'équation de l'endurance thermique, telle que décrite dans la norme ASTM E1877 (équation de Toop), est dérivée de la cinétique d'Arrhenius et de l'analyse thermogravimétrique [69]. L'équation 5.1 est spécifique aux normes ASTM. Où β est le taux de chauffage, R est la constante des gaz, et E_a est l'énergie d'activation calculée pour le degré de décomposition obtenu à partir des modèles isoconversionnels considérés comme l'échec du matériau, qui,

dans ce cas, est de 50 %. T_f est la température de service choisie pour calculer la durée de vie, et "a" est une fonction donnée par les valeurs E_a/RT_c (où T_c est la température au pourcentage de décomposition considéré comme échec, soit 50 %), selon les tables de constantes d'intégration numérique fournies dans la norme. Enfin, t_f représente le temps estimé avant la défaillance du matériau, c'est-à-dire sa durée de service [70].

$$\log t_f = \frac{E}{2.303RT_f} + \log \left(\frac{E}{R\beta} \right) - a \quad (5.1)$$

La figure 5.10 montre que la durée de vie diminue significativement avec l'augmentation de la température, indiquant que la variation de la durée de vie du SBR dépend fortement de la température choisie.

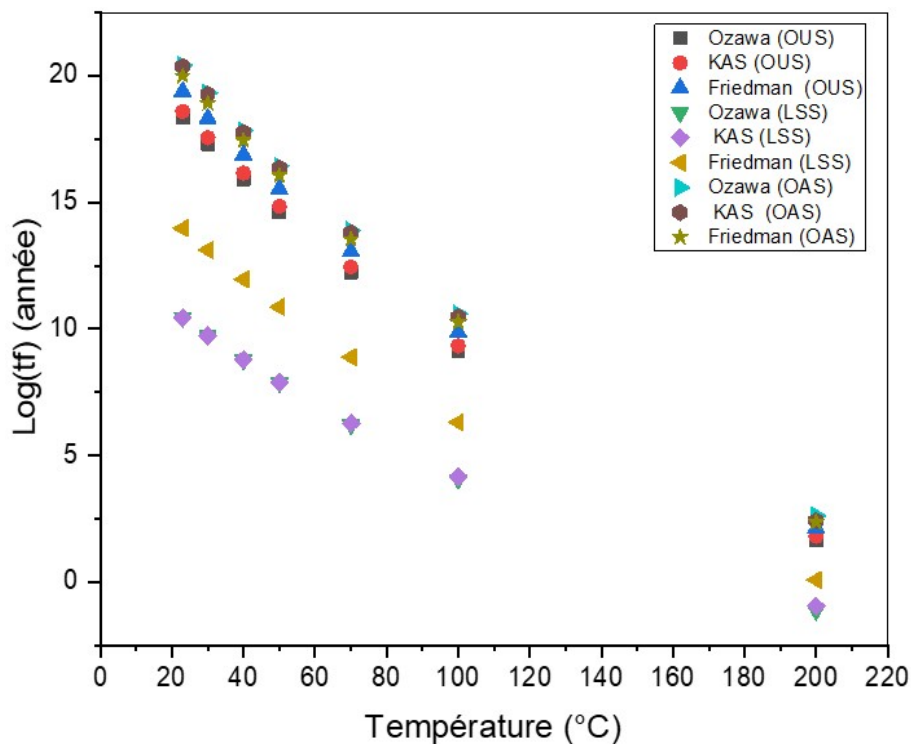


Figure 5.10 Estimation de la durée de vie thermique des échantillons originaux, stockés et vieillis obtenue pour différentes températures de fonctionnement à 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et pour un taux de conversion (α) de 50 %.

Il est important de noter que ces analyses TGA ont été réalisées en l'absence d'oxygène, sans tenir compte de facteurs externes tels que les conditions environnementales ou les contraintes mécaniques pendant le vieillissement. Par conséquent, la température joue un rôle clé dans la détermination de la durée de vie globale du matériau. Puisque la durée de vie est étroitement liée à l'énergie d'activation, des températures plus élevées tendent à diminuer la durabilité du matériau. Pour les échantillons originaux, la durée de vie maximale estimée à 23°C est extrêmement longue, la méthode de Friedman montrant une valeur d'environ $2,41 \times 10^{19}$ ans, tandis que la durée de vie minimale à 200°C est de 44,51 ans (méthode d'Ozawa). Cela indique que le SBR original conserve une grande stabilité thermique à des températures plus basses mais se dégrade plus rapidement à des températures élevées. Pour les échantillons stockés, la durée de vie maximale à 23°C est plus faible, autour de $2,75 \times 10^{10}$ ans (méthode KAS), et la durée de vie minimale à 200°C est très courte, environ 0,075 ans (méthode d'Ozawa). Cette réduction nette de la durée de vie par rapport à l'échantillon original met en évidence la dégradation survenue pendant le stockage, réduisant considérablement la durabilité du matériau, en particulier à des températures plus élevées. La comparaison entre les échantillons originaux et stockés montre clairement cette différence [71].

5.3 Partie 2: Caractérisation physique, chimique et microscopique

5.3.1 Densité de réticulation

Les résultats des tests de densité de réticulation sur les élastomères neufs, stockés et vieillis sont représentés visuellement et analysés statistiquement dans les images de la figure 5.11. À partir des résultats obtenus, il est possible d'observer des variations significatives dans la capacité de gonflement entre les différents états des échantillons, ce qui reflète des changements dans la structure de réticulation au fil du temps et des



Figure 5.11 Échantillons avant et après les tests de gonflements.

conditions de stockage. Les échantillons originaux ont montré un taux de gonflement supérieure, indiquant une intégrité structurale plus élevée comparée aux échantillons stockés et surtout aux échantillons vieillis qui présentent des signes de dégradation, comme en témoignent les fissures et la réduction de la taille due à une perte de capacité de rétention. Ces observations suggèrent que le vieillissement et les conditions de stockage peuvent considérablement affecter les propriétés physiques des matériaux élastomères, soulignant l'importance d'une analyse approfondie de la durabilité et de la fiabilité des matériaux dans des conditions variées [72]. Le graphique présenté dans la figure 5.12 illustre les résultats obtenus après les calculs de densité de réticulation pour les échantillons élastomères testés. Ce graphique, bien que minimaliste, montre que l'échantillon vieilli est différent des deux autres. Une analyse statistique a été rigoureusement effectuée pour mettre en évidence les différences observées. Avec un rapport F de 14,59 et une valeur p de 0,0285, les résultats des test tukey et student présenté dans la section annexe indiquent une différence statistiquement significative entre les groupes au seuil de 5 %.

Ce résultat statistique valide l'hypothèse selon laquelle les conditions environnementales pendant 25 ans de service affectent substantiellement les propriétés physiques des élastomères. Cette analyse est cruciale pour comprendre comment la dégradation et le stockage influencent la durabilité et la performance des matériaux dans des applications pratiques [73].

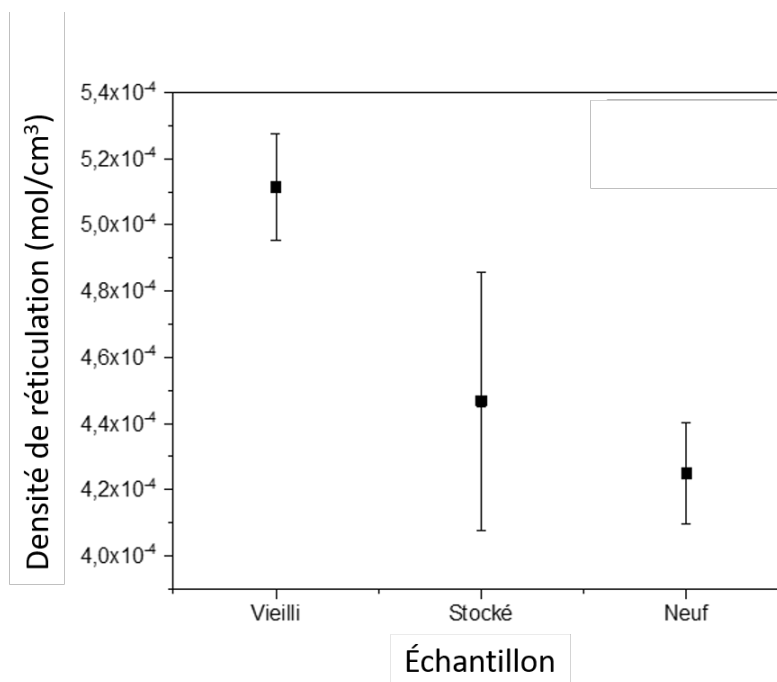


Figure 5.12 Densité de réticulation des trois échantillons d'élastomères

5.3.2 Conductivité électrique

Les résultats obtenus à partir des tests de conductivité électrique sur les échantillons élastomères offrent un aperçu précieux des variations des propriétés électriques en fonction de leur état : original, stocké, et vieilli. La figure 5.13 illustre les résultats du test de conductivité électrique sur des échantillons élastomères dans trois états différents : original, stocké et vieilli. Les données révèlent une augmentation significative de la conductivité électrique à mesure que les élastomères vieillissent, passant de l'échantillon original à l'échantillon vieilli. Cette tendance est indicative des changements physico-chimiques au sein de la matrice du matériau, où le vieillissement pourrait potentiellement augmenter les chemins conducteurs à travers le polymère.

L'augmentation de la conductivité électrique observée dans les échantillons élastomères vieillis peut être attribuée à la perte de plusieurs additifs volatils au cours du

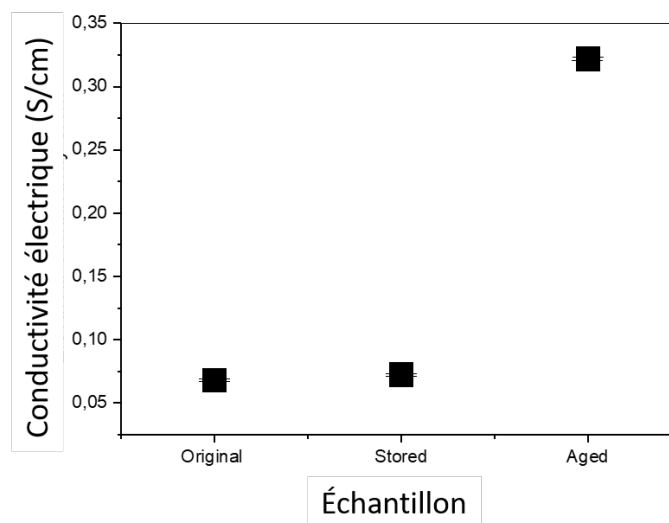


Figure 5.13 Évolution de la conductivité électrique selon l'état de l'échantillon.

processus de vieillissement. Pour confirmer la différence entre les échantillons et mettre en évidence que c'est l'échantillon vieilli qui est différent, j'ai effectué une analyse ANOVA couplée aux tests de Tukey et de Student présenté dans l'annexe 3. Des composants tels que la silice, les agents anti-ozone, les agents oxydants et les agents de réticulation jouent un rôle crucial dans la formation d'un réseau isolant au sein de la matrice du polymère. Lorsque ces additifs s'évaporent ou se dégradent avec le temps, la structure isolante du réseau est compromise [60].

La silice, par exemple, est connue pour ses propriétés de renforcement et d'amélioration de l'isolation électrique dans les composites polymères. Sa disparition réduit l'intégrité structurale et la densité de réticulation, ce qui diminue les barrières physiques qui empêchent le passage du courant électrique. De même, les agents anti-ozone et les agents oxydants contribuent à protéger le polymère contre la dégradation chimique qui pourrait autrement accélérer la formation de chemins conducteurs à travers le matériau [74].

Ainsi, en vieillissant, l'élastomère perd ces composants clés, laissant des chemins plus

libres pour le mouvement des charges électriques, ce qui se traduit par une augmentation de la conductivité électrique. Cette dégradation du réseau isolant souligne l'importance de la stabilité des additifs dans la durée de vie des matériaux isolants utilisés dans des applications électriques [75].

5.3.3 Analyse microscopique

L'analyse des échantillons élastomères par microscopie électronique à balayage (MEB) a fourni des images détaillées présentées dans la figure 5.14 pour la découpe transversale. Les images MEB fournies illustrent une série de grossissements progressifs sur les échantillons élastomères pour évaluer en détail les changements morphologiques à différentes échelles. Ces images, allant de faibles agrandissements à des grossissements plus élevés. Les images MEB des sections transversales des échantillons élastomères, classées en trois catégories distinctes selon l'état du matériau, fournissent une vue détaillée des modifications structurelles internes. Les images A, B, et C illustrent l'échantillon original, révélant une structure homogène avec absence de signes de dégradation, ce qui est typique pour des élastomères neufs. Progressant vers les images D, E, et F, nous observons l'échantillon stocké qui montre des changements modérés tels que des microfissures et des zones de porosité marquée, signe d'une dégradation chimique ou physique plus avancée, due à l'oxydation ou la diffusion de composés, indiquant l'impact des conditions de stockage sur le matériau. Enfin, les images G, H, et I dépeignent l'échantillon vieilli, où des dommages plus sévères sont visibles, y compris des fissures prononcées et une perte notable d'intégrité structurale, soulignant les effets dévastateurs du vieillissement prolongé. Cet ensemble d'images permet une comparaison approfondie entre les états, mettant en évidence la progression de la détérioration matérielle en fonction du temps et des influences environnementales, et offrant une perspective précieuse sur la durabilité et

la performance des élastomères dans diverses conditions d'utilisation [55, 76].

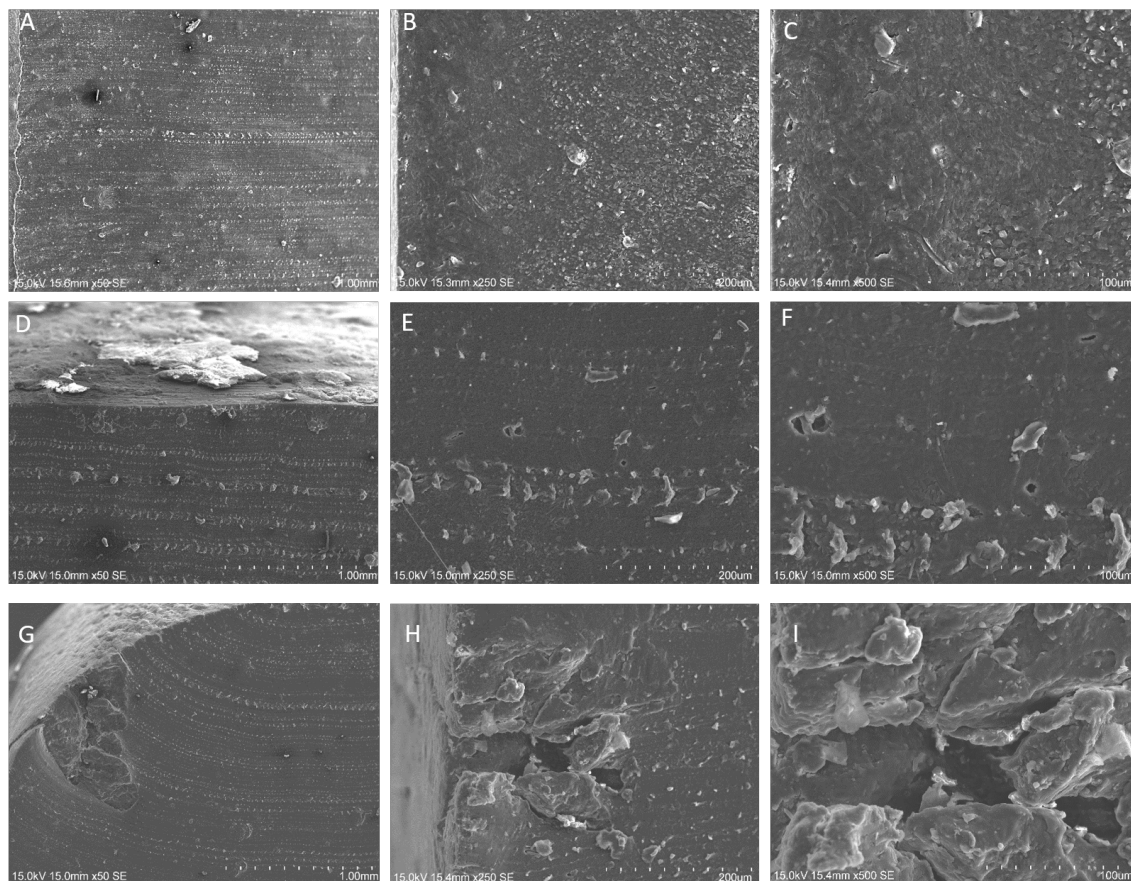


Figure 5.14 Découpe transversale des échantillons A-B-C: original; D-E-F stocké et G-H-I vieilli.

Des analyses supplémentaires ont été réalisées sur la surface de l'échantillon vieilli, et sont présentées dans la figure 5.15, utilisant la microscopie optique. Ces observations microscopiques révèlent une altération avancée de la surface, avec des indices visuels tels que des fissures profondes et une décomposition généralisée du matériau [77].



Figure 5.15 Microscopie optique de la surface de l'échantillon vieilli.

5.4 Partie 3: Vieillissement combiné.

5.4.1 Déformation permanente.

Dans cette partie de l'étude, l'attention se concentre exclusivement sur l'estimation de la durée de vie des élastomères. En utilisant des méthodes empiriques et la superposition temps-température, on quantifie les effets du vieillissement sur ces matériaux. Cette approche permet d'extrapoler les performances futures des élastomères et de prédire leur comportement sous des conditions d'utilisation prolongées [78]. Pour évaluer l'impact du vieillissement thermique et mécanique sur les propriétés des élastomères, une série d'essais rigoureux a été menée sur des cylindres industriels. Ces tests ont permis d'observer les effets cumulatifs de l'exposition à des températures élevées et des forces de compression constante, simulant ainsi les conditions réelles d'utilisation et d'usure [79]. Les échantillons ont été comprimés à 20% selon la figure 5.16 de leur hauteur initiale, conformément à la norme qui établit une relation entre la dureté en Shore A de l'élastomère et le taux de compression à appliquer. Cette norme spécifie les conditions de test idéales pour assurer la cohérence et la reproductibilité des mesures de propriétés mécaniques des matériaux élastomères [80].



Figure 5.16 Évolution de la déformation permanente en augmentant le taux de compression

Les échantillons dans la machine à compression montré dans la figure 5.17 ont été placés dans un four aux différentes températures de 50°C , 60°C , 80°C , et 90°C , chacun pour une période de 30 jours.

La valeur du compression set est calculée selon l'équation présentée dans la figure 4.7 , montre l'évolution de la déformation permanente en fonction de la durée d'exposition [81]. On observe une augmentation graduelle du CS% avec l'augmentation de la température, indiquant une détérioration plus rapide sous des conditions thermiques plus sévères dans la figure 5.18. Les échantillons vieillis montrent une tendance similaire, mais avec des niveaux généralement plus élevés de CS% à chaque température comparée aux échantillons simplement stockés ou à ceux non vieillis, ce qui suggère une sensibilité accrue due au pré-vieillissement du matériau [81].

En effet, les échantillons vieillis reçus avaient déjà été soumis à une compression préalable durant leur utilisation. Pour évaluer cet effet, une approche systématique a été adoptée. Une série de dix échantillons neufs a d'abord été utilisée pour déterminer une hauteur initiale moyenne servant de référence à 22,8 mm. En supposant que la hauteur des échantillons vieillis correspondait à leur hauteur finale, avec une compression maximale

réelle de 16% sur 25 ans, la déformation permanente sur cette période a été calculée.

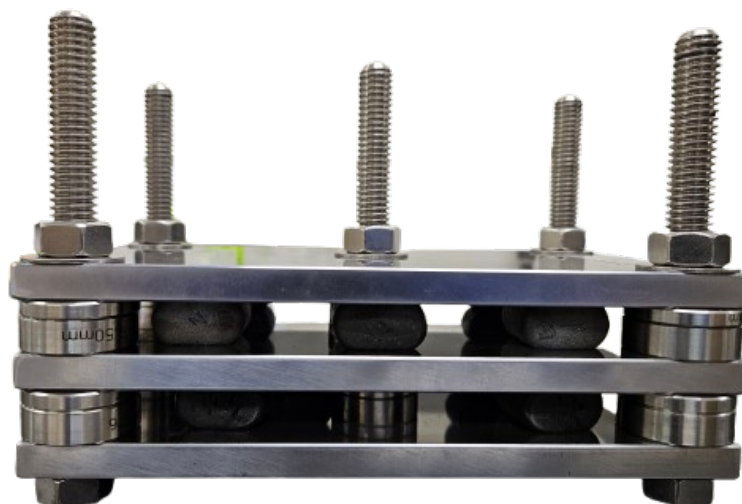


Figure 5.17 Machine de compression à deux étages pour les élastomères

Ces échantillons ont ensuite été soumis à des tests de compression supplémentaires pendant 30 jours afin d'évaluer leur résistance résiduelle et d'étudier l'effet cumulatif du vieillissement. Le CS% initial a été intégré aux calculs pour corriger les résultats des tests récents et isoler l'effet du vieillissement supplémentaire. OAS a atteint plus de 100% de déformation permanente en raison de son exposition prolongée dans des conditions opérationnelles réelles, entraînant une dégradation avancée de la structure polymérique, notamment par réticulation excessive et rupture de chaînes.

Les tests complémentaires ont accentué cette dégradation, contribuant à un CS% dépassant la limite. Les courbes comparatives de la figure 5.18 pour les échantillons OUS et LSS montrent une légère différence de performances entre l'échantillon stocké et l'échantillon neuf [79, 82], qui peut être expliquée par, la réticulation supplémentaire des chaînes polymères, la stabilisation de la structure moléculaire et les modifications

physicochimiques survenues durant le stockage, bien qu'améliorant la résistance de la matrice polymérique et réduisant sa porosité, peuvent également rendre l'élastomère plus cassant.

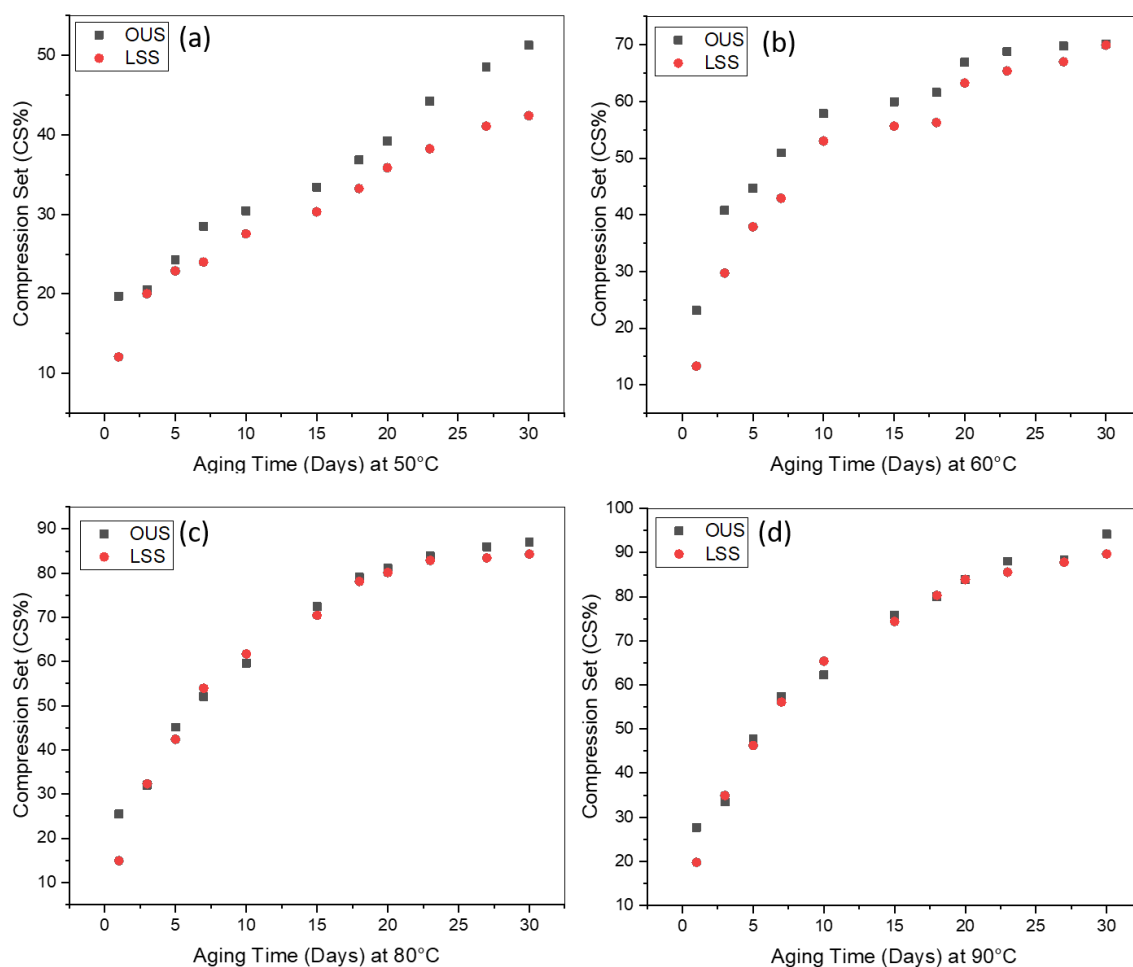


Figure 5.18 Comparaison du comportement de OUS et LSS sous compression.

Cette augmentation de la dureté pourrait limiter la capacité du matériau à absorber les chocs, une caractéristique essentielle dans de nombreuses applications pratiques. Ainsi, bien que ces modifications reflètent une amélioration des propriétés mécaniques en termes de résistance à la déformation permanente sous compression, elles pourraient compromettre d'autres fonctionnalités essentielles, notamment l'élasticité et la capacité

d'absorption des impacts [83]. Pour intégrer les données de (CS%) dans un modèle cohérent, une approche empirique avait été adoptée. En décalant toutes les courbes vers une température de référence fixée à 50°C. Il avait été possible de calculer les facteurs de décalage nécessaires. Ces facteurs avaient été déterminés en utilisant la méthode de superposition temps-température (TTS). Cette technique avait permis d'ajuster les données recueillies à des températures inférieures à celles de la température de référence, facilitant ainsi une analyse uniforme sur un large éventail de conditions.

En appliquant ces facteurs de décalage, les courbes peuvent être extrapolées pour former une courbe maîtresse unique à 23°C. Illustré dans la figure 5.19, représentant la performance à long terme des matériaux à une température plus commune d'utilisation. Les courbes maîtresse offrent une synthèse intégrée des comportements des élastomères sous diverses conditions de température, facilitant ainsi l'évaluation de leur durabilité et de leur comportement sous contrainte normale d'utilisation [78].

Un vieillissement de seulement 30 jours s'est avéré insuffisant pour décrire l'évolution à long terme du comportement de la compression set. Par conséquent, il a été décidé de combiner les résultats des deux échantillons afin d'obtenir un aperçu plus complet et représentatif visualisé dans les graphes (e) et (f) de la figure 5.19.

Étant donné que les échantillons étudiés possèdent la même formulation chimique et qu'un des échantillons a vieilli dans des conditions opérationnelles réelles pendant 25 ans, les courbes maîtresses ont été utilisées pour regrouper les données. Cette approche permet de mieux représenter l'évolution du comportement de la compression set sur une période prolongée et de prendre en compte les effets du vieillissement naturel à long terme. Dans un premier temps, les courbes maîtresses à 23°C ont été générées séparément pour OUS et pour l'échantillon vieilli sous terrain pendant 25 ans OAS. Ensuite, pour intégrer les effets

des 25 années de vieillissement naturel, un décalage horizontal a été appliqué à la courbe maîtresse de l'échantillon vieilli [78,82]. De la même manière, la courbe maîtresse de OUS a été décalée pour se superposer à celle de l'échantillon vieilli OAS. Cette superposition permet de regrouper les données des deux échantillons et de créer une courbe maîtresse finale englobant l'ensemble des informations sur l'évolution à long terme du *compression set*. Cette démarche a également été réalisée pour LSS, permettant de prendre en compte les différentes conditions de vieillissement et de stockage dans une analyse globale. Suite à ces résultats, il est possible d'utiliser les courbes maîtresses obtenues pour estimer la durée de vie des élastomères en fonction des conditions d'utilisation et de vieillissement.

5.4.2 Dureté.

De la même manière, nous avons mesuré la dureté de manière progressive afin d'évaluer diverses caractéristiques du matériau. En analysant les données de dureté, nous pouvons estimer la résistance du matériau à la déformation permanente sous contrainte appliquée. Cette mesure nous aide à analyser la durabilité du matériau, son intégrité structurelle et son adéquation pour des applications spécifiques. De plus, les variations de dureté au fil du temps peuvent indiquer des processus tels que le vieillissement, l'usure ou la dégradation, fournissant des informations précieuses sur la performance du matériau dans des conditions opérationnelles [83].

Les graphiques présentés dans la figure 5.20 illustrent les variations de la dureté des échantillons OUS, OAS, et LSS à différentes températures 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, et 90°C. En adoptant une approche similaire à celle utilisée pour la *compression set*, nous avons pu développer des *master curves* à 23°C. Ces courbes révèlent une influence notable de la température sur les propriétés des échantillons, avec des comportements distincts observés à chaque niveau de température. L'augmentation de la dureté des

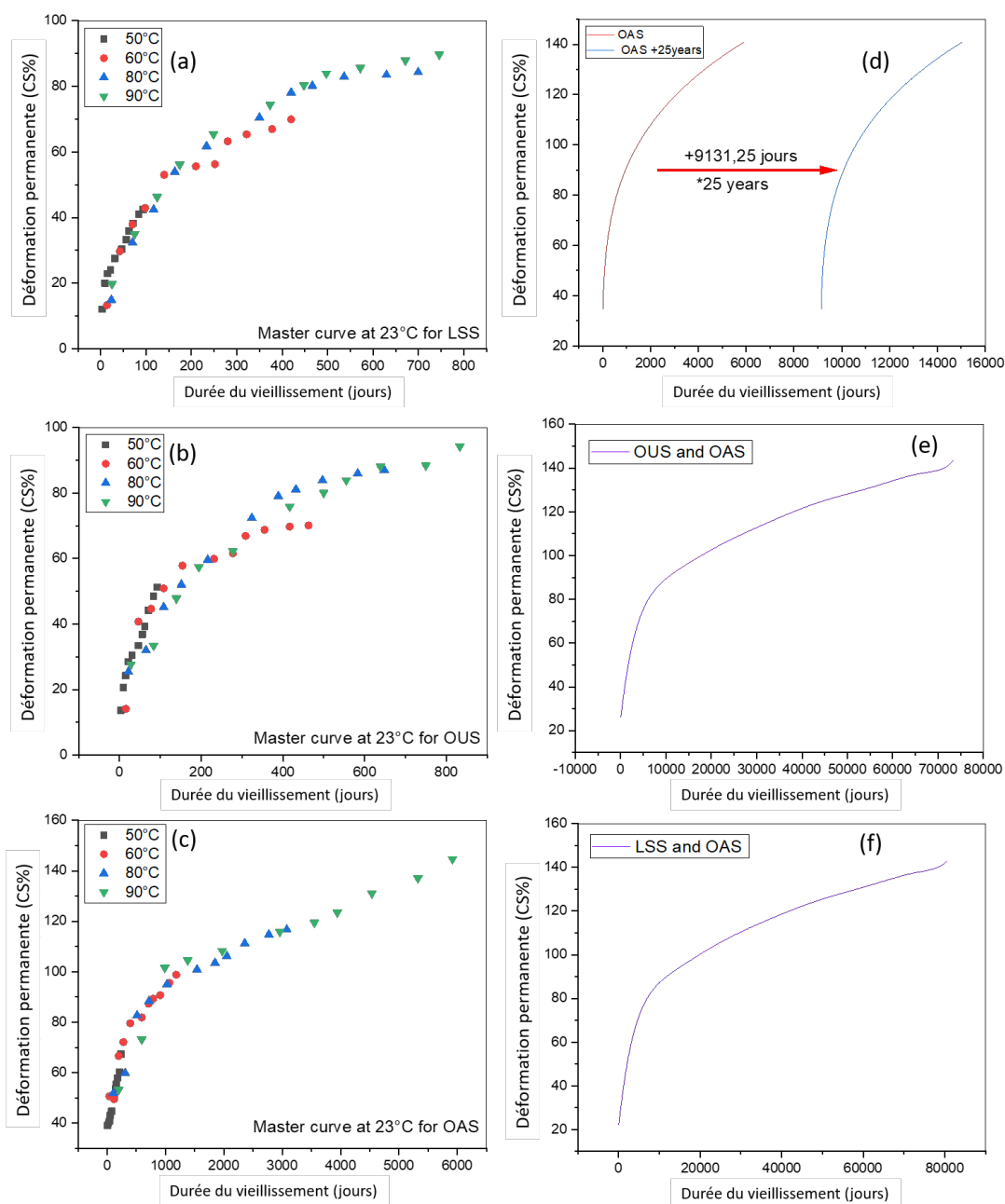


Figure 5.19 Courbe maîtresse de l'évolution de la déformation permanente en fonction de la durée à 23°C (a) LSS; (b) OUS; (c) OAS; (d) extrapolation de la courbe de l'échantillon vieilli vers 25 ans; (e) et (f) Analyse combinée de la déformation permanente des échantillons OUS avec OAS et LSS avec OAS.

matériaux observée sous l'effet combiné de la compression et de la température s'explique par des modifications significatives au niveau de la structure moléculaire. Sous l'effet de la compression, les molécules sont poussées à se rapprocher, réduisant ainsi les espaces intermoléculaires et augmentant les interactions entre elles. Cette densification moléculaire confère au matériau une plus grande résistance à la déformation. Parallèlement, l'élévation de la température fournit aux molécules une énergie cinétique accrue, favorisant leur mobilité. Dans certains cas, cela peut permettre aux chaînes moléculaires de s'aligner ou de se cristalliser davantage, renforçant ainsi la dureté du matériau [84].

De plus, la combinaison de la température élevée et de la compression peut induire des contraintes internes qui orientent les chaînes moléculaires de manière plus uniforme, augmentant encore la dureté. Ce processus peut également réduire la proportion de régions amorphes au profit des régions cristallines, qui sont plus structurées et rigides, rendant le matériau globalement plus dur et moins élastique. Ces changements structuraux sont cruciaux pour comprendre les propriétés mécaniques des matériaux et optimiser leur utilisation dans des applications spécifiques [85].

5.5 Partie 4: Plan d'expérience

Dans le cadre de cette étude sur la durabilité des élastomères synthétiques, l'analyse Taguchi a été intégrée en utilisant les logiciels Minitab et JMP pour affiner le plan d'expérience représenté dans le tableau 5-1 relatif aux tests de compression. Cette méthode a permis de structurer de manière optimale les variables expérimentales, en se concentrant particulièrement sur la température, le temps, et le taux de compression comme principaux facteurs influençant la durée de vie des échantillons.

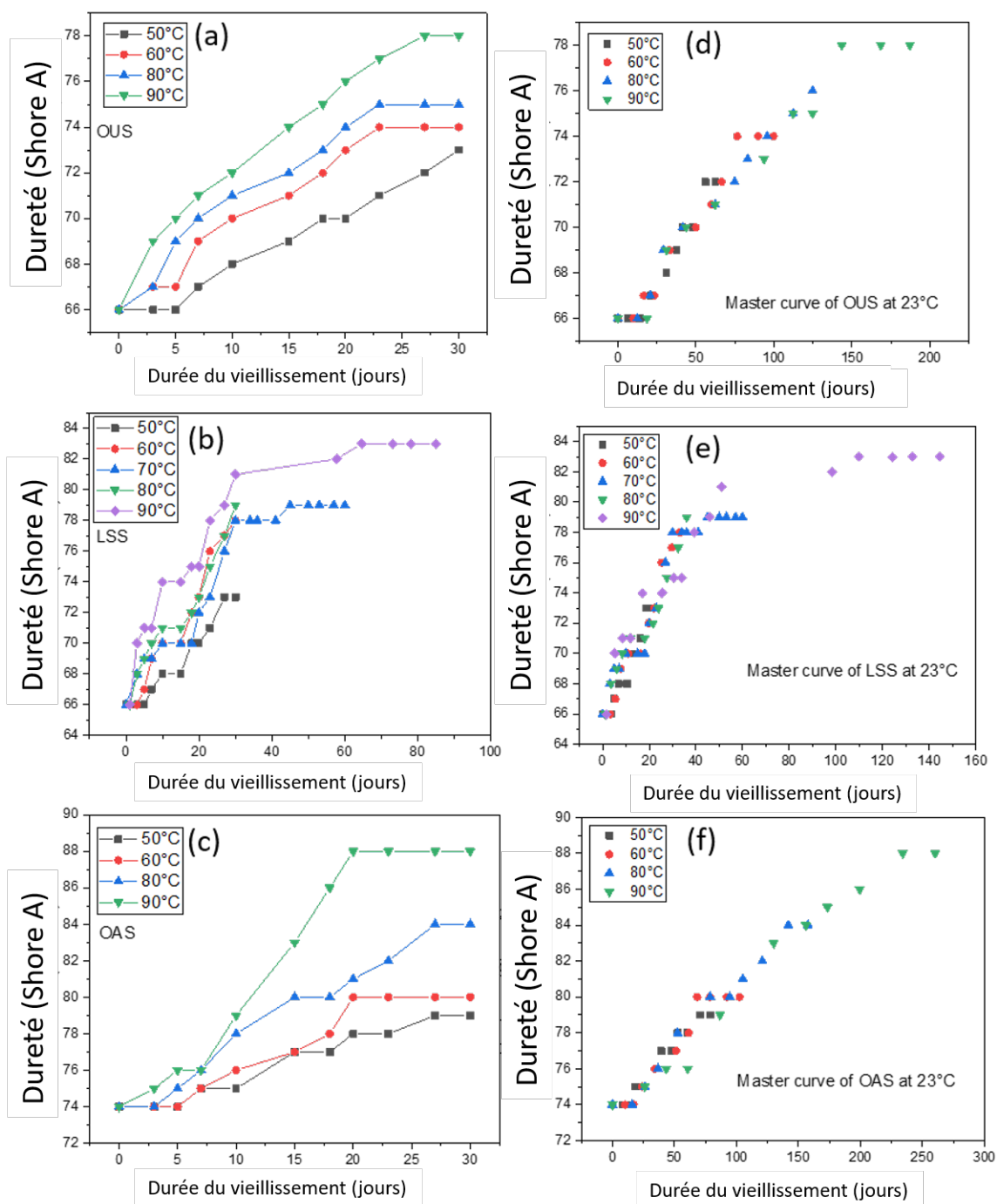


Figure 5.20 Évolution de la dureté en fonction de la température et la durée et les courbes maîtresse de la dureté en fonction de la durée à 23°C; (a), (d) échantillon originale; (b), (e) échantillon stocké; (c), (f) échantillon vieilli.

Tableau 5-1 Plan d'expérience

Configuration	Température (°C)	Durée (jours)	Taux de compression (%)	CS%
—++	30	30	30	17,494
++0	90	30	20	86,615
0—0	60	10	20	58,373
+0—	90	20	10	56,628
—00	30	20	20	19,285
+—+	90	10	30	72,234
0+—	60	30	10	50,508
00+	60	20	30	51,915
—	30	10	10	18,274

L'effet de la température sur les échantillons stockés a été minutieusement examiné afin de comprendre son impact sur la dureté et la stabilité des matériaux. Grâce à cette approche systématique, une équation de régression a été développée, reliant précisément ces paramètres à la durée de vie estimée des élastomères. Cette équation offre une base quantitative solide pour prédire les comportements sous différentes conditions de charge et de température, facilitant ainsi la conception et l'utilisation optimales des élastomères dans des applications industrielles critiques. Dans le cadre de cette étude sur la durabilité des élastomères synthétiques, un plan d'expérience factoriel complet à trois niveaux a été mis en place, incorporant trois facteurs clés : la température, avec des niveaux à 30°C, 60°C et 90°C, le taux de compression, avec des niveaux à 10%, 20% et 30%, et la durée, avec des périodes de 10, 20 et 30 jours. Afin d'augmenter la précision des analyses statistiques et d'améliorer la fiabilité des résultats, quatre points supplémentaires ont été intégrés dans le plan. Cette approche méthodique permet une exploration systématique de l'espace factoriel et fournit une compréhension approfondie de l'impact de chaque facteur et de leurs interactions sur les propriétés des élastomères, facilitant ainsi le développement d'un

modèle prédictif robuste pour la durée de vie des matériaux [70, 80].

$$\begin{aligned}
 CS\% = & -21.7 + 0.970T^{\circ}C - 0.953 \text{ Day} + 1.956 \text{ RC}\% \\
 & - 0.00681T^{\circ}C \times T^{\circ}C - 0.0529 \text{ RC}\% \times \text{RC}\% \\
 & + 0.02953T^{\circ}C \times \text{Day} + 0.01115T^{\circ}C \times \text{RC}\% \\
 & + 0.0162 \text{ Day} \times \text{RC}\%
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

Le graphique des effets principaux présenté par la figure 5.21 illustre clairement l'influence des trois facteurs étudiés sur le pourcentage de compression set ($CS\%$) de LSS.

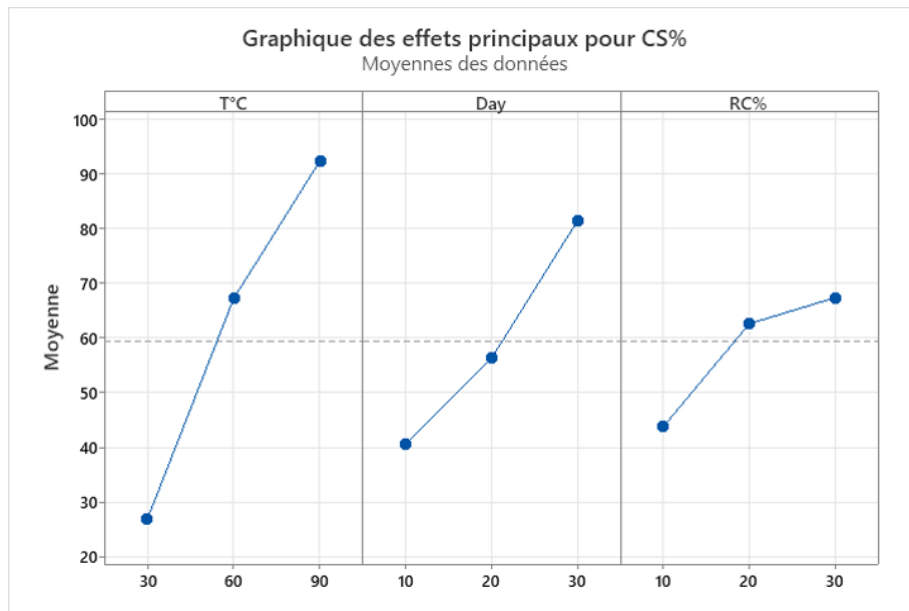


Figure 5.21 Effet des facteurs sur la déformation permanente.

L'analyse révèle que la température a un impact très prononcé sur le $CS\%$, avec une augmentation marquée lorsque la température s'élève de $30^{\circ}C$ à $90^{\circ}C$. Ce comportement suggère que des températures plus élevées accélèrent significativement la déformation

permanente de l'élastomère.

La durée influence également le *CS%*, bien que son effet soit moins marqué que celui de la température. Le graphique montre une augmentation graduelle du *CS%* à mesure que la durée s'étend de 10 à 30 jours, indiquant que la déformation permanente est plus prononcée avec une exposition prolongée à la compression. De même, l'augmentation du taux de compression de 10% à 30% entraîne une hausse continue du *CS%*, ce qui est cohérent avec l'attente que des taux de compression plus élevés induisent une plus grande déformation [86].

Les p-values présentées dans le tableau 5-2 servent à évaluer la significativité statistique des coefficients de régression. Une p-value inférieure à 0,05 suggère que l'hypothèse nulle, selon laquelle le coefficient est nul (c'est-à-dire que la variable n'exerce aucun effet), peut être rejetée avec un haut niveau de confiance.

Tableau 5-2 Coefficients des paramètres de l'étude

Terme	Coeff	Coef ErT	Valeur de T	Valeur de p	FIV
Constante	-21.7	11.8	-1.84	0.116	
T°C	0.0970	0.287	3.39	0.015	77.13
Day	-0.953	0.426	-2.24	0.067	17.32
RC%	1.956	0.814	2.40	0.053	61.51
T°C*T°C	-0.00681	0.00219	-3.11	0.021	65.06
RC%*RC%	-0.0529	0.0188	-2.81	0.031	55.62
T°C*Day	0.02953	0.00458	6.45	0.001	19.25
T°C*RC%	0.01115	0.00444	2.51	0.046	16.66
Day*RC%	0.0162	0.0144	1.12	0.305	21.73

Les résultats obtenus indiquent que la température, le taux de compression, et leurs interactions exercent un impact significatif sur le pourcentage de compression set. En revanche, la durée et son interaction avec le taux de compression présentent une influence moins consistante, ce qui pourrait nécessiter une analyse plus approfondie ou un échantillonnage différent afin de préciser leur rôle [87].

Suite aux résultats obtenus, il est désormais possible d'avoir une vue précise sur la déformation des matériaux élastomères sous n'importe quelles conditions de taux de compression, de température, et de durée. Cette capacité à prévoir le comportement du matériau en fonction de ces paramètres variés est cruciale pour optimiser les applications pratiques des élastomères dans divers environnements industriels et commerciaux. Un coefficient de détermination ($R^2 = 99,56$) élevé indique que le modèle de régression est capable d'expliquer une grande partie de la variance de la variable dépendante.

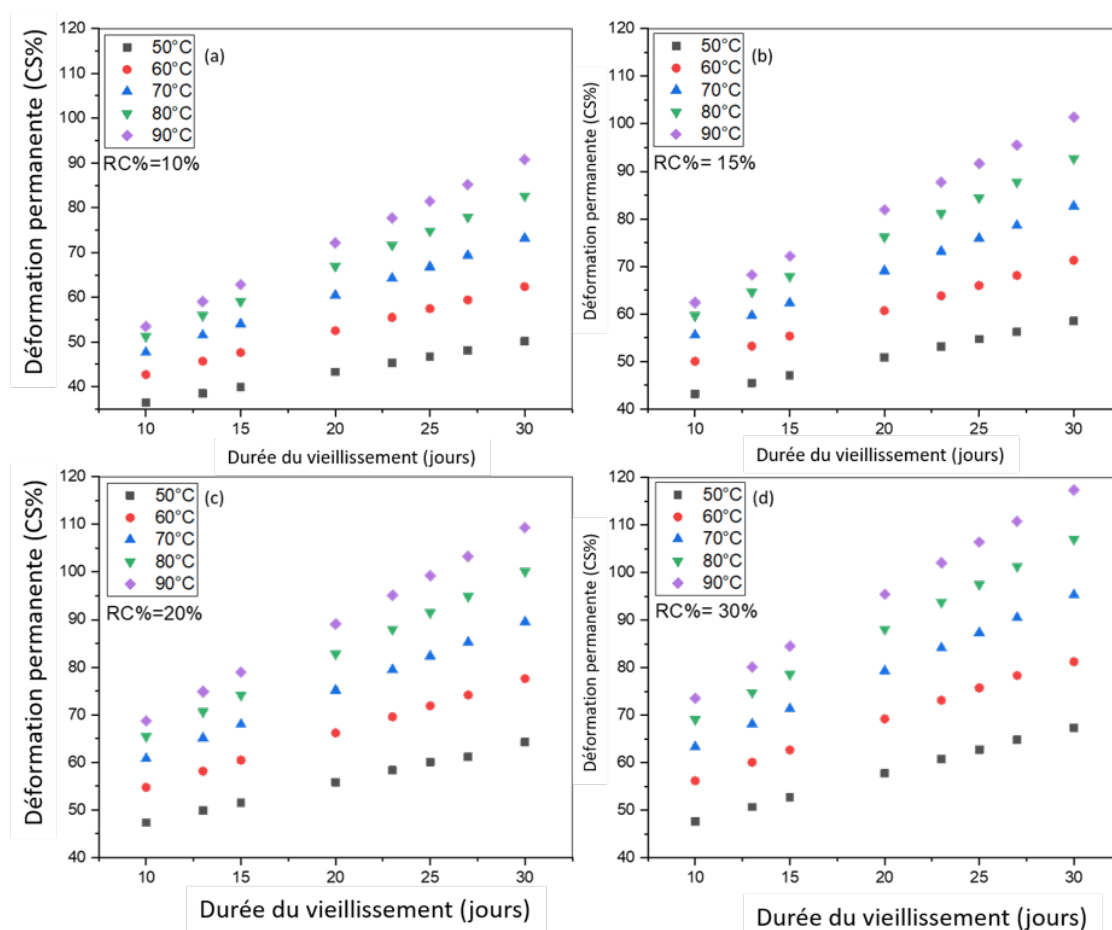


Figure 5.22 Évolution de la déformation permanente en fonction de la durée à différentes températures et différents taux de compression pour LSS

Dans cette étude, un R^2 élevé suggère que les variables de température, de durée, et

de taux de compression sont des prédicteurs efficaces du pourcentage de compression set. Cela témoigne d'un bon ajustement du modèle aux données, renforçant ainsi la validité des prédictions pour des applications futures.

Ces résultats confirment la pertinence des paramètres sélectionnés dans le modèle et leur importance dans la prédiction précise des comportements des matériaux sous diverses contraintes.

Le diagramme des interactions illustré dans la figure 5.23 montre l'influence des trois facteurs- température ($T^{\circ}C$), durée (Day), et taux de compression ($RC\%$) - sur le pourcentage de compression set ($CS\%$) des matériaux élastomères.

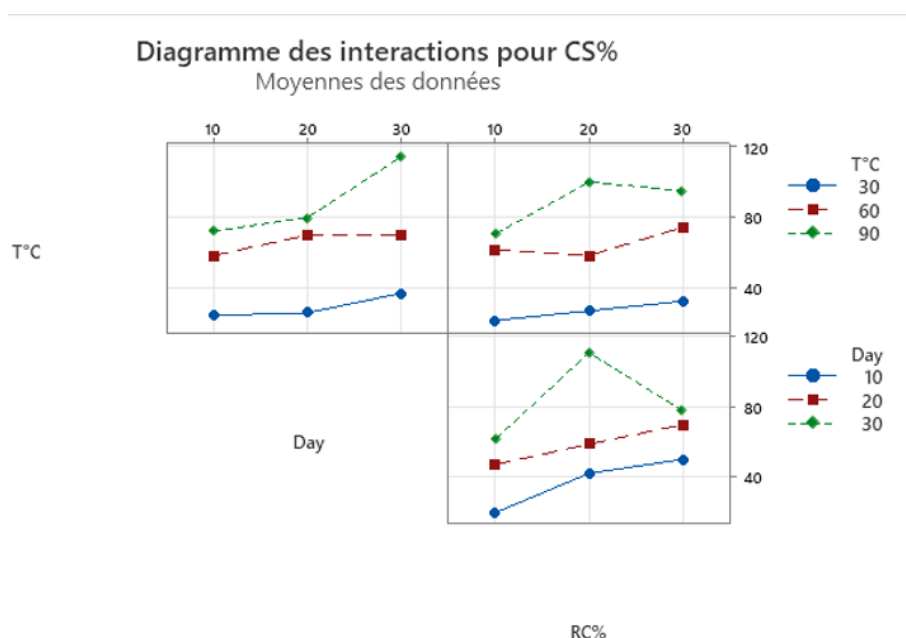


Figure 5.23 Diagramme des interactions des facteurs pour CS%

À une température de $30^{\circ}C$, les variations de $CS\%$ restent stables, reflétant une faible influence de la durée et du taux de compression à cette température. Cependant, à des températures plus élevées de $60^{\circ}C$ et surtout $90^{\circ}C$, l'augmentation du $CS\%$ devient plus prononcée. Notamment à $90^{\circ}C$, une interaction significative avec la durée est observée

où le $CS\%$ augmente nettement avec l'extension de la période d'exposition. Pour des périodes de 10 et 20 jours, les modifications du $CS\%$ sont modérées sur toutes les plages de température, mais à 30 jours, le $CS\%$ s'accroît fortement, surtout à des températures élevées. Par ailleurs, avec un taux de compression de 10%, le $CS\%$ augmente légèrement avec la température sans subir beaucoup d'influence de la durée, tandis qu'à 30% de compression, le $CS\%$ s'élève de manière significative, révélant une forte dépendance à la température, en particulier à $90^{\circ}C$. Ces observations indiquent que la température est le facteur le plus influent sur le $CS\%$, avec des interactions marquées avec la durée et le taux de compression, particulièrement aux niveaux les plus élevés, soulignant l'importance de considérer les effets combinés de ces facteurs pour évaluer la durabilité et la performance des élastomères dans différentes conditions opérationnelles présenté dans.

5.6 Conclusion

En conclusion, ce chapitre a exploité diverses méthodologies pour déterminer l'énergie d'activation, ce qui a permis de calculer les paramètres thermodynamiques et d'estimer la durée de la dégradation thermique. En outre, il a évalué l'effet du vieillissement sur les propriétés des élastomères. Des tests mécaniques de compression, effectués à différentes températures, ont généré des données cruciales. Ces données ont été intégrées avec des modèles empiriques et statistiques pour une estimation fiable de la durée de vie des matériaux. Cette démarche holistique renforce la compréhension des propriétés matérielles et améliore la précision des prédictions sur leurs performance dans diverses conditions d'exploitation.

Chapitre 6 - Conclusion

À l'issue de la réalisation de ce projet de maîtrise, il est essentiel de souligner l'importance de mettre en pratique les connaissances théoriques dans un environnement professionnel. Cela permet non seulement d'appliquer les théories étudiées mais aussi de les confronter aux réalités et aux défis spécifiques du terrain, favorisant ainsi une compréhension plus approfondie et une adaptation plus efficace des compétences acquises.

Cette recherche s'inscrit dans le cadre de l'estimation de la durée de vie des élastomères, une démarche cruciale pour prédire la performance et la fiabilité des matériaux dans des applications de transport d'électricité. Cela permet de garantir la sécurité, l'efficacité et la durabilité des systèmes électriques tout en optimisant les coûts de maintenance et de remplacement.

Dans un premier lieu, le contexte général du projet a été étudié afin de déterminer ses grandes lignes. Cette étape préliminaire a permis de cerner les enjeux clés et de définir les objectifs spécifiques qui guideront les phases ultérieures de la recherche. Les analyses thermiques et cinétiques ont montré que la température de transition vitreuse (T_g) n'a pas significativement évolué entre les différents échantillons. Toutefois, l'analyse de la décomposition thermique a révélé une perte des additifs dans l'échantillon vieilli en exploitation (OAS), bien que la dégradation du SBR se produise toujours en deux étapes, entre 360 et 450 °C, correspondant à la décomposition du styrène et du butadiène. L'énergie d'activation (E_a) a également varié : elle est de 203,7 kJ/mol pour l'échantillon original non vieilli (OUS), diminue à 163,47 kJ/mol pour l'échantillon stocké en laboratoire (LSS) et augmente à 224,18 kJ/mol pour l'échantillon vieilli en exploitation (OAS). L'équation de Toop a été utilisée pour estimer la durée de vie en fonction du taux de conversion, indiquant que les propriétés mécaniques commencent à

se dégrader après une conversion de 5%. De plus, l'étude de la conductivité électrique a révélé une stabilité après stockage (0,070 S/cm), mais une augmentation significative après vieillissement opérationnel, atteignant 0,321 S/cm. Une analyse de la surface des échantillons a été réalisée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). Les images obtenues ont clairement révélé la formation de fissures superficielles sur les échantillons après vieillissement, particulièrement pour ceux soumis à un vieillissement accéléré. Ces fissures sont directement liées à la dégradation du matériau sous l'effet du vieillissement, ce qui indique une détérioration progressive de la structure du réseau polymère au fil du temps. Sur le plan mécanique, les essais de compression à 20%, combinés à l'analyse d'un échantillon vieilli pendant 25 ans, ont permis de construire des courbes maîtresses, qui offrent une extrapolation utile pour estimer la durée de vie des élastomères. Une augmentation de la dureté avec la température a également été observée, passant de 80 Shore A après stockage à 88 Shore A après vieillissement, dépassant ainsi la limite maximale recommandée pour les applications industrielles. Ces résultats confirment que l'échantillon stocké reste exploitable, bien que l'effet du stockage ne puisse être totalement négligé.

Enfin, un plan d'expérience a été mis en place, permettant de développer une équation de régression qui peut être utilisée pour estimer la déformation permanente en fonction de différents paramètres expérimentaux. Cet outil statistique offre une méthode pratique pour anticiper le comportement des élastomères sans nécessiter d'essais supplémentaires.

Grâce à cette approche combinant analyses thermiques, mécaniques et statistiques, cette étude apporte une meilleure compréhension de l'évolution des propriétés des élastomères au fil du temps et fournit des outils concrets pour évaluer leur durabilité dans des conditions réelles d'utilisation.

Cette maîtrise a permis d'enrichir les connaissances ainsi que la formation théorique et pratique acquise tout au long du cursus universitaire, améliorant ainsi les capacités à s'intégrer dans la vie professionnelle. Cette expérience contribue de manière significative à préparer les individus à répondre efficacement aux exigences et défis du secteur professionnel. En termes de perspectives, ce projet de recherche présente un potentiel considérable dans le domaine des matériaux. Une partie du projet envisage la formulation de nouveaux élastomères pour répondre à plusieurs critères supplémentaires, tels que la résistance à la dégradation par l'ozone et l'oxydation. Ce développement prometteur ouvre de vastes possibilités pour l'amélioration et l'innovation dans la conception des matériaux élastomères, répondant ainsi aux exigences toujours plus strictes des applications industrielles.

Il est espéré que ce travail, réalisé avec sérieux, ait répondu aux attentes et laissé une impression positive. Cette contribution aspire à enrichir la compréhension du domaine étudié et à ouvrir la voie à de futures recherches et applications.

Références

- [1] Alarifi, I. M. (2023). A comprehensive review on advancements of elastomers for engineering applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 6(4), 451-464. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.05.001>
- [2] Fazli, A., Rodrigue, D. (2020). Waste Rubber Recycling: A Review on the Evolution and Properties of Thermoplastic Elastomers. *Materials*, 13(3), 782. <https://doi.org/10.3390/ma13030782>
- [3] Mandlekar, N., Joshi, M., Butola, B. S. (2022). A review on specialty elastomers based potential inflatable structures and applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 5(1), 33-45. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.05.004>
- [4] Mandlekar, N., Joshi, M., & Butola, B. S. (2022). A review on specialty elastomers based potential inflatable structures and applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 5(1), 33-45. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.05.004>
- [5] Mandlekar, N., Joshi, M., & Butola, B. S. (2022). A review on specialty elastomers based potential inflatable structures and applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 5(1), 33-45. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.05.004>
- [6] Zhao, W., He, J., Yu, P., Jiang, X., & Zhang, L. (2023). Recent progress in the rubber antioxidants: A review. *Polymer Degradation and Stability*, 207, 110223. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110223>
- [7] Gomes, F. O., Rocha, M. R., Alves, A., & Ratola, N. (2021). A review of potentially harmful chemicals in crumb rubber used in synthetic football pitches. *Journal of Hazardous Materials*, 409, 124998. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124998>

- [8] Bensalem, K., Eesaee, M., Hassanipour, M., Elkoun, S., David, E., Agbossou, K., & Nguyen-Tri, P. (2024). Lifetime estimation models and degradation mechanisms of elastomeric materials: A critical review. *Polymer Degradation and Stability*, 220, 110644. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110644>
- [9] Tayefi, M., Eesaee, M., Hassanipour, M., Elkoun, S., David, E., & Nguyen-Tri, P. (2023). Recent progress in the accelerated aging and lifetime prediction of elastomers : A review. *Polymer Degradation and Stability*, 214, 110379. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110379>
- [10] "Accueil." Nguyen Tri Lab, 2024, <https://nguyen-trilab.ca/>.
- [11] Hydro-Québec. (2024). Accueil résidentiel. <https://www.hydroquebec.com/residentiel/>
- [12] Université du Québec à Trois-Rivières. "Une subvention majeure à la hauteur de plus d'un demi-million de dollars en recherche pour épauler Hydro-Québec." *Neo UQTR*, 1 novembre 2021, <https://neo.uqtr.ca/2021/11/01/une-subvention-majeure-a-la-hauteur-de-plus-dun-demi-million-de-dollars-en-recherche-pour-epauler-hydro-quebec/>.
- [13] Haque, S. M., Alfredo, J., Umar, Y., Abubakar, A., Jume, B. H., Rahman, H., & Bani, N. A. (2021). Application and Suitability of Polymeric Materials as Insulators in Electrical Equipment. *Energies*, 14(10), 2758. <https://doi.org/10.3390/en14102758>
- [14] Triki, E., & Nguyen, T. A. (2019). Butyl Rubber-Based Composite: Thermal Degradation and Prediction of Service Lifetime. *Journal of Composites Science*, 3(2), 48. <https://doi.org/10.3390/jcs3020048>
- [15] Holden, G. (2024). Thermoplastic Elastomers. *Applied Plastics Engineering Handbook (Third Edition)*, 97-113. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-88667-3.00020-5>
- [16] Quirino, R. L., Monroe, K., Fleischer, C. H., Biswas, E., & Kessler, M. R. (2021).

- Thermosetting polymers from renewable sources. *Polymer International*, 70(2), 167-180. <https://doi.org/10.1002/pi.6132>
- [17] C. Liu, S. Huang, J. Hou, W. Zhang, J. Wang, H. Yang, and J. Zhang, "Natural Rubber Latex Reinforced by Graphene Oxide/Zwitterionic Chitin Nanocrystal Hybrids for High-Performance Elastomers without Sulfur Vulcanization," April 28, 2021. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01461>
- [18] S. Kawahara, H. Nishioka, M. Yamano, and Y. Yamamoto, "Synthetic rubber with the mechanical properties of natural rubber," Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology, Nagaoka, Niigata, Japan, and National Institute of Technology, Tokyo College, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01461>
- [19] Han, R., Li, Y., Zhu, Q., & Niu, K. (2022). Research on the preparation and thermal stability of silicone rubber composites: A review. *Composites Part C: Open Access*, 8, 100249. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2022.100249>
- [20] Beskopylny, A. N., M., E., A., S., Meskhi, B., Shilov, A. A., Varavka, V., Evtushenko, A., Özkılıç, Y. O., Aksoylu, C., & Karalar, M. (2022). Composition Component Influence on Concrete Properties with the Additive of Rubber Tree Seed Shells. *Applied Sciences*, 12(22), 11744. <https://doi.org/10.3390/app122211744>
- [21] Chalangan, N., Farzampour, A., & Paslar, N. (2020). Nano Silica and Metakaolin Effects on the Behavior of Concrete Containing Rubber Crumbs. *CivilEng*, 1(3), 264-274. <https://doi.org/10.3390/civileng1030017>
- [22] Guo, L., Lv, D., Ren, D., Qu, L., Wang, W., Hao, K., Guo, X., Chen, T., Sun, J., Wang, C., & Liu, H. (2021). Effectiveness of original additives in waste rubbers for revulcanization after reclamation with a low-temperature mechanochemical devulcanization method. *Journal of Cleaner Production*, 297,

126620. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126620>

- [23] Zhu, K., Liu, Y., Wang, H., Guo, X., Liao, S., Wang, Z., & Fang, L. (2021). Xanthate-modified silica as a novel multifunctional additive for properties improvement of natural rubber. *Composites Science and Technology*, 203, 108567. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108567>
- [24] Yasin, S., Shi, J., Ye, S., Yihu, S., Ullah, A., Li, G., Peng, W., & Gu, C. (2024). Sustainable rubber nanocomposites for hydrogen sealings: Impact of carbon nano-onions and bio-based plasticizer. *Polymer Degradation and Stability*, 230, 111051. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2024.111051>
- [25] Sambucci, M., Marini, D., Sibai, A., & Valente, M. (2020). Preliminary Mechanical Analysis of Rubber-Cement Composites Suitable for Additive Process Construction. *Journal of Composites Science*, 4(3), 120. <https://doi.org/10.3390/jcs4030120>
- [26] Zhu, L., Chen, X., Shi, R., Zhang, H., Han, R., Cheng, X., & Zhou, C. (2021). Tetraphenylphenyl-modified damping additives for silicone rubber: Experimental and molecular simulation investigation. *Materials & Design*, 202, 109551. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109551>
- [27] Zitzumbo, R., Alonso, S., Estrada-Monje, A., Becerra, M. B., Avalos, F., & Medina-Torres, L. (2022). Mechanical properties, dynamic mechanical analysis and molecular cross-linking of GTR/NR re-Vulcanized blends. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. <https://doi.org/10.1177/14777606221127370>
- [28] F. Carvalho, N. M., & G. Furtado, C. R. (2024). Magnesium oxide synthesized with *Alpinia zerumbet* leaf extracts as a sustainable alternative to zinc oxide in nitrile rubber compounds: A comparative vulcanization kinetics investigation. *Journal of Applied Polymer Science*, 141(7), e54945. <https://doi.org/10.1002/app.54945>
- [29] Chaabane, M., Ding, N., Zairi, F. (2021). An approach to assess the thermal

- aging effects on the coupling between inelasticity and network alteration in filled rubbers. *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 136, 103783. <https://doi.org/10.1016/j.ijnonlinmec.2021.103783>
- [30] Paulin, J.A., Lopez-Aguilar, J.E., Fouconnier, B. et al. Revisiting the Flory–Rehner equation: taking a closer look at the Flory–Huggins interaction parameter and its functionality with temperature and concentration with NIPA <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03836->
- [31] Wang, H., Apostolidis, P., Zhu, J., Liu, X., Skarpas, A., & Erkens, S. (2020). The role of thermodynamics and kinetics in rubber–bitumen systems: a theoretical overview. *International Journal of Pavement Engineering*, 22(14), 1785–1800. <https://doi.org/10.1080/10298436.2020.1724289>
- [32] Chen, F., Zhang, F., Yang, S., Liu, H., Wang, H., & Hu, J. (2021). Investigation of pyrolysis kinetics, thermodynamics, product characteristics and reaction mechanism of rubber seed oil. *Energy Conversion and Management*, 244, 114535. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114535>
- [33] Menares, T., Herrera, J., Romero, R., Osorio, P., & Arteaga-Pérez, L. E. (2020). Waste tires pyrolysis kinetics and reaction mechanisms explained by TGA and Py-GC/MS under kinetically-controlled regime. *Waste Management*, 102, 21-29. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.027>
- [34] Sun, D., Kandare, E., Maniam, S., Zhou, A., Robert, D., Buddhacosa, N., & Giustozzi, F. (2022). Thermal-based experimental method and kinetic model for predicting the composition of crumb rubber derived from end-of-life vehicle tyres. *Journal of Cleaner Production*, 357, 132002. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132002>
- [35] Yang, R., Dai, Z., Kong, Z. et al. Study on the thermal stability of TPU

- modified by MQ Resin-Filled Silicone Rubber . *J Polym Res* 31, 204 (2024).
<https://doi.org/10.1007/s10965-024-04034-z>
- [36] Alfannakh, H., Alnaim, N., & Ibrahim, S. S. (2023). Thermal Stability and Non-Isothermal Kinetic Analysis of Ethylene–Propylene–Diene Rubber Composite. *Polymers*, 15(8), 1890. <https://doi.org/10.3390/polym15081890>
- [37] Sanchez-Rodriguez, D., Zaidi, S., Carreras, L., Ruiz de Luzuriaga, A., Rekondo, A., Costa, J., & Farjas, J. (2024). Time-temperature-transformation diagrams from isoconversional kinetic analyses applied to the processing and reprocessing of vitrimers. *Thermochimica Acta*, 736, 179744. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2024.179744>
- [38] Hamouda, I., Eesaee, M., Nguyen-Tri, P. (2024). Elastomer Service Life: The Role of Thermal and Mechanical Test Data in Predictive Analysis. In: Nguyen-Tri, P. (eds) *Materials for Sustainable Environmental, Energy, and Bioresource Applications. M2EBA 2023. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences*. Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-60255-913>
- [39] Alfannakh, H., Alnaim, N., & Ibrahim, S. S. (2023). Thermal Stability and Non-Isothermal Kinetic Analysis of Ethylene–Propylene–Diene Rubber Composite. *Polymers*, 15(8), 1890. <https://doi.org/10.3390/polym15081890>
- [40] Zhao, D., Liu, T., Xu, Y. et al. Investigation of the thermal degradation kinetics of ceramifiable silicone rubber-based composite. *J Therm Anal Calorim* 148, 6487–6499 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12138-9>
- [41] Abhisha, V.S., Sisanth, K.S., Selvin Thomas, P. et al. Synergistic effect of hybrid fillers on the thermal degradation of natural rubber: stability and kinetic studies. *Polym. Bull.* (2024). <https://doi.org/10.1007/s00289-024-05596-0>
- [42] Kasmiarno, L. D., Panannangan, J. K., Steven, S., Rizkiana, J., Hernowo, P.,

- Achmad, F., Muraza, O., Prakoso, T., Istyami, A. N., Pratiwi, M., Aqsha, A., & Bindar, Y. (2024). Exploration of bio-hydrocarbon gases production via pyrolysis of fresh natural rubber: Experimental and volatile state kinetic modeling studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 177, 106275. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106275>
- [43] Li, C., Li, L., Yellezuome, D., Cai, J., Liu, R., & Hu, J. (2023). Physicochemical investigation and thermogravimetric analysis of bamboo and poplar wood residues and tire rubber waste: Kinetic and thermodynamic analyses. *Industrial Crops and Products*, 206, 117715. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117715>
- [44] Qu, X., Li, Y., Zhang, X. et al. Comprehensive analysis of pyrolysis in medical rubber gloves: pyrolysis characteristics, kinetics, thermodynamics, volatile products, and pathways. *Waste Dispos. Sustain. Energy* 6, 297–308 (2024). <https://doi.org/10.1007/s42768-024-00197-z>
- [45] Deriszadeh, A., Shahraki, F., Mostafa, L., Ali, A. B., Mohebbi-Kalhari, D., Salahshour, S., & Alizad, A. (2024). Epoxy/phenolic nanocomposite based adhesives: Non-isothermal cure kinetic study. *Results in Engineering*, 24, 103312. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103312>
- [46] Cataldo, F. (2023). Thermochemistry of Sulfur-Based Vulcanization and of Devulcanized and Recycled Natural Rubber Compounds. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(3), 2623. <https://doi.org/10.3390/ijms24032623>
- [47] Julbust, A., Buaksuntear, K., Suethao, S. et al. Crosslinked Natural Rubber and Styrene Butadiene Rubber Blends/Carbon Black Composites for Self-healable and Energy-saved Applications. *Chin J Polym Sci* 42, 1835–1844 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10118-024-3208-3>
- [48] Parvathi, K., Ramesan, M.T. Tailoring the structural, electrical and thermal

- properties of zinc oxide reinforced chlorinated natural rubber/poly (indole) blend nanocomposites for flexible electrochemical devices. *J Polym Res* 30, 55 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03427-2>
- [49] Vishvanathperumal, S., Anand, G. Effect of Nanosilica on the Mechanical Properties, Compression Set, Morphology, Abrasion and Swelling Resistance of Sulphur Cured EPDM/SBR Composites. *Silicon* 14, 3523–3534 (2022). <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01138-9>
- [50] Abdelsalam AA, Araby S, El-Sabbagh SH, Abdelmoneim A, Hassan MA. Effect of carbon black loading on mechanical and rheological properties of natural rubber/styrene-butadiene rubber/nitrile butadiene rubber blends. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2021;34(4):490-507. doi:10.1177/0892705719844556
- [51] Li, C., Ding, Y., Yang, Z., Yuan, Z., & Ye, L. (2020). Compressive stress-thermo oxidative ageing behaviour and mechanism of EPDM rubber gaskets for sealing resilience assessment. *Polymer Testing*, 84, 106366. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106366>
- [52] Zheng, Y., Tan, Y., Zhou, C., Chen, G., Li, J., Liu, Y., Liao, B., & Zhang, G. (2020). A review on effect of hydrogen on rubber seals used in the high-pressure hydrogen infrastructure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(43), 23721-23738. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.069>
- [53] Setiyana, B., Prabowo, C., Jamari, J., Ismail, R., Sugiyanto, S., & Saputra, E. (2020). Numerical investigation of the hardness of tire rubber material by indentation method. *Journal of Physics: Conference Series*, 1517(1), 012020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1517/1/012020>
- [54] Zhang, Z., Pang, G., Lu, M., Gao, C., & Jiang, X. (2022). Research on

- Silicone Rubber Sheds of Decay-Like Fractured Composite Insulators Based on Hardness, Hydrophobicity, NMR, and FTIR. *Polymers*, 14(16), 3424. <https://doi.org/10.3390/polym14163424>
- [55] Rafeeq, A., Ali, S. A. ., Tanoli, A. K. ., Akhter, N. ., & Raza, G. . (2021). Analytical Profiling of Heavy Metals Contamination in soils, Dismantling Dust, and Rubber Samples in Karachi City Using AAS, WD-XRF, and SEM Technique. *Indonesian Journal of Social and Environmental Issues (IJSEI)*, 2(3), 242-257. <https://doi.org/10.47540/ijsei.v2i3.389>
- [56] Wang, X., Yang, K., Zong, C., & Zhang, P. (2021). The evolution of microstructure of Styrene-Isoprene-Butadiene Rubber during the thermal-oxidative aging process using In-situ FTIR way. *Polymer Degradation and Stability*, 188, 109573. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109573>
- [57] Zhang, R., Wang, H., Ji, J., Suo, Z., & Ou, Z. (2022). Influences of different modification methods on surface activation of waste tire rubber powder applied in cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 314, 125191. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125191>
- [58] Guo, L., Zhang, H., Hua, J., & Liu, J. (2024). Robust Dual Crosslinking Ionic Network for High-Performance Cis-1, 4-Polyisoprene Latex/Sodium Alginate Composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 35(11), e6634. <https://doi.org/10.1002/pat.6634>
- [59] Boulman, H., Mdarhri, A., Nezili, Y., Haouzi, F. E., Aboudi, I. E., & Brosseau, C. (2024). Assessing robustness of hyperelastic models for describing nonlinearity of the mechanical response for pristine and swollen carbon black filled elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 141(13), e55168. <https://doi.org/10.1002/app.55168>

- [60] Zhang, R., Wang, H., Ji, J., Suo, Z., & Ou, Z. (2022). Influences of different modification methods on surface activation of waste tire rubber powder applied in cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 314, 125191. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125191>
- [61] Lasmi, Sofiane. "Élaboration et Caractérisation des Nanocomposites Polymère/Silice Mésoporeuse Nanométrie." 2022. Université Ferhat Abbas, Sétif 1, Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas. <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/3965>
- [62] Bouibed, A. (2022). Étude de nouvelles stratégies de synthèse en vue de concevoir des matériaux hybrides : application au renforcement des polymères (Thèse de doctorat). Université Ferhat Abbas.
- [63] VARKEY, J. T., AUGUSTINE, S., & THOMAS, S. (2000). THERMAL DEGRADATION OF NATURAL RUBBER/STYRENE BUTADIENE RUBBER LATEX BLENDS BY THERMOGRAVIMETRIC METHOD. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 39(3), 415–435. <https://doi.org/10.1081/PPT-100100038>
- [64] Kwon, E., & Castaldi, M. J. (2008). Investigation of mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) initiated from the thermal degradation of styrene butadiene rubber (SBR) in N₂ atmosphere. *Environmental Science & Technology*, <https://doi.org/10.1021/es7026532>
- [65] Wang, K., Shan, T., Zang, H., Zhan, J., Yang, S., Tian, X., Wang, C., & Peng, Z. (2024). Kinetic, thermodynamic and synergistic effects of pyrolysis of natural rubber, styrene-butadiene rubber and butadiene rubber. *Fuel*, 372, 132088. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132088>
- [66] Saha, T., & Bhowmick, A. K. (2020). High-temperature degradation

- of butadiene-based model elastomers by reactive molecular dynamics simulation. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(16), 48592. <https://doi.org/10.1002/app.48592>
- [67] Shi, R., Ma, J., Song, X., Zhan, B., Xu, X., Zhao, S., & He, J. (2023). Composition effects on thermodynamic properties and interfacial structure in styrene-butadiene rubber: A combined experimental and simulation study. *Chemical Engineering Science*, 275, 118750. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118750>
- [68] Wan, H., & Huang, Z. (2023). Pyrolysis and Oxidative Thermal Decomposition Investigations of Tennis Ball Rubber Wastes through Kinetic and Thermodynamic Evaluations. *Materials*, 16(6), 2328. <https://doi.org/10.3390/ma16062328>
- [69] Wisetkhamsai, K., Patthaveekongka, W., & Arayapranee, W. (2023). Effect of LNR-g-MMA on the Mechanical Properties and Lifetime Estimation of PLA/PP Blends. *Polymers*, 15(7), 1712. <https://doi.org/10.3390/polym15071712>
- [70] Silva, A. J. de J., Contreras, M. M., Nascimento, C. R., & da Costa, M. F. (2020). Kinetics of thermal degradation and lifetime study of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) subjected to bioethanol fuel accelerated aging. *Heliyon*, 6(11), <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e0457>.
- [71] Jiang, H., Zhou, M., & Zhang, X. (2022). Property Prediction of Ag-Filled Isotropic Conductive Adhesive through the Analysis of Its Curing and Decomposition Kinetics. *Catalysts*, 12(2), 185. <https://doi.org/10.3390/catal12020185>
- [72] Honorato, L. R., Yuan Visconte, L. L., & Reis Nunes, R. C. (2022). Effect of different cure systems on natural rubber/nanocellulose nanocomposites in rheological, physical-mechanical, aging, and mechanical properties. *Journal of Elastomers & Plastics*. <https://doi.org/10.1177/00952443221077438>
- [73] Hiranobe, C. T., Tolosa, G. R., Santos, A., Budenberg, E. R., Cabrera,

- F. C., Job, A. E., Paim, L. L., & Torres, G. B. (2023). Recycling waste polyurethane from the refrigeration industry as filler in SBR/NR composites for industrial applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 140(14), e53709. <https://doi.org/10.1002/app.53709>
- [74] Kodal, M., Yazıcı Çakır, N., Yıldırım, R., Karakaya, N., & Özkoç, G. (2023). Improved Heat Dissipation of NR/SBR-Based Tire Tread Compounds via Hybrid Fillers of Multi-Walled Carbon Nanotube and Carbon Black. *Polymers*, 15(23), 4503. <https://doi.org/10.3390/polym15234503>
- [75] Abdelsalam, A. A., Araby, S., El-Sabbagh, S. H., Abdelmoneim, A., & Hassan, M. A. (2019). Effect of carbon black loading on mechanical and rheological properties of natural rubber/styrene-butadiene rubber/nitrile butadiene rubber blends. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. <https://doi.org/10.1177/0892705719844556>
- [76] Colom, X., Farrés, L., Mujal, R., Wang, S., & Cañavate, J. (2024). Analyzing Thermal Degradation Effects on Devulcanized GTR-Based NR/SBR/NBR Rubber Compounds Reinforced with SiO₂ Particles. *Polymers*, 16(23), 3270. <https://doi.org/10.3390/polym16233270>
- [77] Abdel-Hakim, A., El-Basheer, T. M., & Abdelkhalik, A. (2020). Mechanical, acoustical and flammability properties of SBR and SBR-PU foam layered structure. *Polymer Testing*, 88, 106536. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106536>
- [78] Kömmling, A., Jaunich, M., Goral, M., & Wolff, D. (2020). Insights for lifetime predictions of O-ring seals from five-year long-term aging tests. *Polymer Degradation and Stability*, 179, 109278. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109278>
- [79] Zaghdoudi, M., Weber, M., Kömmling, A., Jaunich, M., & Wolff, D. (2022). Simulation of Compression Set of EPDM O-Rings During Aging. *Proceedings Paper*,

PVP2022-84214. <https://doi.org/10.1115/PVP2022-84214>

- [80] Zaghdoudi, M., Kömmling, A., Jaunich, M., & Wolff, D. (2023). Understanding the recovery behaviour and the degradative processes of EPDM during ageing. *Polymer Testing*, 121, 107987. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.107987>
- [81] Alshabatata, Nabeel, and Ahmad Abouel-Kasem. 2021. "The Effects of Sulfur Content on the Mechanical Properties of Nitrile Butadiene Rubber with Different Aging Conditions." *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering* 15, no. 4 (2021): 387-393.
- [82] Wang, J., Wang, X., He, Q., Zhang, Y., & Zhan, T. (2020). Time-temperature-stress equivalence in compressive creep response of Chinese fir at high-temperature range. *Construction and Building Materials*, 235, 117809. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117809>
- [83] Koutsomichalis, A., Kalampoukas, T., & Mouzakis, D. E. (2021). Mechanical Testing and Modeling of the Time–Temperature Superposition Response in Hybrid Fiber Reinforced Composites. *Polymers*, 13(7), 1178. <https://doi.org/10.3390/polym13071178>
- [84] Li, K., Chen, Z., & Shi, W. (2022). Rubber aging life prediction based on interpolation and improved time-temperature superposition principle. *Materials Research Express*, 9(1), Article 015301. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac45ba>
- [85] Parsafard, M. (2023). Lifetime prediction of EPDM rubber seals using time-temperature superposition principle and the effect of nanoparticles loading on it. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 7(3), 29-48.
- [86] Nagaraj, T., Rajkumar, M. & Muralidharan, K. Selection of optimum parameter for compression testing based on design of experiments using Taguchi method. *Ann Oper Res* 304, 331–341 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10479-021-04170-5>

- [87] Habassi, F. (2022). Effet des paramètres de fabrication additive et de post-traitement sur les performances de l'acier maraging : étude de sensibilité, exploration, modélisation et optimisation de la technique de la fusion laser sélective et des post-traitements appliqués à l'acier maraging (C300)

Annexe A - Titre de l'annexe A

A.1 Entretoise

Quatre tiges hélicoïdales appuient l'extrémité du bras contre le conducteur et s'enroulent autour de ce dernier sur plus d'un mètre, assurant un serrage fiable. Les essais de fatigue de conducteurs ont démontré que ce dispositif d'attache est deux fois plus résistant aux vibrations que le serre-câble boulonné, qu'il exerce nettement moins de contraintes locales de serrage et qu'il évite tout frottement aux points de fixation. L'articulation comprend des cylindres qui se déforment sous l'effet du déplacement angulaire des bras. Cette déformation confère à l'articulation des propriétés élastiques et amortissantes.

Les oscillations et les vibrations provoquées par le vent peuvent causer des dommages



FIGURE A.1 – Amortisseur de vibration pour lignes à haute tension

importants aux lignes aériennes. Pour contrer ce phénomène, on a recours à des entretoises amortisseurs. Les systèmes utilisés montrant une faible capacité à amortir les vibrations de même qu'une détérioration prématurée, et occasionnant des dommages aux conducteurs aux points d'attache, un programme de R&D est lancé. Résultat : un nouveau concept d'entretoise-amortisseur est développé en 1979. Ce système se caractérise par un concept d'articulation inédit et d'une durabilité inégalée, par un dispositif d'attache souple aux

conducteurs à l'aide de tiges hélicoïdales, de même que par un mode de répartition optimal sur les lignes. Reconnu pour son efficacité, son endurance et la protection qu'il offre aux conducteurs aux points d'attache, le nouveau système d'entretoise-amortisseur a été installé sur toutes les nouvelles lignes d'Hydro-Québec construites depuis 1980. Il a aussi servi au remplacement des anciens dispositifs en réseau. Ce système a permis à l'entreprise d'accroître la fiabilité de ses lignes et d'assurer une meilleure fourniture d'électricité. Fabriqué sous licence par plusieurs entreprises québécoises et étrangères, l'entretoise amortisseur est commercialisée à l'échelle mondiale. Pour Hydro Québec, cette réalisation technologique fait aujourd'hui figure d'emblème à l'échelle internationale. Au total, plus de 800 000 entretoises-amortisseurs ont été installées sur le réseau d'Hydro Québec et d'autres réseaux ailleurs dans le monde. Vaste domaine de recherche-développement et d'essais, la maîtrise des vibrations des lignes aériennes a donné lieu à la réalisation de projets qui ont conduit à des développements technologiques importants. Aussi, un tout nouveau type d'amortisseur a été mis au point par l'Institut de recherche d'Hydro Québec. Commercialisée depuis le début de 2002 par le détenteur de la licence, Hélix Uniformé, cette technologie brevetée, qui atténue les vibrations éoliennes des conducteurs, présente une durabilité supérieure aux autres modèles commerciaux. Il a d'ailleurs été développé à partir de l'articulation de l'entretoise, dont on a revu la conception : le nouveau mécanisme d'amortissement permet de combiner deux articulations en une. Une innovation qui diminue le poids non suspendu et le coût du dispositif, tout en améliorant sa compacité. Depuis 2020, plus de 25 000 amortisseurs d'Hydro Québec ont trouvé leur place sur les réseaux de l'entreprise et d'autres compagnies ailleurs dans le monde.

A.2 Analyses statistiques

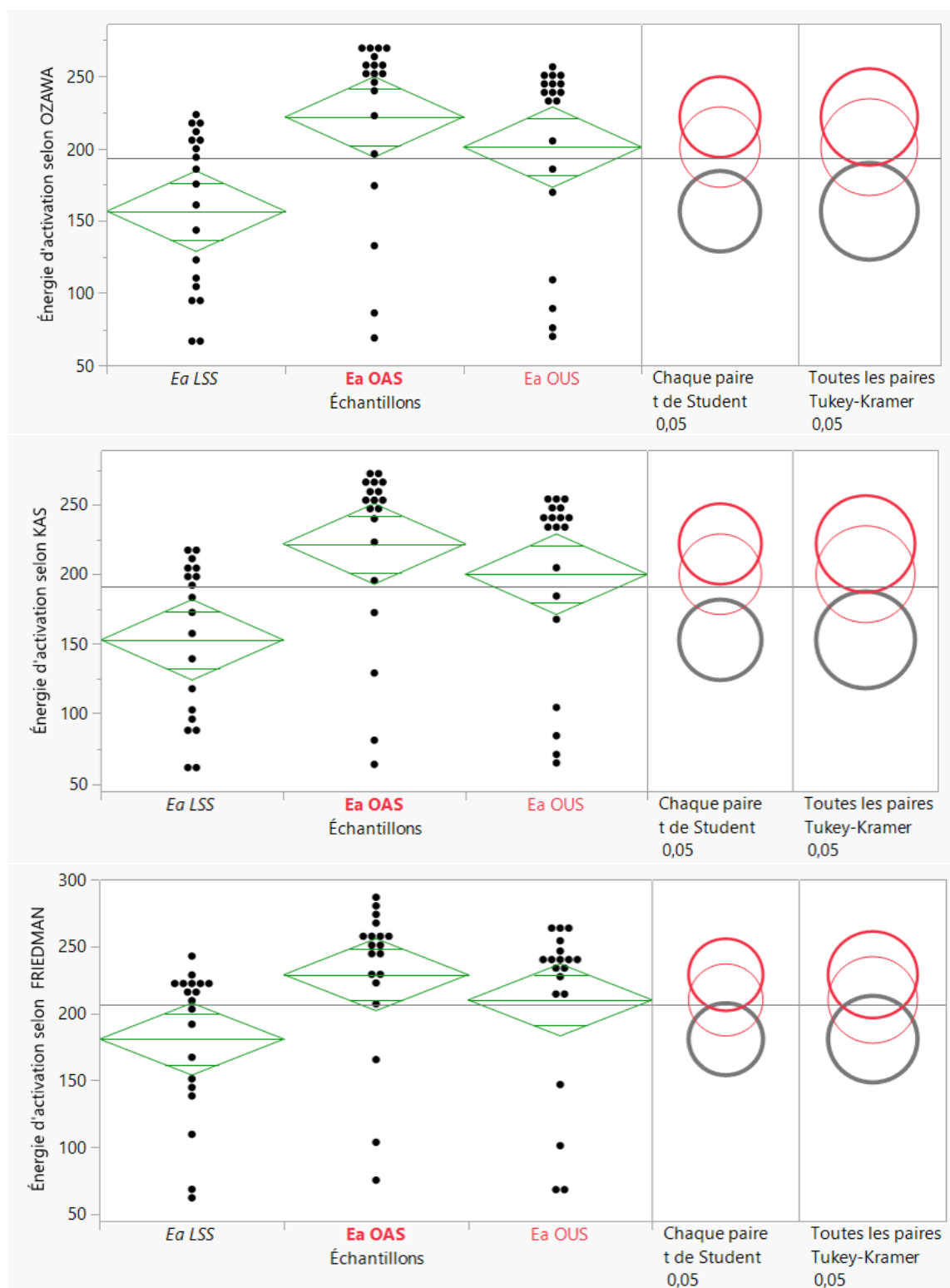


FIGURE A.2 – Comparaison statistique de l'énergie d'activation des échantillons industriels selon l'analyse ANOVA, le test Student et Tukey- kramer avec le logiciel JMP

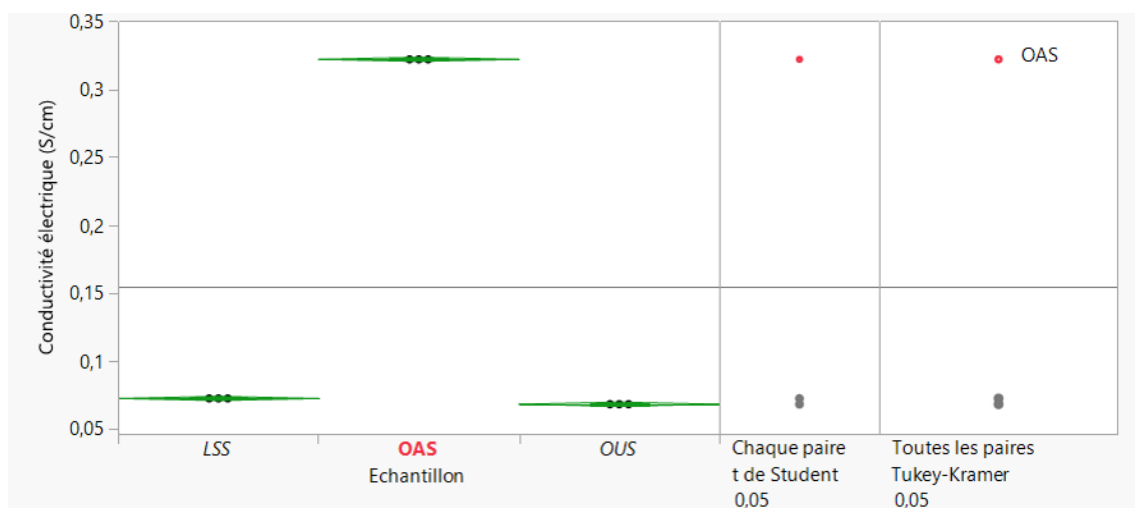


FIGURE A.3 – Comparaison statistique de la conductivité électrique des échantillons industriels selon l'analyse ANOVA, le test Student et Tukey- karnner avec le logiciel JMP

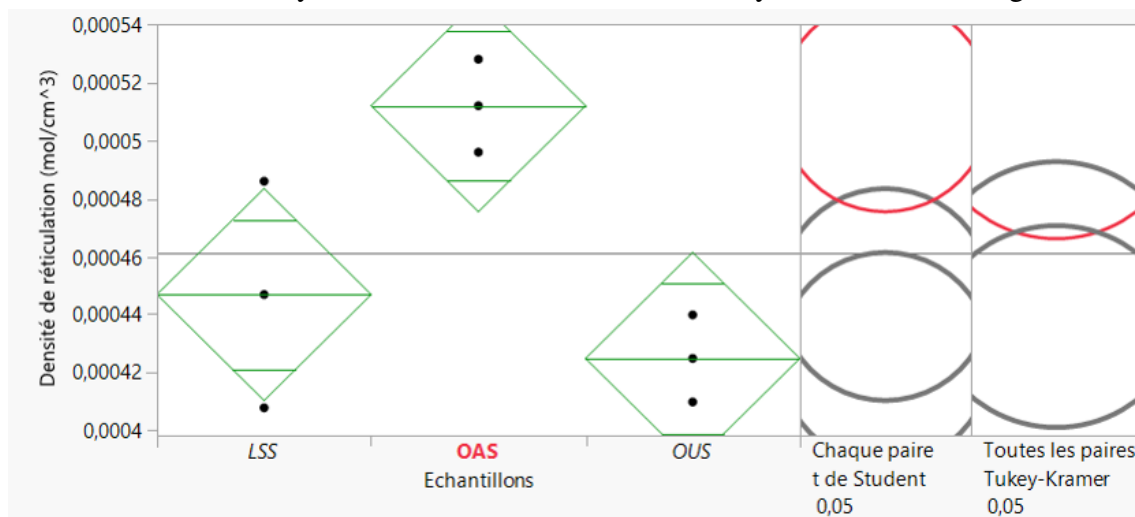


FIGURE A.4 – Comparaison statistique de la densité de réticualtion des échantillons industriels selon l'analyse ANOVA, le test Student et Tukey- karnner avec le logiciel JMP