



HAL
open science

Impact du vieillissement en air sur les propriétés en traction et en fatigue d'un polychloroprène chargé

Hugo Madeira, Pierre-Yves Le Gac, Maelenn Le Gall, Erwan Verron

► To cite this version:

Hugo Madeira, Pierre-Yves Le Gac, Maelenn Le Gall, Erwan Verron. Impact du vieillissement en air sur les propriétés en traction et en fatigue d'un polychloroprène chargé. 25e Congrès Français de Mécanique, Aug 2022, Nantes, France. hal-04349292

HAL Id: hal-04349292

<https://hal.science/hal-04349292v1>

Submitted on 17 Dec 2023

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

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

Impact du vieillissement en air sur les propriétés en traction et en fatigue d'un polychloroprène chargé

H. MADEIRA^{a,b}, P-Y. LE GAC^a, M. LE GALL^a, E. VERRON^b

a. IFREMER Centre de Bretagne, Laboratoire Comportement des Structures en Mer, 29280 Plouzané, France

b. Nantes Université, Ecole Centrale de Nantes, CNRS, GeM, UMR 6183, F-44000 Nantes, France

Mots clefs : Polychloroprène, Vieillissement, Fatigue

1 Introduction

Grâce à sa grande déformabilité ainsi qu'à sa bonne durée de vie en fatigue, le polychloroprène (CR) est un matériau de choix pour les amortisseurs et les revêtements de systèmes EMR (1). Comme la durée de vie de telles installations peut atteindre plus de vingt ans, il est crucial de prédire l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique de cet élastomère.

Lorsqu'il est exposé au vieillissement, le polychloroprène peut subir des altérations chimiques entraînant la dégradation de ses propriétés mécaniques. La majorité de la littérature sur le sujet traite de CR non chargé. Les mécanismes chimiques de dégradation en cours de vieillissement sont connus (2 ; 3), et leur impact sur les propriétés en traction a été déterminé pour plusieurs formulations (4 ; 5). Cependant, d'un point de vue industriel, des charges comme le noir de carbone sont souvent ajoutés aux formulations de CR afin d'en augmenter certaines propriétés mécaniques. L'effet des charges sur la dégradation chimique des élastomères est connu (6 ; 7 ; 8), et des recherches ont été menées sur leur effet sur les propriétés en traction de CR vieillis (9). Toutefois, à notre connaissance, l'effet du vieillissement sur les propriétés en fatigue d'un CR chargé n'a jamais été étudié, alors que cette donnée est indispensable pour les applications EMR.

L'objectif de cet article est d'évaluer l'effet du vieillissement en air sur les propriétés en traction et en fatigue d'un polychloroprène chargé. Pour ce faire, nous avons réalisé une campagne de vieillissement de cinq semaines, suivie par des mesures de densité ainsi que des essais de gonflement, de traction et de fatigue.

2 Matériaux et méthodes

2.1 Matériau et éprouvettes

Le matériau étudié est un polychloroprène chargé au noir de carbone (15 phr), dont la composition chimique exacte est donnée dans le Tableau 1. Le matériau est cuit à 177 °C pendant 4 minutes. Il est obtenu sous la forme de plaques de dimensions 50 × 50 × 2 mm³. Les éprouvettes de traction et de fatigue sont découpées dans ces plaques grâce à un emporte-pièce type 3 ISO-37.

Composant	Per hundred rubber
Polychloroprène	100
Noir de carbone	15
Soufre	1.875
MgO	4
ZnO	5
Acide stéarique	0.5
6PPD	3

TABLE 1 – Formulation du polychloroprène de l'étude

2.2 Procédure de vieillissement

Vieillissement

Avant le vieillissement, le matériau est scellé et mis sous vide dans des feuilles d'emballage stratifiées et exposé à 100°C pendant une semaine. A la fin de ce traitement thermique préliminaire, le matériau non vieilli est obtenu et toute exposition supplémentaire à 100°C est considérée comme du vieillissement. Des fours Memmert à convection d'air forcée sont utilisés, à la température de 100°C ± 2°C. Pour ce matériau et à cette température, l'oxydation peut être considérée comme homogène dans l'épaisseur des échantillons (10).

Conditions de vieillissement

En plus du matériau non vieilli, sept lots d'éprouvettes sont préparés à des temps de vieillissement compris entre deux jours et cinq semaines. Les lots sont introduits dans le four graduellement, de sorte que les vieillissements recherchés soient tous atteints au même moment.

2.3 Caractérisations

Des essais de gonflement, de traction ainsi que des mesures de densité sont effectués pour chaque temps de vieillissement considéré. Les essais de fatigue ne sont effectués que pour des temps de vieillissement allant jusqu'à trois semaines. Les résultats présentés dans cet article sont moyennés pour un même temps de vieillissement.

Essais de gonflement

Les échantillons vierges ou vieillis, au nombre de trois par temps de vieillissement, sont tout d'abord stockés pendant trois jours dans un dessiccateur à 40°C et à 0 % d'humidité pour que leur masse atteigne un plateau, noté m_i . Ensuite, ils sont immergés dans du toluène concentré pendant 24 h, atteignant leur saturation de gonflement avant la fin de cette durée. Après un séchage méticuleux des échantillons, ceux-ci sont pesés afin d'obtenir leur masse à l'état sec m_s ¹. La fraction volumique du polymère à l'état gonflé est donnée par l'Equation (1), où ρ_p et ρ_{tol} désignent respectivement les densités du polychloroprène et du toluène.

1. Toutes les pesées sont réalisées avec une précision de ± 0.1 mg

$$v_p = \frac{m_i/\rho_p}{m_i/\rho_p + (m_s - m_i)/\rho_{tol}} \quad (1)$$

D'une part, la théorie de Flory-Rehner (11 ; 12) relie la pression osmotique d'un élastomère gonflé à sa fraction volumique à l'état gonflé v_p . D'autre part, dans l'hypothèse d'un modèle de chaîne idéale (13), l'élasticité du réseau macromoléculaire peut être reliée à sa densité de réticulation ν . Par conséquent, le gonflement du polymère atteint son équilibre lorsque l'allongement des chaînes macromoléculaires contrebalance la pression osmotique, comme le décrit l'Equation (2).

$$\nu = \frac{v_0}{V_{tol}} \frac{[-\ln(1 - v_p) - v_p - \chi v_p^2]}{v_p^{1/3} v_0^{2/3} - \frac{v_p}{2}} \quad (2)$$

Le volume molaire du toluène V_{tol} est connu, tandis que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ est fixé à une valeur usuelle pour le CR (14). Nous faisons l'hypothèse que χ ne dépend pas du vieillissement. Un facteur correctif v_0 est utilisé afin de tenir compte de la présence de charges (15).

Pycnomètre à gaz

Les mesures de densité sont effectuées à l'aide d'un pycnomètre à gaz micrometrics AccuPyc II. Un volume proche de 1 cm³ de CR est utilisée pour réaliser la mesure. Pour chaque échantillon, la densité mesurée est une moyenne de 20 cycles d'analyse.

Essais de traction

Une machine Instron 5966 est utilisée avec un capteur de force 10 kN afin de réaliser les essais de traction. Les éprouvettes sont fixées sur des mors pneumatiques à une pression de 1 bar. De plus, un extensomètre Instron AVE acquiert la déformation en cours d'essai. Les essais sont réalisés à vitesse de déformation lente imposée $\dot{\lambda} = 0.01 \text{ s}^{-1}$. Trois éprouvettes sont testées par temps de vieillissement. Parmi les données récoltées, nous faisons le choix de nous concentrer sur la déformation à rupture λ_b , la contrainte vraie à rupture σ_b , ainsi qu'au Module d'Young E . Les propriétés à rupture sont obtenues directement grâce aux mesures de l'extensomètre. Le module d'Young est calculé en utilisant l'Equation (3), où C_1 et C_2 sont les paramètres de Mooney-Rivlin en traction uniaxiale (Equation (4)), identifiés aux faibles déformations pour λ entre 1 et 1.2 :

$$E = 6(C_1 + C_2) \quad (3)$$

$$\sigma = 2\left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda}\right)\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) \quad (4)$$

Essais de fatigue

Le montage des essais de fatigue est présenté sur la Figure 1. Sur la partie inférieure, sept éprouvettes à la même condition de vieillissement sont fixées sur une plateforme solidaire au bâti. Sur la partie supérieure, les éprouvettes sont supportées par un vérin électrique (Parker PRA 3810S). Les mors des plateformes sont vissés à un couple de 70 daN. Le rapport de charge est nul $R = 0$. Les essais sont menés à température ambiante. Avant chaque essai, les éprouvettes subissent une accommodation de 100 cycles à déformation maximale, suivie par 15 min de relaxation à déformation maximale. Lors d'un essai de fatigue, la plateforme supérieure se déplace de façon sinusoïdale à 2 Hz. Pendant l'essai, des images sont enregistrées par une caméra afin de déterminer la rupture des éprouvettes, qui constitue notre critère de fin de vie.



FIGURE 1 – Montage expérimental de fatigue sur vérins électriques

3 Résultats

Cette section présente les résultats des essais précédents. Dans les figures qui suivent, les barres d'erreur correspondent aux minima et maxima des valeurs obtenues à un même temps de vieillissement.

Réseau macromoléculaire

La Figure 2 présente les résultats des essais de gonflement. L'évolution de la densité de réticulation ν au cours du vieillissement peut être décrite en deux étapes. Premièrement, il est observé une période initiale pendant laquelle ν reste constante. Ensuite, la densité de réticulation augmente continuellement jusqu'à la fin du vieillissement. Cette évolution est en accord avec le comportement d'un CR non chargé (16). Par ailleurs, les mesures de densité présentées dans le Tableau 2 révèlent une légère variabilité de ρ_p selon le temps de vieillissement.

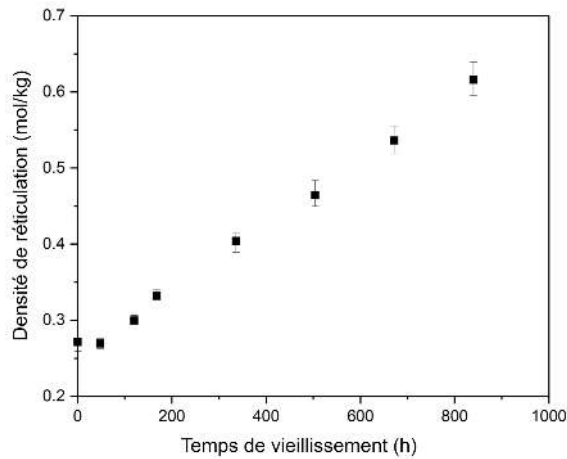


FIGURE 2 – Evolution de la densité de réticulation du polychloroprène au cours du vieillissement à 100 °C

Temps (h)	Densité ρ_p (-)
0	1.314
48	1.308
120	1.307
168	1.301
336	1.335
504	1.319
672	1.328
840	1.334

TABLE 2 – Evolution de la densité du polychloroprène au cours du temps de vieillissement à 100°C

Propriétés de traction

La Figure 3 présente des courbes contrainte-déformation du CR obtenues en traction uniaxiale à plusieurs temps de vieillissement à 100°C. L'évolution des propriétés de traction est décrite dans le Tableau 3. Le matériau présente un raidissement important, visible tout particulièrement à faibles déformations. En effet, le module d'Young augmente continuellement et atteint plus de cinq fois sa valeur initiale après cinq semaines à 100°C. De plus, la déformation et la contrainte à rupture chutent quand le matériau est sujet au vieillissement.

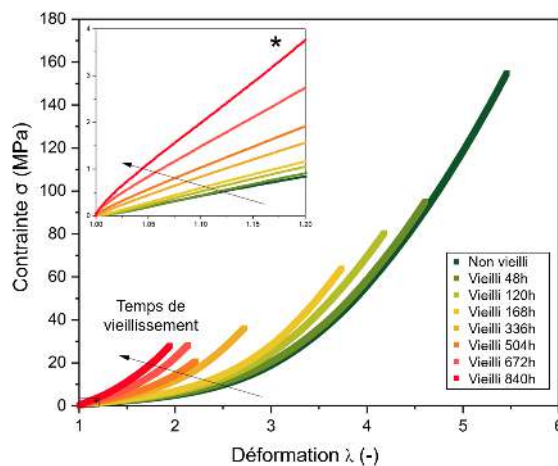


FIGURE 3 – Courbes contrainte déformation pour plusieurs temps de vieillissement à 100°C

t_{vx} (h)	λ_b (-)	σ_b (MPa)	E (MPa)
0	5.48	146.1	4.0
48	4.75	99.7	4.3
120	4.31	78.8	5.2
168	3.82	67.0	5.7
336	2.61	29.9	8.6
504	2.22	20.7	9.3
672	2.18	30.3	15.4
840	1.88	26.3	23.3

TABLE 3 – Propriétés de traction à différents temps de vieillissement à 100°C

Durée de vie en fatigue

Des essais de fatigue ont été réalisés sur le matériau non vieilli afin de déterminer sa courbe de Wöhler, i.e. le nombre de cycles à rupture N pour un domaine de déformation λ_{max} compris entre 2 et 4.5, à $R = 0$. La courbe de Wöhler du matériau non vieilli est présentée sur la Figure 4 : la durée de vie en fatigue N décroît pour des déformations maximales imposées croissantes.

Afin d'évaluer l'influence du vieillissement, des essais de fatigue sont alors menés à déformation maximale imposée pour différents temps de vieillissement. Le choix de la déformation à imposer s'appuie sur la courbe de Wöhler : il a été choisi de se placer à $\lambda_{max} = 2$ car cela produit une plage de variation de N satisfaisante pour des durées d'essais acceptables. L'évolution de la durée de vie des échantillons à ce niveau de déformation est représentée sur la Figure 5. Le vieillissement provoque une chute brutale de la durée de vie en fatigue.

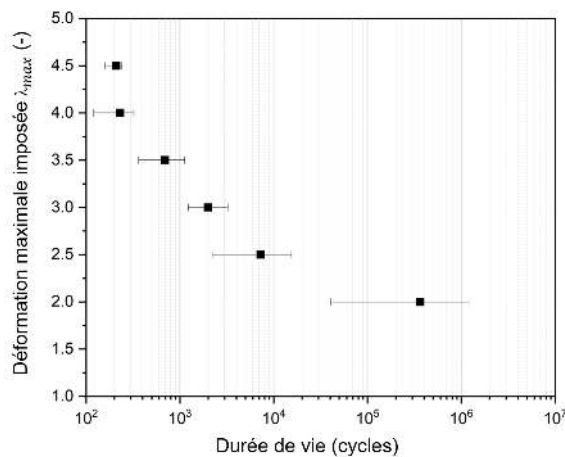


FIGURE 4 – Courbe de Wöhler du matériau non vieilli

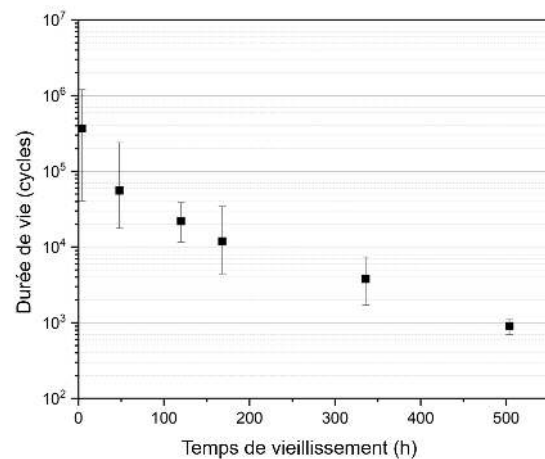


FIGURE 5 – Evolution de la durée de vie en fatigue en fonction du temps de vieillissement à 100°C

Conclusion

Lorsqu'il est soumis au vieillissement en air, le polychloroprène chargé se dégrade par thermo-oxydation. Cette dégradation se traduit à l'échelle macromoléculaire par une augmentation de la densité de réticulation du matériau. A l'échelle macroscopique, ses propriétés de traction à rupture diminuent, un important raidissement est observé mais surtout, la durée de vie en fatigue chute brutalement. De prochaines investigations auront pour but de corrélérer l'évolution du réseau macromoléculaire avec les propriétés en traction et en fatigue.

Références

- [1] P. Davies, P.-Y. Le Gac, M. Le Gall, M. Arhant, C. Humeau, Durability of polymers and composites : The key to reliable marine renewable energy production, in : Volume 10 : Ocean Renewable Energy, American Society of Mechanical Engineers, Madrid, Spain, 2018. doi:10.1115/OMAE2018-77558.

- [2] P. Y. Le Gac, G. Roux, J. Verdu, P. Davies, B. Fayolle, Oxidation of unvulcanized, unstabilized polychloroprene : A kinetic study, *Polymer Degradation and Stability* 109 (2014) 175–183. doi : 10.1016/j.polyimdegradstab.2014.06.019.
- [3] P. Y. Le Gac, M. Celina, G. Roux, J. Verdu, P. Davies, B. Fayolle, Predictive ageing of elastomers : Oxidation driven modulus changes for polychloroprene, *Polymer Degradation and Stability* 130 (2016) 348–355. doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2016.06.014.
- [4] M. Nait Abdelaziz, G. Ayoub, X. Colin, M. Benhassine, M. Mouwakeh, New developments in fracture of rubbers : Predictive tools and influence of thermal aging, *International Journal of Solids and Structures* 165 (2019) 127–136. doi:10.1016/j.ijsolstr.2019.02.001.
- [5] T. H. Anh, T. Vu-Khanh, Effects of thermal aging on fracture performance of polychloroprene, *Journal of Materials Science* 40 (19) (2005) 5243–5248. doi:10.1007/s10853-005-4418-x.
- [6] F. Delor, J. Lacoste, J. Lemaire, N. Barrois-Oudin, C. Cardinet, Photo- and thermal ageing of polychloroprene : Effect of carbon black and crosslinking, *Polymer Degradation and Stability* 53 (3) (1996) 361–369. doi:10.1016/0141-3910(96)00097-3.
- [7] J. R. Shelton, Aging and oxidation of elastomers, *Rubber Chemistry and Technology* 30 (5) (1957) 1251–1290. doi:10.5254/1.3542760.
- [8] N. Mathew, S. De, Thermo-oxidative ageing and its effect on the network structure and fracture mode of natural rubber vulcanizates, *Polymer* 24 (8) (1983) 1042–1054. doi:10.1016/0032-3861(83)90158-1.
- [9] R. Bouaziz, L. Truffault, R. Borisov, C. Ovalle, L. Laiarinandrasana, G. Miquelard-Garnier, B. Fayolle, Elastic properties of polychloroprene rubbers in tension and compression during ageing, *Polymers* 12 (10) (2020) 2354. doi:10.3390/polym12102354.
- [10] M. Celina, J. Wise, D. Ottesen, K. Gillen, R. Clough, Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene, *Polymer Degradation and Stability* 68 (2) (2000) 171–184. doi:10.1016/S0141-3910(99)00183-4.
- [11] P. J. Flory, J. Rehner, Statistical mechanics of crosslinked polymer networks I. rubberlike elasticity, *The Journal of Chemical Physics* 11 (11) (1943) 512–520. doi:10.1063/1.1723791.
- [12] P. J. Flory, J. Rehner, Statistical mechanics of crosslinked polymer networks II. swelling, *The Journal of Chemical Physics* 11 (11) (1943) 521–526. doi:10.1063/1.1723792.
- [13] L. R. G. Treloar, *The Physics of rubber elasticity*, 3rd Edition, Clarendon Press, Oxford, 2005.
- [14] C. J. Sheehan, A. L. Bisio, Polymer/solvent interaction parameters, *Rubber Chemistry and Technology* 39 (1) (1966) 149–192. doi:10.5254/1.3544827.
- [15] G. Kraus, Degree of cure in filler-reinforced vulcanizates by the swelling method, *Rubber Chemistry and Technology* 30 (3) (1957) 928–951. doi:10.5254/1.3542738.
- [16] P.-Y. Le Gac, P.-A. Albouy, B. Fayolle, J. Verdu, Relationship between macromolecular network and fatigue properties of unfilled polychloroprene rubber, *Polymer Degradation and Stability* 192 (2021) 109669. doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2021.109669.