

# Compréhension des effets du vieillissement thermo-oxydatif du caoutchouc naturel : de l'identification des mécanismes de dégradation aux conséquences mécaniques

**M. Broudin<sup>a,b</sup>, V. Le Saux<sup>b</sup>, P.Y. Le Gac<sup>c</sup>, P. Charrier<sup>a</sup>, W. Hervouet<sup>a</sup>, Y. Marco<sup>b</sup>**

a. VIBRACOUSTIC, CAE Durability Department, 1 Rue du Tertre, Carquefou, BP419, 44474, Carquefou Cedex - France

b. ENSTA Bretagne, IRDL, FRE CNRS 3744, 2 Rue François Verny, 29806 Brest Cedex 9 – France

c. IFREMER (French Ocean Research Institute), Centre de Brest, Materials and Structures Group, BP 70, F-29280

## Résumé

*De nombreux facteurs d'environnement sont à l'origine de l'évolution des propriétés des caoutchoucs en service (température, oxygène, ozone...), induisant un vieillissement physique ou chimique. Toutefois, il est généralement admis que l'oxygène est le facteur le plus critique. Dans le domaine automobile, les matériaux en caoutchouc utilisés sont généralement massifs, le vieillissement conduit donc à des évolutions de propriétés hétérogènes. Cela peut être induit par plusieurs mécanismes en présence, ou non, d'oxygène. Pour comprendre le processus de dégradation, des conditions de vieillissement aérobie et anaérobie ont été étudiées pour une large gamme de températures (de 40°C à 120°C). De nombreux échantillons, de géométries différentes (films minces, éprouvettes de structure) ont été utilisés, afin d'une part, de faciliter l'interprétation, et d'autre part, de faciliter la transposition des résultats à l'échelle des pièces industrielles. L'étude présentée ici vise à évaluer les conséquences mécaniques à travers l'évolution d'indicateurs mécaniques (comportement et fatigue) et à identifier les mécanismes physico-chimiques à l'origine de ces évolutions.*

**Mots clés :** Caoutchouc naturel chargé ; Vieillissement thermo-oxydatif ; Fatigue.

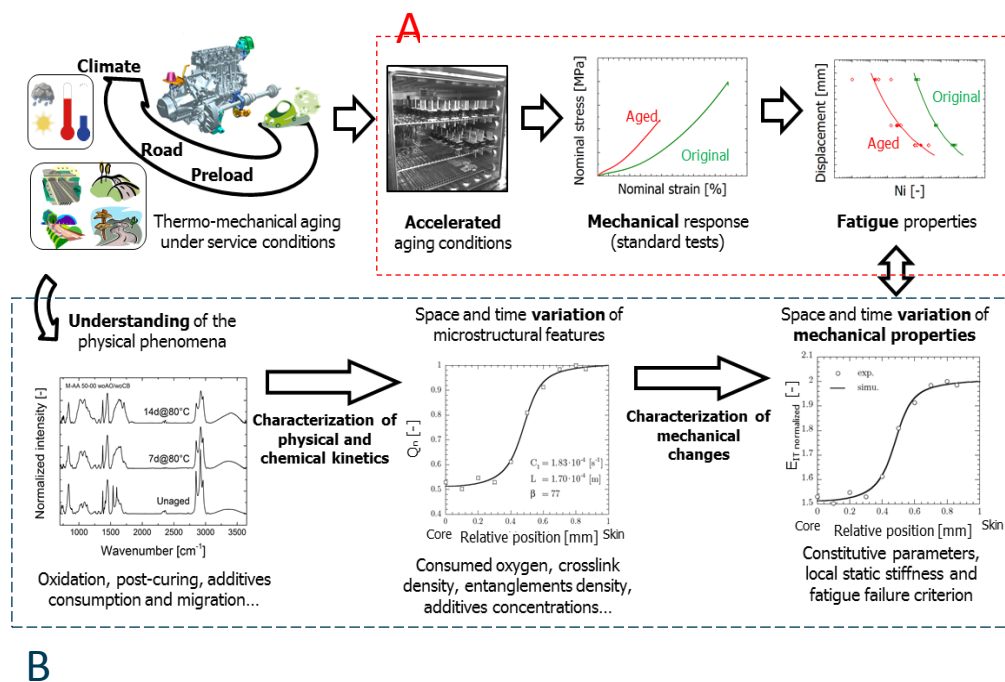
## 1. Introduction

Dans le secteur automobile et les pièces élastomères en particulier, l'insertion de la problématique environnementale se traduit par la proposition de nouveaux matériaux respectant les plus récentes contraintes environnementales (REACH et EURO6). Ils offrent par ailleurs une meilleure résistance au vieillissement thermique du fait de la hausse des températures de fonctionnement des moteurs visant à réduire les émissions de CO<sub>2</sub>. Les pièces doivent également être conçues pour répondre aux exigences d'utilisateurs partout dans le monde, avec des conditions climatiques et des profils routiers très exigeants. Ces nouvelles normes encouragent les caoutchoutiers à enrichir les règles semi-empiriques utilisées jusqu'à présent et à développer une nouvelle méthodologie intégrant dans la boucle de conception les effets du vieillissement thermo-oxydatif des élastomères.

## 2. Matériau de l'étude

Le matériau étudié est un élastomère NR/IR chargé au noir de carbone. Toutes les éprouvettes ont été fabriquées à partir du même lot de matière afin de limiter la dispersion pouvant provenir de la matrice NR et/ou du procédé de mélangeage. Le vieillissement aérobie a été réalisé dans des étuves avec un flux d'air contrôlé. Un protocole expérimental a été développé pour réaliser les essais de vieillissement sans oxygène en utilisant un film multicouche et une mise sous vide.

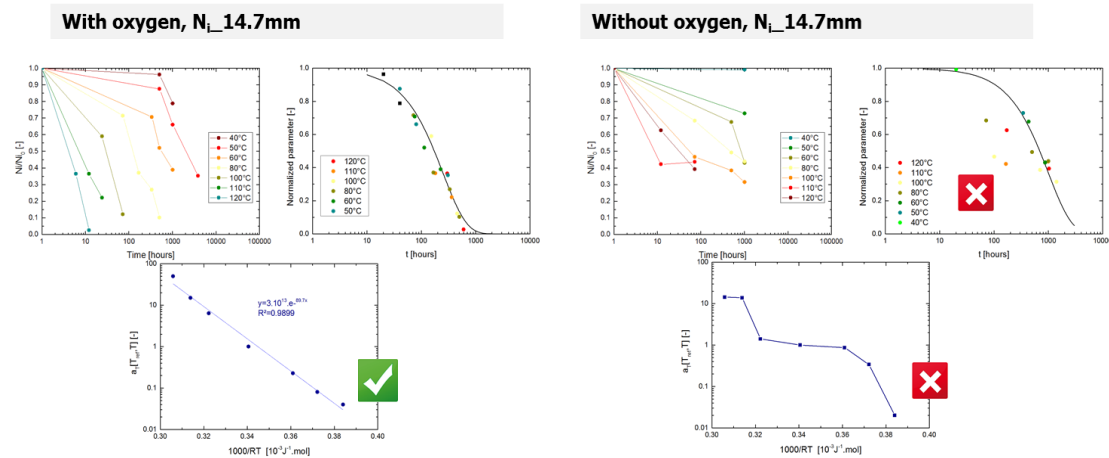
## 3. Proposition d'approche



**Figure 1.** Illustration des deux approches de dimensionnement.

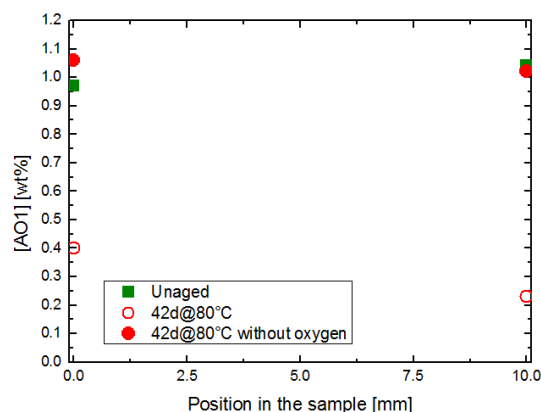
La figure 1 illustre les démarches proposées pour résoudre ce problème. Une première étape consiste à considérer le matériau au travers une approche mécanique moyenne/standard. Cette approche se base sur l'évolution d'indicateurs mécaniques représentatifs du comportement et de la fatigue. Elle repose sur l'utilisation conjointe du principe de l'équivalence du temps et de la température et de loi d'Arrhenius afin de quantifier leurs évolutions temporelles pour les conditions de service à partir de résultats obtenus pour des températures plus élevées[1]. Dans cette étude, de nombreux indicateurs ont été testés pour les différentes conditions de vieillissement étudiées (en présence ou non d'oxygène) : les déformation et contrainte à rupture, le module sécant pour différents niveaux de déformation et la durée de vie en fatigue. La limitation majeure de cette approche vient du fait que les éprouvettes analysées sont supposées homogènes. Or, suivant la combinaison des facteurs (température, oxygène, géométrie, temps), d'importants gradients peuvent apparaître. Par exemple, pour un vieillissement aérobie, sur les éprouvettes de fatigue un fort effet DLO (Diffusion Limited Oxidation) a été observé grâce à l'analyse des faciès de rupture (présence d'un anneau fragile). Ces conditions ne sont alors pas intégrées dans l'analyse car elles ne sont pas représentatives des conditions de service. La superposition temps-température a été réalisée pour une température de référence de 80°C. Pour des conditions de vieillissement aérobie, l'énergie d'activation est d'environ 90kJ/mol. Cette valeur est très proche de celles classiquement

rencontrées dans la littérature[2][3][4]. En revanche, pour un vieillissement anaérobie, la superposition temps/température démontre clairement un comportement non-Arrhenien.



**Figure 2.** Superposition temps-température pour la durée de vie en fatigue pour des conditions de vieillissement aérobie et anaérobie

Une campagne conséquente de caractérisations mécaniques et physico-chimiques a été entreprise afin d'identifier les mécanismes à l'origine des modifications microstructurales et responsables de l'évolution des propriétés mécaniques. A l'échelle moléculaire, l'identification des marqueurs chimiques a été réalisée grâce à de la spectroscopie infrarouge (ATR). Les caractéristiques du réseau de vulcanisation, notamment la proportion de ponts monosulfures, disulfures et polysulfures, ont été déterminées par des essais de gonflement séquentiel[5]. A l'échelle du réseau macromoléculaire, des essais de relaxation ont été réalisés afin d'évaluer la relaxation chimique, c'est-à-dire les coupures de chaînes, au cours du vieillissement [6]. Des mesures fines de la consommation d'oxygène par le matériau au cours du vieillissement ont également été effectuées suivant une méthode proposée par Assink et al. [7] et mise en place pour les besoins de l'étude. Des composants chimiques tels que les anti-oxydants et les composés volatiles sont susceptibles de diffuser par migration physique au cours du vieillissement. L'évolution de la concentration des antioxydants au cours du vieillissement a été quantifiée par chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (cf. figure 3). Le dosage qualitatif des composés volatiles a été réalisé par des essais d'analyse thermogravimétrique (ATG).



**Figure 3.** Evolution du pourcentage en poids d'anti-oxydants au cœur et en peau sur une éprouvette appelée AE42 (rayon de 20mm) pour des conditions de vieillissement aérobie et anaérobie

L'analyse de ces résultats à permis de proposer un scénario de dégradation et de comprendre partiellement les mécanismes à l'origine de l'évolution significative des indicateurs mécaniques. Cette étape est fondamentale pour identifier les indicateurs physico-chimiques pertinents, puis en quantifier l'évolution spatio-temporelle, première étape vers la prédiction de l'évolution des propriétés d'usage des structures industrielles visées.

### 3. Conclusion

L'étude présentée ici vise à étudier le vieillissement thermo-oxydatif d'un élastomère. Une large campagne de vieillissements accélérés suivis de caractérisations mécaniques et physico-chimiques a été réalisée afin d'identifier les mécanismes de dégradation majeurs. Une approche classique, l'équivalence temps-température a dans un premier temps été investiguée, et ses limites ont été mises en évidence. Une seconde approche vise à identifier les mécanismes physico-chimiques à l'origine de l'évolution d'indicateurs mécaniques pertinents (comportement et fatigue). Ces approches nous ont permis de détecter rapidement une différence entre vieillissement aérobie et anaérobie. Sur des temps de vieillissement courts, la présence d'un vieillissement physique commun aux deux types de vieillissement a été mis en exergue (extraction de composés volatiles). Pour des conditions de vieillissement anaérobie et à des temps de vieillissement relativement longs, un vieillissement purement thermique a pu être remarqué, plus particulièrement une évolution du réseau soufre. Le vieillissement chimique, quant à lui, semble intrinsèque au vieillissement de type aérobie. En raison de la nature complexe de la formulation utilisée, une identification complète des mécanismes n'a pas pu être réalisée ; il a été néanmoins possible d'en dégager les grandes tendances. La suite de cette étude va se concentrer essentiellement sur l'échelle moléculaire. L'évolution du réseau, c'est-à-dire, la compétition entre les coupures de chaînes et la réticulation au cours de l'oxydation, semble être un point crucial de compréhension.

### Références

- [1] L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, and J. Verdu, "Sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères," *Matér. Tech.*, vol. 95, no. 3, pp. 167–177, 2007.
- [2] M. Celina, J. Wise, D. K. Ottesen, K. T. Gillen, and R. L. Clough, "Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 68, no. 2, pp. 171–184, 2000.
- [3] M. Celina, K. T. Gillen, and R. A. Assink, "Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, no. 3, pp. 395–404, 2005.
- [4] V. Le Saux, P. Y. Le Gac, Y. Marco, and S. Calloch, "Limits in the validity of Arrhenius predictions for field ageing of a silica filled polychloroprene in a marine environment," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 99, pp. 254–261, 2014.
- [5] B. Saville and A. A. Watson, "Structural Characterization of Sulfur-Vulcanized Rubber Networks," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 100–148, Mar. 1967.
- [6] R. D. Andrews, A. V. Tobolsky, and E. E. Hanson, "The theory of permanent set at elevated temperatures in natural and synthetic rubber vulcanizates," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 19, no. 4, pp. 1099–1112, 1946.
- [7] R. A. Assink, M. Celina, J. M. Skutnik, and D. J. Harris, "Use of a respirometer to measure oxidation rates of polymeric materials at ambient temperatures," *Polymer*, vol. 46, no. 25, pp. 11648–11654, 2005.