

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DU
DOCTORAT EN GÉNIE
Ph.D.

PAR
Cédric NOHILÉ

ÉTUDE DE L'EFFET DU GONFLEMENT PAR LES SOLVANTS SUR LES
PROPRIÉTÉS DU CAOUTCHOUC BUTYLE

MONTREAL, LE 04 JUIN 2010

©Tous droits réservés, Cédric NOHILÉ, 2010

PRÉSENTATION DU JURY

CETTE THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉE

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Toan Vu-Khanh, directeur de thèse
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

Mme Natalia Nuno, président du jury
Département de génie de la production à l'École de technologie supérieure

M. Éric David, membre du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

Mme Patricia Dolez, membre du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Armand Soldera, examinateur externe
Département de chimie à la Faculté des Sciences de l'Université Sherbrooke

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 03 MARS 2010

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse le Professeur Toan Vu-Khanh, qui a su me guider au cours de ces années. Ce fut un privilège de travailler à ses côtés et j'ai beaucoup appris avec lui tant du point de vue scientifique que du point de vue humain.

Je souhaite aussi remercier le Docteur Patricia Dolez ainsi que tous les membres de l'équipe de la Chaire de recherche en matériaux et équipements de protection utilisés en santé et sécurité du travail de l'ÉTS pour leurs conseils et leur soutien.

Enfin j'aimerais remercier chacun des membres du jury pour le temps pris afin d'évaluer ce travail.

ÉTUDE DE L'EFFET DU GONFLEMENT PAR LES SOLVANTS SUR LES PROPRIÉTÉS DU CAOUTCHOUC BUTYLE

Cédric NOHILÉ

RÉSUMÉ

En matière de protection individuelle contre les risques chimiques et biologiques, les polymères et particulièrement les élastomères sont parmi les matériaux les plus utilisés pour la confection d'équipements de protection individuelle. Au niveau des élastomères, le caoutchouc butyle est sans nul doute l'un des plus performants contre les risques chimiques. Cependant, bien que résistant à la plupart des agressions chimiques, le butyle est sensible aux solvants non polaires. Ceux-ci pénètrent aisément le polymère et peuvent modifier de manière dramatique ses propriétés. Cette situation présente un large risque pour les utilisateurs d'équipements de protection en butyle et nécessite une meilleure connaissance du problème.

Ces travaux ont eu pour but, dans un premier temps, de déterminer les paramètres qui contrôlent la résistance du caoutchouc butyle face aux solvants puis dans un deuxième temps d'étudier l'effet que le gonflement du caoutchouc butyle peut avoir sur ses propriétés. Les recherches qui ont été réalisées montrent que la résistance du butyle face aux solvants semble être contrôlée par trois paramètres majeurs : la famille chimique à laquelle appartient le solvant, sa pression de vapeur saturante et son volume molaire. D'autre part, cette étude montre que le gonflement du butyle par un solvant peut modifier les propriétés mécaniques de ce dernier de façon irréversible. Ces changements sont attribuables d'une part à l'extraction de plastifiants par le solvant et d'autre part à la dégradation de la structure physicochimique du réseau polymère. Cette dégradation peut être reliée à un phénomène de gonflement différentiel qui semble être contrôlé par le flux de solvant au sein du caoutchouc. Ces résultats d'une part remettent en question certaines croyances générales dans le domaine de la protection contre les risques chimiques et d'autre part ouvrent de nouvelles perspectives pour le développement d'outils prédictifs du comportement du butyle en présence de solvants.

STUDY OF THE EFFECT OF SOLVENT SWELLING ON THE PROPERTIES OF BUTYL RUBBER

Cédric NOHILÉ

ABSTRACT

Polymers and in particular elastomers are widely used for personal protective equipment against chemical and biological hazards. Among them, butyl rubber is one of the most effective elastomers against chemicals. However, if this rubber has a very good resistance to a wide range of them, it is sensitive to non polar solvents. These solvents will easily swell the material and may dramatically affect its properties. This situation may involve a large risk for butyl rubber protective equipment users. It is thus essential to improve the understanding of the effect of solvents on the properties of butyl rubber.

The research that was carried out had two objectives: to identify the parameters controlling the resistance of butyl rubber to solvents and to study the effect of swelling on the properties of butyl rubber. The results show that the resistance of butyl rubber to solvents appears to be controlled by three main parameters: the chemical class of the solvent, its saturation vapor pressure and its molar volume. In addition, swelling affects butyl rubber mechanical properties in a permanent way. The effects can be attributed to the extraction of plasticizers by the solvent and to the degradation of the physico-chemical structure of the polymer network. This chemical degradation was linked to a phenomenon of differential swelling which seems to be controlled by the solvent flow inside the material. These results question some general beliefs within the field of protection against chemical risks. They also open new perspectives for the development of predictive tools relative to the behavior of butyl rubber in the presence of solvents

TABLE DES MATIÈRES

| | Page |
|--|------|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 1 NATURE ET PROPRIÉTÉS DU CAOUTCHOUC BUTYLE..... | 5 |
| 1.1 Nature du butyle..... | 5 |
| 1.2 Propriétés du butyle | 6 |
| 1.3 Les applications du butyle | 7 |
| CHAPITRE 2 TECHNIQUES ET APPAREILLAGES DE CARACTÉRISATION..... | 8 |
| 2.1 La spectroscopie infrarouge..... | 8 |
| 2.1.1 Présentation de la technique..... | 8 |
| 2.1.2 Description de l'appareillage | 11 |
| 2.2 Les analyses thermiques | 13 |
| 2.2.1 L'analyse thermique différentielle (ATD)..... | 13 |
| 2.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)..... | 15 |
| 2.2.3 Présentation du l'appareil TG/DTA..... | 15 |
| 2.3 Tests de traction mécanique..... | 16 |
| 2.3.1 Principe de la technique..... | 16 |
| 2.3.2 Description de l'appareillage..... | 18 |
| CHAPITRE 3 ÉTUDE DES PARAMÈTRES CONTROLANT LE GONFLEMENT DU BUTYLE..... | 19 |
| 3.1 La théorie des paramètres de solubilité..... | 19 |
| 3.1.1 Le paramètre de solubilité de Hildebrand..... | 20 |
| 3.1.2 Les paramètres de solubilité de Hansen..... | 21 |
| 3.1.3 Les paramètres de solubilité de Hansen du butyle..... | 24 |
| 3.2 Autres paramètres pouvant avoir une influence sur le taux de gonflement du butyle par un solvant..... | 24 |
| 3.3 Identification des paramètres qui contrôlent le taux de gonflement du butyle par un solvant..... | 26 |
| 3.3.1 Démarche et protocole expérimental | 26 |
| 3.3.2 Résultats et discussions..... | 30 |
| 3.3.3 Méthode des plans d'expérience..... | 36 |
| 3.3.4 Classification selon la famille chimique | 47 |
| 3.4 Conclusions..... | 57 |
| CHAPITRE 4 INTRODUCTION À LA MÉCANIQUE DES ÉLASTOMÈRES..... | 58 |
| 4.1 Théorie moléculaire classique de l'élasticité des élastomères (Théorie de Gauss) | 58 |
| 4.1.1 Structure et comportement d'une macromolécule polymère linéaire | 58 |
| 4.1.2 Le modèle de la chaîne liée librement | 63 |
| 4.1.3 Le modèle de la chaîne gaussienne..... | 66 |
| 4.1.4 Loi de Gauss et fonctions gaussiennes | 70 |

| | | |
|--|--|-----|
| 4.1.5 | Structure d'un élastomère idéal | 75 |
| 4.1.6 | Nature et origine des propriétés élastiques d'un élastomère idéal | 76 |
| 4.1.7 | Équation de Gauss..... | 80 |
| 4.1.8 | Effet du gonflement sur le comportement mécanique des élastomères selon le modèle de Gauss | 89 |
| 4.2 | Théorie de Mooney-Rivlin..... | 90 |
| CHAPITRE 5 EFFET DU GONFLEMENT PAR LES SOLVANTS SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET LA STRUCTURE PHYSICOCHIMIQUE DU CAOUTCHOUC BUTYLE | | |
| | | 103 |
| 5.1 | Justification de l'importance de l'étude..... | 103 |
| 5.2 | Protocole expérimental | 105 |
| 5.2.1 | Analyse des échantillons gonflés à court terme (72 heures)..... | 105 |
| 5.2.2 | Analyse des échantillons gonflés à long terme (un mois)..... | 119 |
| 5.3 | Conclusions..... | 123 |
| CHAPITRE 6 EFFET DE LA FRÉQUENCE DES CYCLES DE GONFLEMENT SUR LES PROPRIÉTÉS DU CAOUTCHOUC BUTYLE..... | | |
| | | 125 |
| 6.1 | Introduction..... | 125 |
| 6.2 | Protocole expérimental | 126 |
| 6.3 | Effet des cycles de gonflement sur les propriétés physiques du caoutchouc butyle..... | 128 |
| 6.3.1 | Effet sur la masse des échantillons | 129 |
| 6.3.2 | Effet sur la densité des échantillons et discussions sur la nature des produits extraits lors des traitements..... | 133 |
| 6.4 | Effet des cycles de gonflement/dégonflement sur les propriétés thermiques du caoutchouc butyle. | 138 |
| 6.5 | Effet des cycles de gonflement sur les propriétés mécaniques du caoutchouc butyle.. | 143 |
| 6.5.1 | Résultats des tests mécaniques..... | 143 |
| 6.5.2 | Discussions | 147 |
| 6.6 | Effet des cycles de gonflement sur les propriétés barrières du caoutchouc butyle..... | 156 |
| 6.6.1 | Démarche et protocole expérimental | 156 |
| 6.6.2 | Résultats et discussions..... | 157 |
| 6.7 | Conclusions..... | 160 |
| CHAPITRE 7 DISCUSSIONS..... | | |
| | | 163 |
| 7.1 | Étude thermodynamique du phénomène de gonflement des élastomères par les solvants. | 163 |
| 7.1.1 | Influence de l'enthalpie (chaleur) de mélange ΔH_{GE} | 164 |
| 7.1.2 | Influence de l'entropie de mélange ΔS_{GE} | 165 |
| 7.1.3 | Influence de la variation d'énergie libre élastique par mole de solvant absorbée W_{MOL} | 165 |
| 7.1.4 | Étude de la capacité d'un solvant à modifier un élastomère au cours du gonflement de ce dernier..... | 166 |
| 7.2 | Étude des phénomènes responsables de la dégradation du caoutchouc butyle lors d'un cycle de gonflement..... | 169 |

| | | |
|---|--|-----|
| 7.3 | Étude des paramètres qui contrôlent le taux de dégradation par gonflement différentiel..... | 171 |
| 7.3.1 | Identification des facteurs qui pourraient influencer le gonflement différentiel d'un polymère par un solvant..... | 171 |
| 7.3.2 | Étude préliminaire qualitative..... | 172 |
| 7.3.3 | Étude de l'effet des paramètres de diffusion et de perméabilité sur la capacité de dégradation des solvants | 175 |
| CONCLUSION | | 188 |
| LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | | 191 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | Page |
|--------------|--|------|
| Tableau 1.1 | Propriétés du butyle | 6 |
| Tableau 1.2 | Perméabilité relative aux gaz de quelques élastomères | 7 |
| Tableau 3.1 | Paramètres de solubilité du Butyle | 24 |
| Tableau 3.2 | Valeurs du taux de gonflement S_v obtenu à l'équilibre, de l'affinité A avec le caoutchouc (selon l'approche de Hansen), du volume molaire V_M , et de la pression de vapeur saturante P_{vs} (25 °C) pour chacun des 32 solvants respectant le critère de 10% de gonflement minimum. | 28 |
| Tableau 3.3 | Liste des solvants d'affinité comprise entre 3 et 4 (groupe I) et 5 et 6 (groupe II). | 33 |
| Tableau 3.4 | Plan d'expérience complet 2^3 | 41 |
| Tableau 3.5 | Niveaux définis pour chacun des trois facteurs étudiés | 42 |
| Tableau 3.6 | Plan d'expérience réalisé avec les huit solvants sélectionnés..... | 43 |
| Tableau 3.7 | Effets de l'affinité chimique, du volume molaire et de la pression de vapeur saturante des solvants sur le taux de gonflement maximal du butyle..... | 44 |
| Tableau 3.8 | Comparaison des réponses de solvants équivalents selon les tests 3 et 7 .. | 45 |
| Tableau 3.9 | Plan d'expérience complet après remplacement des solvants des tests 3 et 7 (O-Xylène et Nitrobenzène) par deux solvants équivalents (Carbonate de Diéthyle et Tétrachloroéthylène)..... | 46 |
| Tableau 3.10 | Effets de l'affinité chimique, du volume molaire et de la pression de vapeur saturante des solvants sur le taux de gonflement maximal du butyle après remplacement des solvants dans les tests 3 et 7. | 46 |
| Tableau 3.11 | Caractéristiques des 10 meilleurs solvants | 48 |
| Tableau 3.12 | Liste et propriétés des solvants représentant la famille des hydrocarbures aromatiques..... | 49 |
| Tableau 3.13 | Liste et propriétés des solvants représentant la famille des hydrocarbures aliphatiques chlorés | 49 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Tableau 3.14 | Valeurs des coefficients de corrélation obtenus entre le taux de gonflement et chacun des trois paramètres étudiés..... | 52 |
| Tableau 3.15 | Présentation et caractéristiques des solvants représentant la famille des hydrocarbures aliphatiques utilisés pour les tests sur le butyle 400.... | 54 |
| Tableau 5.1 | Effet de la diffusion d'un solvant sur les propriétés d'un caoutchouc naturel vulcanisé avec cinq systèmes de vulcanisation différents, avant, pendant et après gonflement..... | 104 |
| Tableau 5.2 | Valeurs du taux de gonflement volumique maximal S_v (%) obtenues à l'issue des 72h d'immersion et du taux de perte de masse (PM) mesuré après la semaine de séchage pour chacun des cinq solvants..... | 106 |
| Tableau 5.3 | Valeurs du facteur de contraction volumique k et de la perte de volume (PV) associée à ce dernier pour chacun des cinq solvants utilisés | 107 |
| Tableau 5.4 | Valeurs du module de cisaillement G et des constantes de Mooney C_1 et C_2 obtenue avant et après traitements dans les cinq solvants utilisé (écarts type entre parenthèses)..... | 112 |
| Tableau 5.5 | Valeurs théoriques et expérimentales du module de cisaillement après contraction volumique suite aux traitements dans chacun des cinq solvants | 115 |
| Tableau 5.6 | Valeurs de l'allongement résiduel permanent mesuré après une élongation de 100%, avant (échantillon natif) et après traitement dans chacun des cinq solvants utilisés..... | 117 |
| Tableau 5.7 | Valeurs obtenues en termes de taux de gonflement (S_v (%)) et de perte de masse pour le chloroforme et le cyclohexane pour des durées de gonflement de trois jours et un mois..... | 119 |
| Tableau 5.8 | Valeurs du module de cisaillement G et des constantes C_1 et C_2 de Mooney-Rivlin pour les éprouvettes de caoutchouc butyle non gonflées et après séchage pour des durées de gonflement de 72h et d'un mois dans le cyclohexane et le chloroforme (écart type entre parenthèses)..... | 122 |
| Tableau 6.1 | Teneur en plastifiants (P_{EXT}) des résidus extraits après chacun des traitements..... | 137 |
| Tableau 6.2 | Taux de pertes de masse enregistrés à la suite des trois traitements effectués dans le cyclohexane..... | 157 |
| Tableau 7.1 | Capacité de dégradation des solvants utilisés dans le chapitre 6 | 172 |

| | |
|-------------|--|
| Tableau 7.2 | Étude comparative préliminaire entre le pouvoir de dégradation des solvants (C_d) et les trois paramètres étudiés173 |
| Tableau 7.3 | Paramètres de perméation de l'hexane, le trichloroéthylène et le O-Xylène pour les gants en butyle Best-878179 |
| Tableau 7.4 | Coefficients de corrélation $R_{C_d}(\sqrt{R})$, obtenu entre la variation de chacun des six paramètres étudiés et la variation de la capacité de dégradation des solvants182 |
| Tableau 7.5 | Comparaison des effets du trichloroéthylène et de l'hexane sur la plaque (P) et les gants (G) en caoutchouc butyle.....183 |

LISTE DES FIGURES

| | Page |
|------------|--|
| Figure 1.1 | Synthèse du butyle5 |
| Figure 2.1 | Description des modes de déformations moléculaires générées par radiations infrarouges.....9 |
| Figure 2.2 | Modes vibrationnels du groupement méthylène10 |
| Figure 2.3 | FT-IR Nicolet 6700 et son système d'imagerie Nicolet Continuum XL ...12 |
| Figure 2.4 | Description du fonctionnement d'un spectromètre moderne à transformée de Fourier12 |
| Figure 2.5 | Description du dispositif de thermocouples permettant de mesurer les différences de température entre l'échantillon et le témoin.....14 |
| Figure 2.6 | Diamond TG/DTA de Perkin Elmer16 |
| Figure 2.7 | Description du fonctionnement d'une machine de traction.17 |
| Figure 2.8 | Machine de traction Alliance RF/20018 |
| Figure 3.1 | Représentation de la sphère de solubilité de Hansen pour un polymère P 23 |
| Figure 3.2 | Variation du taux de gonflement (S_v) en fonction de l'affinité des solvants avec le caoutchouc butyle selon l'approche de Hansen (A).....30 |
| Figure 3.3 | Variation du taux de gonflement S_v en fonction du volume molaire des solvants V_M31 |
| Figure 3.4 | Variation du taux de gonflement S_v en fonction de la pression de vapeur saturante des solvants P_{vs}32 |
| Figure 3.5 | Variation du taux de gonflement S_v en fonction du volume molaire des solvants V_M groupés par affinité.34 |
| Figure 3.6 | Variation du taux de gonflement S_v en fonction de la pression de vapeur saturante des solvants P_{vs} groupés par affinité.....35 |
| Figure 3.7 | Méthode traditionnelle d'expérimentation.....38 |
| Figure 3.8 | Maillage du domaine de validité des variables A et B.....39 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure 3.9 | Variation du taux de gonflement (S_v) en fonction de l'affinité des solvants avec le caoutchouc butyle selon l'approche de Hansen (A), les solvants étant regroupés en fonction de leur famille chimique..... | 50 |
| Figure 3.10 | Variation du taux de gonflement S_v en fonction du volume molaire des solvants V_M groupés par famille chimique..... | 51 |
| Figure 3.11 | Variation du taux de gonflement S_v en fonction de la pression de vapeur saturante des solvants P_{vs} groupés par famille chimique..... | 52 |
| Figure 3.12 | Variation du taux de gonflement S_v du butyle-400 en fonction du volume molaire V_M des solvants de la famille des hydrocarbures aliphatiques purs. | 55 |
| Figure 3.13 | Variation du taux de gonflement S_v du butyle-400 en fonction de la pression de vapeur saturante des solvants de la famille des hydrocarbures aliphatiques P_{vs} | 56 |
| Figure 4.1 | Structure d'une macromolécule de polyéthylène en conformation zig-zag planaire..... | 59 |
| Figure 4.2 | Disposition et enchaînement géométrique des liaisons C-C qui composent une macromolécule de polyéthylène. | 60 |
| Figure 4.3 | Description de trois des innombrables conformations que peut prendre une chaîne polymère de longueur L | 62 |
| Figure 4.4 | Le modèle de la chaîne liée librement est assimilable à une règle de menuisier qui se déplie comme le montre la figure. | 64 |
| Figure 4.5 | Représentation de la chaîne OA détachée du reste du réseau polymère et munie d'un système de coordonnées dont l'origine est le point O. | 67 |
| Figure 4.6 | Représentation de quatre des innombrables conformations que peut prendre une chaîne gaussienne de longueur L | 69 |
| Figure 4.7 | Fonctions de distribution Gaussienne du vecteur r avec $\rho = 30\text{nm}$ | 73 |
| Figure 4.8 | Description d'un réseau élastomère composé de 3 chaînes reliées entre elles au point O avec r_1 , r_2 et r_3 les vecteurs définis par les extrémités de ces chaînes. | 80 |
| Figure 4.9 | Effet de la déformation d'un échantillon d'élastomère sur les vecteurs OA caractérisant les chaînes moléculaires du réseau. | 82 |
| Figure 4.10 | Un échantillon en élastomère de longueur initiale L_i est déformé par une force de tension F | 87 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figure 4.11 | Description des étapes de déformation d'un cylindre de matériau hyperélastique selon l'expérience réalisée par Mooney. | 92 |
| Figure 4.12 | Essai de traction simple selon la théorie de Rivlin. | 97 |
| Figure 4.13 | Comportement mécanique du caoutchouc butyle lors d'un cycle de traction simple pour un allongement de 100%. | 100 |
| Figure 4.14 | Variation du taux de gonflement du caoutchouc butyle en fonction du temps une fois les échantillons sortis des cuves de trempage. Les échantillons sont retirés au temps $t = 0$ | 101 |
| Figure 5.1 | Analyse au microscope optique du résidu obtenu en fond de cuve par gonflement du butyle par du chloroforme. | 108 |
| Figure 5.2 | Spectre infrarouge obtenu en analysant le résidu extrait après traitement dans le chloroforme. | 109 |
| Figure 5.3 | Comportement mécanique des éprouvettes de traction avant et après traitements dans les cinq solvants utilisés. | 111 |
| Figure 5.4 | Variation du module de cisaillement G et des constantes de Mooney C_1 et C_2 en fonction du taux de gonflement obtenu à l'équilibre dans les solvants. | 113 |
| Figure 5.5 | Variation du module de cisaillement G et des constantes de Mooney C_1 et C_2 en fonction du taux de perte de masse enregistré après séchage des échantillons. | 114 |
| Figure 5.6 | Comportement mécanique du caoutchouc butyle lors d'un cycle de chargement, déchargement en traction. | 117 |
| Figure 5.7 | Variation du taux de déformation permanente après un étirement de 100% en fonction du taux de perte de masse après un cycle de gonflement. | 118 |
| Figure 5.8 | Comportement mécanique des éprouvettes de traction avant et après traitements dans le chloroforme et le cyclohexane pour des durées de 3 jours et 1 mois de gonflement. | 121 |
| Figure 5.9 | Variation du module de cisaillement G et des constantes C_1 et C_2 de Mooney-Rivlin pour les éprouvettes avant et après traitement pour des durées de gonflement de 72h et de 1 mois dans le cyclohexane et le chloroforme. | 123 |
| Figure 6.1 | Schéma illustrant le déroulement des quatre différents traitements appliqués au polymère pour chacun des solvants sélectionnés. | 127 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figure 6.2 | Évolution en fonction du temps du taux de gonflement du caoutchouc butyle dans les quatre solvants sélectionnés. | 128 |
| Figure 6.3 | Variation du taux de perte de masse après les traitements dans l'hexane pour les échantillons de forme carrée et les éprouvettes de traction en fonction du nombre de cycles de gonflement/dégonflement. | 129 |
| Figure 6.4 | Variation du taux de perte de masse après les traitements dans l'hexène pour les échantillons de forme carrée et les éprouvettes de traction en fonction du nombre de cycles de gonflement/dégonflement. | 130 |
| Figure 6.5 | Variation du taux de perte de masse après les traitements dans le trichloroéthylène pour les échantillons de forme carrée et les éprouvettes de traction en fonction du nombre de cycles de gonflement/dégonflement. | 131 |
| Figure 6.6 | Variation du taux de perte de masse après les traitements dans le O-Xylène pour les échantillons de forme carrée et les éprouvettes de traction en fonction du nombre de cycles de gonflement/dégonflement. | 132 |
| Figure 6.7 | Variation de la densité du caoutchouc butyle en fonction du nombre de cycles de gonflement effectués dans les quatre solvants utilisés. | 134 |
| Figure 6.8 | Variation de la densité du caoutchouc butyle en fonction du taux de perte de masse enregistré après traitements dans les différents solvants. | 135 |
| Figure 6.9 | Variation de la masse et du flux de chaleur du flux de chaleur du caoutchouc butyle en fonction de la température, obtenue lors d'une analyse thermogravimétrique. | 136 |
| Figure 6.10 | Taux massique de plastifiant extrait à l'issue de chaque traitement. | 137 |
| Figure 6.11 | Variation de l'enthalpie de dégradation des échantillons de butyle en fonction des différents traitements. | 139 |
| Figure 6.12 | Variation de l'enthalpie de dégradation des échantillons de butyle en fonction des différents traitements dans l'hexane. | 140 |
| Figure 6.13 | Variation de l'enthalpie de dégradation des échantillons de butyle en fonction des différents traitements dans l'hexène. | 141 |
| Figure 6.14 | Variation de l'enthalpie de dégradation des échantillons de butyle en fonction des différents traitements dans le trichloroéthylène. | 142 |
| Figure 6.15 | Variation de l'enthalpie de dégradation des échantillons de butyle en fonction des différents traitements dans le O-Xylène. | 143 |

| | |
|-------------|--|
| Figure 6.16 | Évolution du comportement mécanique du caoutchouc butyle en fonction du nombre de cycles de gonflement dans le trichloroéthylène..144 |
| Figure 6.17 | Évolution du comportement mécanique du caoutchouc butyle en fonction du nombre de cycles de gonflement dans l'hexène.145 |
| Figure 6.18 | Évolution du comportement mécanique du caoutchouc butyle en fonction du nombre de cycles de gonflement dans l'hexane.146 |
| Figure 6.19 | Évolution du comportement mécanique du caoutchouc butyle en fonction du nombre de cycles de gonflement dans l'O-Xylène.....147 |
| Figure 6.20 | Faciès de rupture typique des échantillons natifs.148 |
| Figure 6.21 | Faciès de rupture d'un échantillon traité.....150 |
| Figure 6.22 | Faciès de rupture d'un échantillon traité.....151 |
| Figure 6.23 | Variation de l'allongement à la rupture des différentes éprouvettes de traction avant et après traitements en fonction du nombre de cycles de gonflement dans les solvants sélectionnés.....152 |
| Figure 6.24 | Variation de l'allongement à la rupture des éprouvettes de traction après traitements en fonction du nombre de cycles de gonflement effectués dans le O-Xylène.154 |
| Figure 6.25 | Variation de l'allongement à la rupture des éprouvettes de traction après traitements dans le O-Xylène en fonction du taux de perte de masse enregistré après traitements.....155 |
| Figure 6.26 | Schéma illustrant le déroulement des trois différents traitements appliqués au polymère dans le cyclohexane.157 |
| Figure 6.27 | Variation du taux de gonflement des échantillons préalablement traités, après 10 minutes d'immersion dans du cyclohexane, en fonction du nombre de cycles de gonflement réalisés lors des traitements.158 |
| Figure 6.28 | Variation du taux de gonflement, après 10 minutes d'immersion dans du cyclohexane, des échantillons préalablement traités, en fonction du taux de perte de masse enregistré après traitements.159 |
| Figure 7.1 | Diffusion d'un solvant dans une structure polymère.168 |
| Figure 7.2 | Schématisation du phénomène de gonflement différentiel et de la zone de forte contrainte qui est générée par ce dernier.170 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Figure 7.3 | Variation de la capacité de dégradation des solvants en fonction du temps qu'ils mettent pour atteindre l'équilibre. | 175 |
| Figure 7.4 | Représentation schématique et photographique de la cellule volumétrique. Les numéros 1 et 2 représentent respectivement la seringue de détection de niveau de solvant et la seringue de précision pour mesurer le volume du liquide qui traverse ou gonfle la membrane. | 178 |
| Figure 7.5 | Variation de la capacité de dégradation des solvants en fonction de leurs temps de claquage calculés par la méthode gravimétrique et la méthode volumétrique pour les gants en butyle Best 878. | 180 |
| Figure 7.6 | Variation de la capacité de dégradation des solvants en fonction de leurs taux de perméation calculés par la méthode gravimétrique et la méthode volumétrique pour les gants en butyle Best 878. | 181 |
| Figure 7.7 | Variation de la capacité de dégradation des solvants en fonction de leurs coefficients de diffusion calculés par la méthode gravimétrique et la méthode volumétrique pour les gants en butyle Best 878. | 182 |
| Figure 7.8 | Variation de la capacité de dégradation des solvants pour la plaque en butyle en fonction de leurs coefficients de diffusion calculés par la méthode gravimétrique et la méthode volumétrique sur les gants Best 878. | 185 |

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

| | |
|-----------------------------------|---|
| E_D | Énergie de cohésion de dispersion |
| E_P | Énergie de cohésion polaire |
| E_H | Énergie de cohésion des liaisons hydrogènes |
| E | Énergie de cohésion totale |
| ΔG_M | Énergie libre de mélange |
| ΔH_M | Enthalpie de mélange |
| ΔS_M | Entropie de mélange |
| R_a | Distance dans le repère d'Hansen |
| R_o | Rayon d'interaction de la sphère d'Hansen |
| T | Température absolue en Kelvin |
| V_M | Volume molaire en cm^3/mole |
| c | Concentration en g/cm^3 |
| i | indique l'élément, le solvant ou le composé ``i`` |
| Σ | Somme |
| σ_M | Contrainte réduite de Mooney |
| σ_{11} | Contrainte uniaxiale |
| λ | Allongement |
| C_1 | Constante de Mooney |
| C_2 | Constante de Mooney |
| δ_D | Paramètre de solubilité de dispersion d'Hansen |
| δ_H | Paramètre de solubilité des liaisons hydrogènes d'Hansen |
| δ_P | Paramètre de solubilité des liaisons polaires d'Hansen |
| δ | Paramètre de solubilité total d'Hildebrand |
| 1 | (indice) indique le solvant |
| 2 | (indice) indique le polymère |
| D | (indice) composante de dispersion |
| v | Nombre d'onde |
| C | Vitesse de la lumière |
| F | Constante de force de liaison |
| $M_X M_Y$ | Masses des atomes X et Y |
| φ_1, φ_2 | Fractions volumiques des composants |
| S_V | Taux de gonflement volumique en % |
| r | Vecteur décrivant la distance entre les extrémité d'une chaîne polymère |
| W | Travail généré lors de la déformation du matériau |
| $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ | Allongement dans les directions 1, 2 et 3 |
| V | Volume du matériau |
| G | Module de cisaillement |
| N | Concentration volumique en points de réticulation |
| k_B | Constante de Boltzmann |

INTRODUCTION

Présentation du sujet

En matière de protection individuelle contre les risques chimiques et bactériologiques, les polymères et particulièrement les élastomères sont les matériaux les plus utilisés pour la confection d'équipements de protection personnelle.

En effet les équipements de protection en élastomère possèdent d'excellentes propriétés barrière tout en garantissant à l'utilisateur une souplesse et une dextérité lui permettant de se mouvoir sans effort (Ansell 2009; Bestglove 2009; Defense 2009; Gloves 2009; NORTH 2009). Parmi ces élastomères, le caoutchouc butyle est sans nul doute l'un des plus performants contre les risques chimiques.

En tant que polymère à haute performance, le butyle possède entre autre une excellente imperméabilité aux gaz et une bonne résistance face aux agressions chimiques. De ce fait il est souvent utilisé pour confectionner des équipements de protection contre les risques chimiques et bactériologiques (Ansell 2009; Bestglove 2009; Defense 2009; Gloves 2009; NORTH 2009). Cependant bien que résistant à la plupart des agressions chimiques, le butyle est sensible aux solvants non polaires (Seymour 1990). Ceux-ci pénètrent aisément le polymère et modifient dramatiquement ses propriétés.

Cette situation présente un risque pour les utilisateurs d'équipements de protection en butyle car ils sont souvent amenés à manipuler toutes sortes de produits dont des solvants chimiques toxiques non polaires.

Le but de cette thèse sera donc de qualifier et de quantifier l'influence des solvants non polaires sur les propriétés du butyle. On se concentrera particulièrement sur les propriétés mécaniques du butyle.

Problématique

La résistance d'un polymère à un solvant est souvent évaluée par rapport au taux de gonflement maximal qu'atteindra ce polymère dans le solvant en question. Plus ce taux de gonflement sera élevé, moins le polymère sera considéré comme résistant. Cependant l'étude du gonflement d'un polymère par un solvant soulève de nombreuses interrogations. La première d'entre elles porte sur les paramètres qui contrôlent le gonflement du polymère. Il semble en effet que plusieurs facteurs puissent influencer le gonflement du butyle et que certains auteurs ne soient pas d'accord sur l'importance de plusieurs d'entre eux.

Bien que ce ne soit pas l'objectif premier de nos travaux, il est essentiel pour nos recherches de savoir quels sont les paramètres qui déterminent le taux de gonflement que l'on obtiendra pour chacun des solvants que l'on utilisera. Cela nous permettra entre autre de mieux saisir les interactions qui existent entre le polymère et les solvants. Il faudra donc lors de tests préliminaires essayer de définir quels sont les principaux facteurs qui contrôlent le taux de gonflement du butyle.

D'autre part, à la suite de gonflement par des solvants, certains caoutchoucs voient leurs performances mécaniques varier de façon irréversible. Ce phénomène s'expliquerait par des facteurs énergétiques (Sombatsompop and Christodoulou 1997). Il faudrait donc vérifier ce qu'il en est dans le cas du butyle.

Sachant que ce sont surtout les performances mécaniques du matériau qui sont dégradées, ce phénomène pourrait éventuellement aussi avoir une explication mécanique et non uniquement énergétique.

Une autre question qui se pose, c'est de savoir si cette perte de performances s'accroîtrait en multipliant le nombre de cycles de gonflement/dégonflement. En effet les gants et autres équipements en caoutchouc butyle sont généralement réutilisables. Ils sont donc exposés plusieurs fois de suite à des contaminants. Si les dégradations observées s'amplifient avec le

nombre de cycles d'exposition à ces contaminants, cela aggraverait le risque couru par les utilisateurs. Nos travaux devront essayer de répondre à ces questions

Objectifs des travaux

Maintenant que l'on a établi l'ensemble de la problématique du sujet on pourra définir plus précisément les objectifs de nos travaux. Les objectifs principaux de cette thèse sont:

- Identifier les paramètres qui jouent un rôle important dans la détermination du taux de gonflement du butyle.
- Vérifier si les propriétés mécaniques du butyle se dégradent à la suite d'un gonflement par un solvant. Si oui, essayer de voir s'il existe une ``explication mécanique'' à ce phénomène.
- Toujours dans l'hypothèse où les performances du polymère diminuent après son dégonflement, étudier alors :
 - l'effet du taux de gonflement maximal atteint;
 - l'effet du temps passé à l'état gonflé;
 - l'effet de la multiplication du nombre de cycles gonflement/dégonflement.

Intérêts du projet

Un intérêt industriel

En étudiant l'effet des solvants sur le comportement mécanique du butyle, on pourra fournir à nos partenaires industriels des informations précieuses qui leur permettront entre autre d'améliorer la qualité et la résistance de leurs équipements de protection en butyle.

À cet effet on pourra éventuellement même leur proposer des solutions concrètes comme l'ajout de nouveaux additifs, l'utilisation d'un nouveau système de réticulation du butyle ou encore l'amélioration de la résistance de la surface des produits par un traitement au plasma par exemple (Chan, Ko et al. 1996; Clough 2001).

Un intérêt scientifique

Cette étude permettra de mieux comprendre les phénomènes de gonflement en essayant notamment de déterminer quels sont les paramètres qui jouent un rôle important dans ceux-ci.

Un intérêt pour la santé et la sécurité au travail

Ces travaux permettront, en plus du fait de pouvoir améliorer la résistance des équipements de protection, de :

- Mieux prédire la durée de vie des équipements en butyle, surtout de ceux qui rentreraient éventuellement en contact avec des solvants non polaires;
- Identifier exactement les risques auxquels les utilisateurs s'exposent en manipulant des solvants non polaires avec des équipements (des gants) de protection en butyle;
- Prévenir certains comportements à risque qui pourraient nuire à la santé et à la sécurité des utilisateurs d'équipements de protection en butyle.

1.2 Propriétés du butyle

Le tableau 1.1 présente les propriétés du butyle (Seymour 1990). A part sa faible résistance aux solvants non polaires, le butyle a en général de bonnes propriétés mécaniques et physiques.

Tableau 1.1 Propriétés du butyle

| PROPRIÉTÉS | VALEURS |
|---|----------------|
| Résistance à la traction (10^3lb/in^2) | 2.6 |
| Élongation maximale (%) | 700 |
| Module (10^3lb/in^2) | 0.725 |
| Densité | 0.92 |
| Tg (°C) | -70 |
| Résistance aux produits chimiques à 25 °C : | Satisfaisant |
| Acides non oxydants | Satisfaisant |
| Acides oxydants | questionnable |
| Solutions aqueuses salines | Satisfaisant |
| Solution aqueuses alcalines | Satisfaisant |
| Solvants polaires | Satisfaisant |
| Solvants non polaires | Insatisfaisant |
| Eau | Satisfaisant |

L'une des propriétés les plus recherchées du butyle est son excellente imperméabilité aux gaz. En effet, parmi les caoutchoucs utilisés pour faire des gants ou des emballages pharmaceutiques, le butyle offre de loin la plus faible perméabilité aux gaz comme l'illustre le tableau suivant (Exxonmobil 2002) .

Tableau 1.2 Perméabilité relative aux gaz de quelques élastomères

| Élastomères | Butyle | Caoutchouc Naturel | Néoprène | Nitrile |
|-----------------|--------|--------------------|----------|---------|
| N ₂ | 4.0 | 100 | 14 | 13 |
| O ₂ | 5.6 | 100 | 17 | 17 |
| CO ₂ | 4.0 | 100 | 20 | 24 |
| AIR | 4.8 | 100 | 15 | 15 |

1.3 Les applications du butyle

En raison de ses qualités, le butyle est un polymère de choix pour toutes les applications qui nécessitent une grande étanchéité et une bonne résistance face aux gaz ou produits toxiques.

Le butyle est utilisé entre autre pour :

- La fabrication des pneumatiques (pneu et chambres à air);
- La fabrication d'instruments médicaux (bouchons de flacons, emballages pour médicaments, ventouses de seringues);
- La confection de vêtements et d'équipements de protection civiles et militaires (gants, bottes, combinaisons de protection).

Le butyle est donc employé dans des domaines qui sont directement liés à la santé et à la sécurité des personnes. Le fait que ce polymère soit si sensible aux solvants non polaires constitue une menace pour la santé de ses utilisateurs. En effet, de nombreux solvants non polaires sont couramment utilisés dans de nombreuses applications tel que les hydrocarbure ou encore le toluène. Pour pouvoir étudier les effets du gonflement par ces solvants sur les propriétés du caoutchouc butyle, nous effectuerons une série de tests faisant appel à l'utilisation de techniques et d'appareillages que nous présentons dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES ET APPAREILLAGES DE CARACTÉRISATION

2.1 La spectroscopie infrarouge

2.1.1 Présentation de la technique

La spectroscopie infrarouge est un outil précieux pour étudier la nature et la composition chimique des matériaux. Cette technique se base sur les interactions qui existent entre la lumière et la matière. En effet, l'absorption de radiations électromagnétiques par une molécule induit :

- Une transition électronique dans le cas de radiations UV ou visible (spectroscopie UV-Visible);
- Une transition vibrationnelle s'il s'agit de rayonnements infrarouges.

En effet, les radiations infrarouges dont le domaine de fréquences est situé entre 4000 et 400 cm^{-1} sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Prenons par exemple une molécule possédant une liaison X-Y, X et Y étant des atomes.

Il est alors possible que lors de l'absorption de rayonnement infrarouge la longueur de la liaison X-Y varie autour de sa valeur moyenne. Il est possible aussi que, dans le cas d'une molécule possédant des liaisons adjacentes, un phénomène de déformation angulaire se produise (voir figure 2.1).

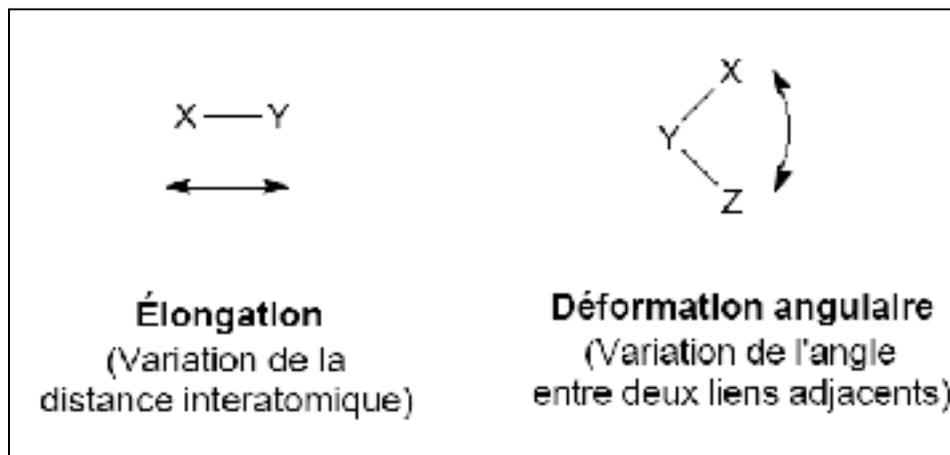


Figure 2.1 Description des modes de déformations moléculaires générées par radiations infrarouges

Tirée de Giasson (Giasson 2009) (Giasson)

On distingue différents modes d'élongation et de déformation angulaire. On a les élongations symétriques et asymétriques et les déformations angulaires symétriques, asymétriques, dans le plan et hors du plan. La figure 2.2 illustre ces différents cas pour le groupement méthylène.

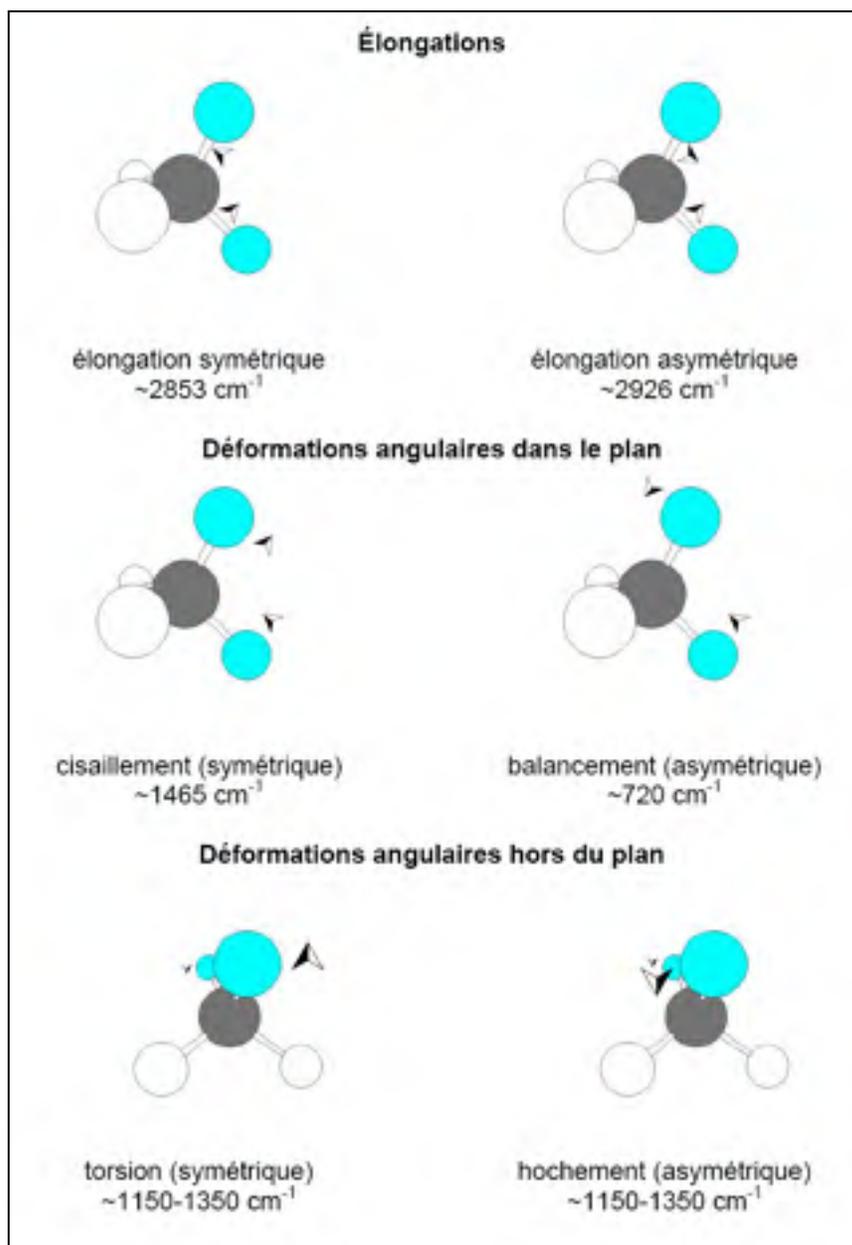


Figure 2.2 Modes vibrationnels du groupement méthylène
Tirée de Giasson (Giasson 2009)

Chacun de ces modes de vibration nécessite une énergie donnée correspondant à une fréquence de vibration spécifique. Cette énergie est quantifiée, la fréquence d'oscillation dépend de la masse des atomes et de la force du lien, comme décrit par la loi de Hooke :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(M_X + M_Y)}{M_X M_Y}} \quad (2.1)$$

ν : Nombre d'onde (cm^{-1})

c : Vitesse de la lumière ($\text{cm}.\text{sec}^{-1}$)

f : Constante de force de liaison ($\text{dyne}.\text{cm}^{-1}$)

M_X et M_Y : masses (g) des atomes X et Y

A partir des fréquences de vibrations absorbées par le produit, il est possible de déterminer les éléments et les groupements chimiques qui le composent. Pour ce faire nous réaliserons le spectre infra rouge du composé à l'aide d'un spectrophotomètre. En pratique, le spectre infrarouge des matériaux peut être mesuré à l'aide d'un spectromètre à rayons infrarouges.

2.1.2 Description de l'appareillage

Lors de cette étude, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR Nicolet 6700) et le système d'imagerie Nicolet Continuum XL (voir figure 2.3) permettant d'effectuer une cartographie infrarouge de grande précision sur des échantillons de matériaux polymères et composites, seront utilisés pour déterminer la composition chimique des matériaux organiques. Le fonctionnement de cet appareillage est décrit à la figure 2.4.



Figure 2.3 FT-IR Nicolet 6700 et son système d'imagerie Nicolet Continuum XL

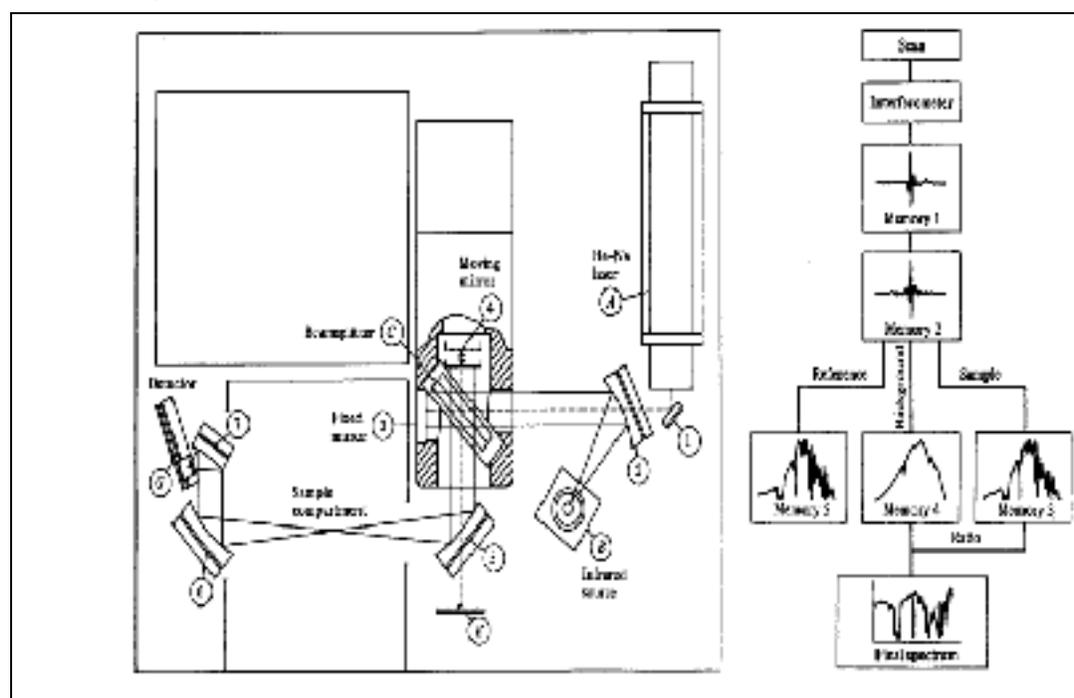


Figure 2.4 Description du fonctionnement d'un spectromètre moderne à transformée de Fourier

Tirée de Giasson et Willard (Giasson 2009; H. H. Willard 1981)

Les radiations issues de la source sont divisées en deux faisceaux par un séparateur d'ondes. Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable grâce à l'emploi d'un miroir mobile, avant d'être recombinaés, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur.

Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence destructrice est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de longueur d'onde.

L'ensemble des interférences positives et négatives produit un interférogramme. Celui-ci contient toutes les informations requises pour pouvoir produire un spectre dans l'espace réciproque par une transformée de Fourier.

2.2 Les analyses thermiques

Afin d'analyser le comportement et les propriétés thermiques des matériaux étudiés nous utiliserons un appareil permettant de coupler deux techniques complémentaires qui sont l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermogravimétrique.

2.2.1 L'analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle permet d'étudier les transformations internes d'un échantillon ou les réactions d'un échantillon avec l'extérieur. Dans cette technique la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée en fonction de la température. La substance et la référence sont soumises au même programme de température contrôlée. En mesurant la différence de chaleur entre la référence et l'échantillon, l'ATD fournit une information énergétique sur l'échantillon qui renseigne sur les réactions de l'échantillon avec le milieu environnant mais aussi sur ses transformations structurales internes (Desclozeaux 1999).

En pratique, le principe de l'ATD consiste à chauffer dans une enceinte de température programmée un échantillon actif et un échantillon témoin, en général inerte, disposés symétriquement. Un dispositif de thermocouples mesure la différence de température entre les deux échantillons (voir figure 2.5). En l'absence de réactions ou de transformations, l'écart de température est faible et régulier : C'est la ligne de base. Lorsqu'une transformation de l'échantillon actif intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle du témoin. La température différentielle ΔT est enregistrée sous forme de pic ou de succession de pics en fonction du temps t . La température de l'échantillon T est enregistrée simultanément.

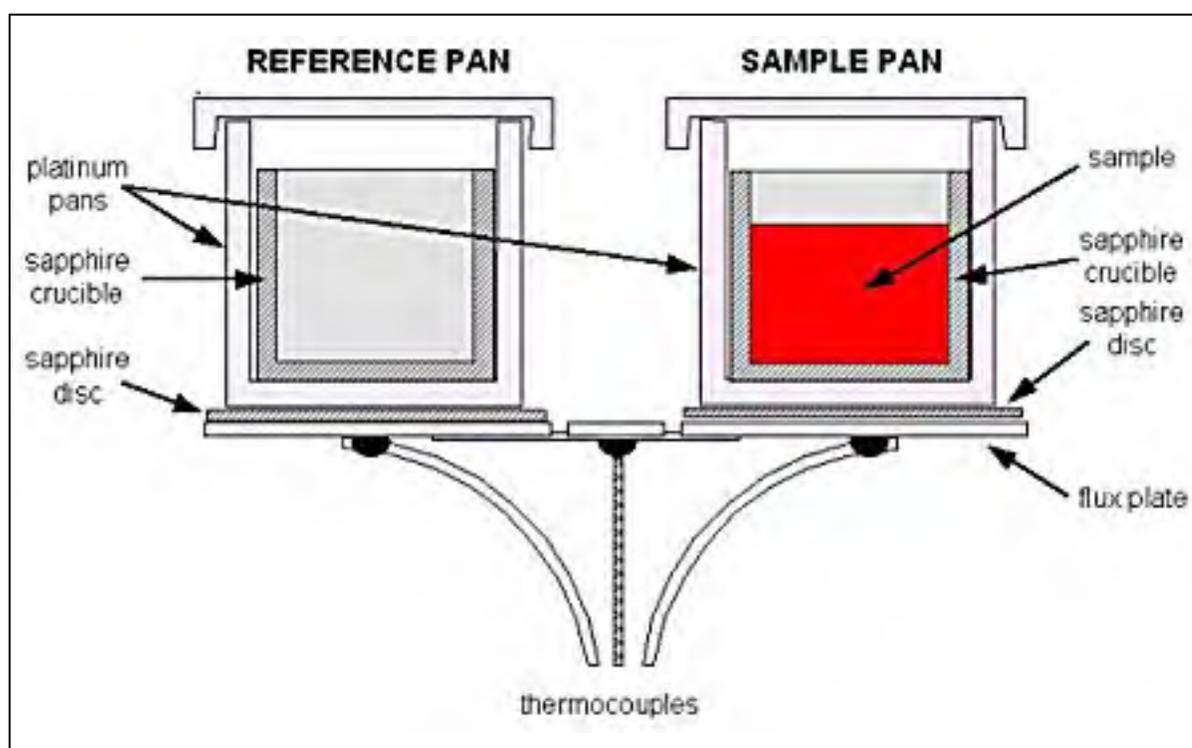


Figure 2.5 Description du dispositif de thermocouples permettant de mesurer les différences de température entre l'échantillon et le témoin.

Tirée de Evitherm (evitherm.athena 2008)

2.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico chimiques se caractérise par une variation de masse des échantillons réactifs. La thermogravimétrie (TG) est donc basée sur une mesure de la masse de l'échantillon étudié. La thermobalance permet de porter un composé à des températures déterminées en enregistrant les changements de masse en fonction de la température ou en fonction du temps. On dispose donc de trois variables : La masse m , le temps t et la température T .

Généralement on trace soit des courbes à température constante (isotherme), soit en faisant varier linéairement la température en fonction du temps.

2.2.3 Présentation du l'appareil TG/DTA

Grâce à sa technologie avancée, le TG/DTA Diamond de Perkin Elmer, qui est présenté à la figure 2.6, combine un système de microbalances au dispositif de thermocouples décrit précédemment à la figure 2.5. Ce qui lui permet, comme son nom l'indique, de coupler l'analyse thermique différentielle à l'analyse thermogravimétrique. Le couplage de ces deux techniques permet d'étudier le bilan énergétique des éventuelles réactions, mais aussi leur effet sur la masse et l'intégrité de l'échantillon. Ce système est donc particulièrement intéressant lors de l'étude des réactions de dégradation ou de décomposition d'un matériau.

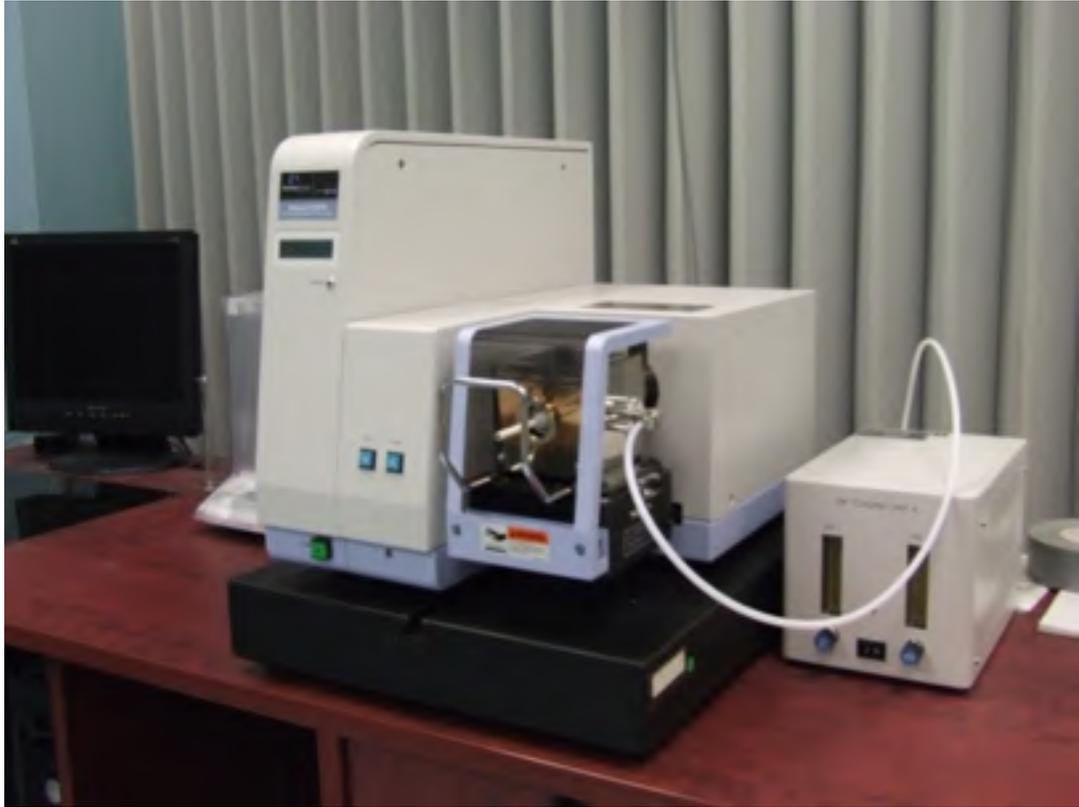


Figure 2.6 Diamond TG/DTA de Perkin Elmer

2.3 Tests de traction mécanique

2.3.1 Principe de la technique

Afin de caractériser les propriétés et les performances mécaniques du matériau nous effectuerons des tests de traction unidirectionnelle à l'aide d'une machine de traction.

Le principe d'un essai de traction est assez simple, il s'agit d'étudier le comportement d'un matériau lors d'une sollicitation mécanique, généralement un étirement unidirectionnel comme ce sera le cas lors de ces travaux.

Pour ce faire on place une éprouvette de traction du matériau à étudier entre les mâchoires de la machine de traction et on étire l'éprouvette jusqu'à la rupture ou jusqu'au taux de déformation désiré.

Les mâchoires sont en général munies de capteurs qui permettent de mesurer le déplacement (le taux de déformation de l'éprouvette) ainsi que d'une cellule de charge qui permet de calculer à chaque instant la force ou la contrainte appliquée à l'échantillon.

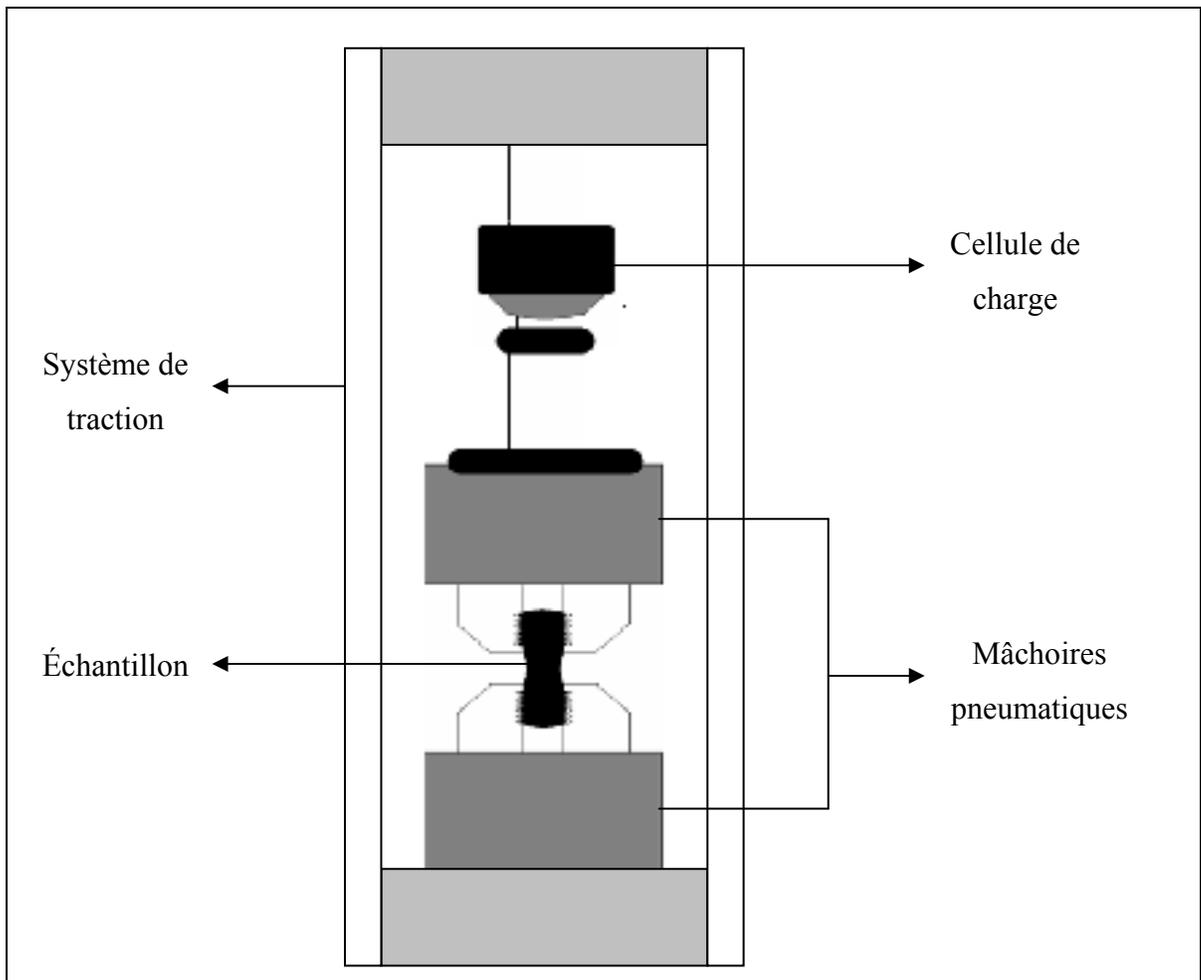


Figure 2.7 Description du fonctionnement d'une machine de traction.

2.3.2 Description de l'appareillage.

Dans cette étude, nous utiliserons l'appareil d'essai à grande déformation Alliance RF/200 permettant la mesure des propriétés mécaniques en tension et en compression d'une large gamme de matériaux, en particulier ceux nécessitant une large extension pour en obtenir les propriétés à la rupture, tels que les élastomères (voir figure 2.8).



Figure 2.8 Machine de traction Alliance RF/200

CHAPITRE 3

ÉTUDE DES PARAMÈTRES CONTROLANT LE GONFLEMENT DU BUTYLE

3.1 La théorie des paramètres de solubilité

Avec l'utilisation grandissante des produits chimiques au cours de ces dernières années, les polymères constituent aujourd'hui un matériau de choix pour contenir, garder et protéger contre les substances chimiques toxiques telles que les solvants organiques. Dans le domaine des équipements de protection personnelle, en particulier dans le cas des gants de protection, les élastomères sont largement utilisés pour leurs propriétés combinant: résistance aux agressions chimiques, flexibilité et légèreté.

Parmi ces élastomères, le caoutchouc butyle offre à la fois une excellente protection contre la plupart des substances chimiques polaires sous forme liquide, d'aérosol ou gazeuse et de bonnes propriétés mécaniques et physiques. Ces propriétés sont dues à une structure composée d'hydrocarbures saturés et à une faible mobilité moléculaire du réseau (Jin, Nguyen et al. 2005).

Avec un nombre important d'applications dans le domaine des équipements de protection industriels et militaires (International 2007; Ansell 2009; Defense 2009), une connaissance précise de la résistance du butyle face aux produits chimiques de toutes sortes est nécessaire. Cependant compte tenu du nombre important de produits chimiques existant sur le marché, une étude systématique de l'effet de chacun des ces composés ainsi que de leurs mélanges avec l'ensemble des polymères disponibles n'est pas concevable.

Les chercheurs ont donc travaillé au développement de méthodes de prédiction pour la résistance des polymères aux solvants. La théorie qui est généralement utilisée pour prédire la résistance d'un matériau par rapport à un solvant est celle des paramètres de solubilité.

3.1.1 Le paramètre de solubilité de Hildebrand

C'est Hildebrand qui a utilisé pour la première fois le terme de paramètre de solubilité, dans le but de prévoir la solubilité entre un solvant et un soluté. Sa théorie est la suivante (Hildebrand and Scott 1964):

Lorsque l'on mélange deux composés, l'énergie libre de mélange peut être exprimée par:

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M \quad (3.1)$$

ΔS^M : entropie de mélange (en J)

ΔG^M : énergie libre de mélange (en J)

ΔH^M : enthalpie de mélange (en J)

T : Température (K)

D'après Hildebrand et Scott:

$$\begin{aligned} \Delta H^M &= \varphi_1 \varphi_2 V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \\ &\Rightarrow (0 \leq \Delta H^M) \end{aligned} \quad (3.2)$$

φ_1, φ_2 : fractions volumiques des composants

V_M : volume du mélange (cm^3)

δ_1, δ_2 : paramètres de solubilité de Hildebrand ($\text{MPa}^{1/2}$)

Le paramètre de solubilité δ est donné par la racine carrée de la densité d'énergie de cohésion du composé (énergie de vaporisation pour les liquides)

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V}} \text{ (MPa}^{1/2}\text{)} \quad (3.3)$$

E: énergie de cohésion (en J)

V: volume molaire (cm³/mol)

Pour qu'il y ait mélange il faut que $\Delta G^M \leq 0$

Donc que $0 \leq \Delta H^M \leq T\Delta S^M$

Plus ΔH^M sera faible et plus le mélange sera homogène (dissolution totale).

Donc plus $(\delta_1 - \delta_2)$ est faible et plus la dissolution sera bonne. En d'autres termes plus les paramètres de solubilité des composés sont proches et plus ils seront miscibles. Chercher un bon solvant pour le butyle revient à trouver un liquide dont le paramètre de solubilité est égal ou très proche de celui du butyle.

3.1.2 Les paramètres de solubilité de Hansen

Le paramètre de Hildebrand n'est valable que pour les solutions idéales, ce qui diminue son efficacité.

Pour remédier à ce problème Hansen en s'appuyant sur les travaux de Hildebrand (Hildebrand and Scott 1964) et de ses pairs (Beerbower 1973; Fedors 1974; Barton 1990) a proposé la théorie suivante (Hansen and Beerbower 1971; Hansen 2000).

L'énergie de cohésion d'un composé est généralement due à trois types d'interaction : les interactions atomiques (dispersion), les interactions polaires et les liaisons hydrogènes. Il propose ainsi l'expression suivante :

$$E = E_D + E_P + E_H$$

E : énergie de cohésion totale (en J)

E_D : énergie de cohésion de dispersion (en J)

E_P : énergie de cohésion polaire (en J)

E_H : énergie de cohésion par liaisons hydrogènes (en J)

Le paramètre de solubilité totale δ est la résultante de la contribution de δ_D , δ_P , δ_H :

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (3.5)$$

δ : paramètre de solubilité de Hildebrand ($\text{MPa}^{1/2}$)

δ_D , δ_P , δ_H : paramètres de solubilité de Hansen ($\text{MPa}^{1/2}$)

Le principe de la théorie de Hansen reste le même que celui des mélanges de Hildebrand : plus les paramètres de solubilité sont proches et plus les composés sont solubles. En considérant les paramètres d'Hansen, la différence (distance en terme de solubilité) entre deux composés s'exprime de la façon suivante :

$$A^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (3.6)$$

A : distance entre les composés 1 et 2 en termes de solubilité.

La présence du facteur 4 devant les paramètres de dispersion est motivée par le souci de rendre le système plus symétrique, les valeurs de dispersion étant généralement très faibles (Barton 1990).

En représentant cette équation dans le repère (O , δ_D , δ_P , δ_H) d'Hansen on obtient une ellipsoïde dite ``sphère de solubilité d'Hansen``. Le rayon de celle-ci R_0 représente la limite de solubilité du composé dont les coordonnées sont bien sûr celles du centre de la sphère.

Voir schéma ci-dessous :

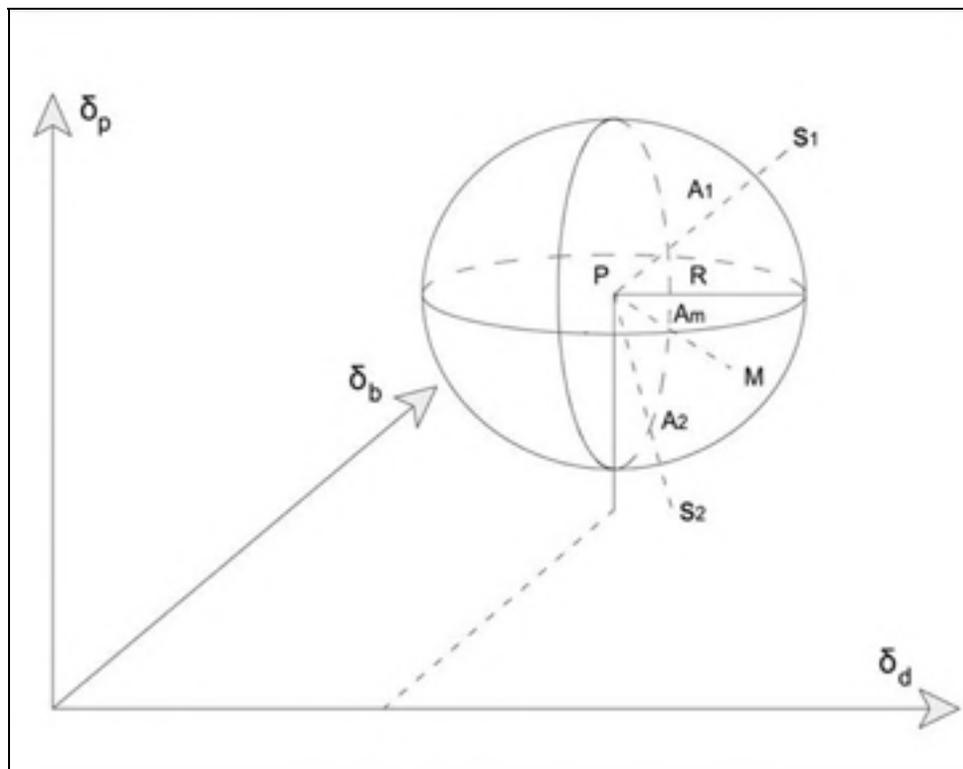


Figure 3.1 Représentation de la sphère de solubilité de Hansen pour un polymère P

Le principe de la sphère de solubilité d'Hansen est simple. Tous les solvants dont les coordonnées seront situées à l'intérieur de la sphère seront de bons solvants et tous les solvants qui seront situés à l'extérieur de la sphère seront considérés comme étant des non solvants ou des mauvais solvants. Cependant les scientifiques ont montré qu'un mélange de solvants pouvait s'avérer plus efficace que chacun des solvants pris séparément (Onazato 1982; N. Vahdat 1992; N. Vahdat 1993; H. Okuno 1995; G. Perron 2002). Dans un cas extrême, un mélange de faibles ou de non solvants peut même être un excellent solvant. Cette situation est illustrée dans la figure 3.1 pour les solvants S_1 et S_2 . Individuellement, ils sont des non solvants pour P, cependant leur mélange M est un solvant pour P.

3.1.3 Les paramètres de solubilité de Hansen du butyle

Les paramètres de solubilité du butyle sont les suivants (Hansen 2000):

Tableau 3.1 Paramètres de solubilité du Butyle

| Butyle | δ_D | δ_P | δ_H | R_o |
|-------------------------------|------------|------------|------------|-------|
| Valeurs (MPa ^{1/2}) | 18 | 0 | 3 | 9 |

Comme le montre le tableau 3.1, le butyle est un polymère non polaire ce qui explique qu'il soit si sensible face aux solvants de même nature. De plus le rayon de solubilité du butyle R_o (rayon de la sphère de solubilité) est assez grand : $R_o = 9 \text{ MPa}^{1/2}$. Ce qui indique qu'une large gamme de solvants peut affecter ce polymère.

3.2 Autres paramètres pouvant avoir une influence sur le taux de gonflement du butyle par un solvant

La théorie des paramètres de solubilité de Hansen a été largement utilisée ces vingt dernières années pour caractériser la résistance des polymères à la perméation et au gonflement par les solvants.

Cependant plusieurs auteurs ont reporté certains problèmes avec l'approche de Hansen. Tout d'abord la sélection du critère différenciant ``bon`` et ``mauvais`` solvants, c'est-à-dire les solvants dans lequel le polymère est soluble ou non, est questionnable. Ce critère semble avoir dans certains cas une forte influence sur les valeurs obtenues pour les paramètres de solubilité (Zellers, Anna et al. 1996; Hansen 2000). D'autre part, Zellers et al (Zellers, Anna et al. 1996) ont aussi décrit comment l'absence de relation linéaire entre l'affinité chimique selon Hansen et la solubilité réelle d'un polymère, dans une gamme de solvants donnés, jette

un doute sur la fiabilité de la méthode graphique de Hansen pour déterminer les paramètres de solubilité d'un polymère. Pour finir Zellers montre que le calcul des valeurs des paramètres de solubilité de Hansen dépend fortement de la présence ou de l'absence de quelques solvants testés. La liste de ces solvants critiques varie selon la nature du polymère (Zellers 1993; Zellers, Anna et al. 1996; Zellers, Anna et al. 1996).

Dès lors le concept d'affinité de Hansen n'apparaissant plus comme étant suffisamment efficace pour expliquer à lui seul le phénomène de gonflement des polymères par les solvants, certains scientifiques ont cherché d'autres mécanismes pouvant expliquer le phénomène de gonflement d'un polymère par un solvant. Plusieurs auteurs reconnaissent aujourd'hui la possible influence des phénomènes tels que : l'adsorption, l'absorption, ainsi que la diffusion dans le processus de gonflement. Par exemple, Hansen montre que les dimensions et la forme des molécules des solvants, qui affectent le coefficient de diffusion des solvants, affectent aussi le phénomène de craquelures de stress environnementales des thermoplastiques (Hansen 2002).

D'autre part, Zellers et al ont proposé deux méthodes alternatives à la technique graphique de Hansen pour déterminer les paramètres de solubilité des polymères (Zellers, Anna et al. 1996). La première utilise le produit du volume molaire du solvant et du gonflement partiel produit par ce solvant comme facteur de pondération associé à ce solvant. La seconde est basée sur la combinaison entre le paramètre de Flory et plusieurs autres facteurs de pondération.

D'autres auteurs ont établi une relation linéaire entre le logarithme du taux de gonflement du polymère par un solvant donné et diverses propriétés physiques de ce dernier, incluant entre autre : l'indice de réfraction du solvant, sa permittivité électrique relative, son paramètre de solubilité de Hildebrand et son volume molaire (Makitra, Zaglad'ko et al. 2004).

Enfin McKenna et al ont déterminé une fonction reliant la variation du paramètre de Flory-Huggins (χ) à la fraction volumique de caoutchouc naturel gonflé dans six solvants différents

(McKenna, Flynn et al. 1990). Ce paramètre χ est relié à l'affinité A calculée à partir des paramètres de solubilité de Hildebrand par l'équation suivante (Hildebrand et Scott 1964) :

$$\chi = \chi_s + \frac{V_M A^2}{RT} \quad (3.7)$$

Cependant, aucune de ces théories ne semble apporter de solution satisfaisante pour pouvoir prédire la résistance des polymères face aux solvants.

3.3 Identification des paramètres qui contrôlent le taux de gonflement du butyle par un solvant

3.3.1 Démarche et protocole expérimental

Dans l'intention de trouver un modèle qui nous permettrait de mieux évaluer la résistance du caoutchouc butyle par rapport aux solvants, nous allons essayer d'identifier quels sont les paramètres qui contrôlent le gonflement du butyle lorsqu'il est exposé à un solvant. Nous allons donc étudier l'influence de trois paramètres clés pour voir s'ils ont effectivement un effet sur la résistance du butyle par rapport aux solvants. Ces paramètres sont :

- L'affinité du solvant par rapport au matériau selon l'approche de Hansen;
- Le volume molaire des solvants;
- La pression de vapeur saturante des solvants.

Dans notre travail, nous utiliserons les résultats de mesures effectuées par Zellers et al (McKenna, Flynn et al. 1988; Zellers, Anna et al. 1996; Zellers, Anna et al. 1996). Lors de ses travaux il a utilisé des échantillons découpés dans des gants de protection en butyle (modèle B-161, Charleston, SC). Les taux de gonflement ont été mesurés en pesant les échantillons après cinq jours d'immersion dans les différents solvants à une température de 25°C. Les échantillons sont ensuite repesés après un séchage de deux jours à une température

de 70°C. Le taux de gonflement a été calculé non pas à partir de la masse initiale de l'échantillon mais en utilisant sa masse après séchage. Cette méthode a pour but de prendre en compte les possibles extractions de matière.

En effet, en plus de gonfler les polymères, les solvants sont capables d'extraire un certain nombre de composés présents dans le matériau. Il s'agit généralement d'additifs tels que le noir de carbone, des plastifiants ou encore des résidus issus de la polymérisation du polymère. Zellers et al ont attribué à ces extractions l'apparition d'une teinte ambrée dans certains solvants. Ils reportent que la perte de masse engendrée par ces extractions est généralement inférieure à 3% mais pouvait quelque fois être supérieure à 10% par rapport à la masse initiale.

L'étude rapportée dans ce chapitre sera menée à partir des mesures de gonflement effectuées avec un groupe de 32 solvants. Ces solvants ont été choisis car ils possèdent tous un taux de gonflement maximal supérieur ou égal à 10% (9,9% pour le plus faible) pour le butyle. En effet, puisque le but de cette étude est d'identifier les paramètres qui ont une réelle influence sur la résistance du matériau par rapport aux solvants, il a été décidé de travailler avec des solvants relativement agressifs d'où le critère de sélection d'un taux de gonflement de 10% et plus. Il s'agit d'ailleurs du même critère de sélection qui est généralement utilisé par Hansen pour déterminer les paramètres de solubilité d'un polymère (Zellers, Anna et al. 1996).

Dans le cadre de notre étude, et afin de donner une description plus physique du phénomène, les mesures de solubilité présentées dans l'article de Zellers ont été traduites en termes de taux de gonflement volumique. Quand à l'affinité selon Hansen entre le caoutchouc butyle et chacun des 32 solvants sélectionnés, elle a été calculée à partir des données fournies par Zellers et al (Zellers, Anna et al. 1996; Zellers, Anna et al. 1996).

Le tableau ci-dessous donne la liste des 32 solvants sélectionnés ainsi que leurs valeurs pour chacun des trois paramètres étudiés.

Tableau 3.2 Valeurs du taux de gonflement S_v obtenu à l'équilibre, de l'affinité A avec le caoutchouc (selon l'approche de Hansen), du volume molaire V_M , et de la pression de vapeur saturante P_{vs} (25 °C) pour chacun des 32 solvants respectant le critère de 10% de gonflement minimum.

| Solvants | S_v (%) | A (MPa ^{1/2}) | V_M ^a (cm ³ /mol) | P_{vs} (kPa) |
|---------------------|-----------|---------------------------|---|---------------------|
| Benzonitrile | 9.9 | 6.6 | 103.03 | 0.1 ^c |
| Nitrobenzene | 10 | 8.4 | 103.4 | 0.034 ^c |
| Methyl acetate | 11 | 7.5 | 79.89 | 28.8 ^c |
| Ethyl formate | 12 | 8.8 | 80.83 | 32.5 ^c |
| Benzaldehyde | 14 | 7.1 | 102.01 | 0.13 ^b |
| Methyl ethyl ketone | 15 | 7.4 | 90.2 | 12.71 ^b |
| Diethyl carbonate | 16 | 3.5 | 122.4 | 1.42 ^c |
| Ethyl acetate | 18 | 5.9 | 98.54 | 12.49 ^b |
| Dioxane | 20 | 5.8 | 86.13 | 5.08 ^b |
| Butyraldehyde | 23 | 7.1 | 90.47 | 15 ^c |
| 3-Pentanone | 28 | 6.2 | 106.4 | 4.9 ^c |
| 1,2-Dichloroethane | 32 | 6.3 | 79.44 | 10.5 ^c |
| Cyclohexanone | 33 | 4.6 | 104.14 | 0.58 ^b |
| Ethyl ether | 64 | 5.9 | 105.5 | 71.6 ^b |
| Methylene chloride | 86 | 5.4 | 64.43 | 58 ^c |
| n-Butylamine | 119 | 5.9 | 98.76 | 12.23 ^b |
| Benzene | 142 | 3.5 | 89.48 | 12.69 ^b |
| Diethylamine | 185 | 5.6 | 104.23 | 31.7 ^c |
| n-Hexane | 191 | 5.9 | 131.1 | 20.17 ^b |
| Tetrahydrofuran | 223 | 6.1 | 82.44 | 21.6 ^b |
| n-Heptane | 227 | 5.3 | 147.01 | 6.093 ^b |
| Toluene | 227 | 2.1 | 106.56 | 3.78 ^b |
| Chloroforme | 253 | 3.1 | 80.66 | 26.266 ^b |
| Triethylamine | 258 | 3.0 | 139.67 | 9.2 ^c |
| o-Xylene | 275 | 1.9 | 121.14 | 0.88 ^b |

| | | | | |
|-----------------------|-----|-----|--------|--------------------|
| 1,1,1-Trichloroethane | 292 | 2.2 | 100.28 | 16.53 ^c |
| Mesitylene | 299 | 3.7 | 139.52 | 0.33 ^c |
| Carbon tetrachloride | 316 | 3.5 | 97.15 | 15.33 ^b |
| Methylcyclohexane | 369 | 3.9 | 128.18 | 5.73 ^b |
| Trichloroethylene | 371 | 3.0 | 90.13 | 9.2 ^b |
| Cyclohexane | 373 | 3.7 | 108.86 | 13 ^c |
| Perchloroethylene | 391 | 5.5 | 102.81 | 2.466 ^b |

a (Zellers, Anna et al. 1996), b (Smallwood and Knovel (Firm) 1996), c (Yaws and Knovel (Firm) 2003)

Nous nous proposons d'étudier l'effet des trois facteurs choisis, qui sont : l'affinité du solvant par rapport au matériau selon l'approche de Hansen, le volume molaire des solvants et la pression de vapeur saturante des solvants, en suivant la méthodologie suivante :

Tout d'abord pour déterminer s'il existe une quelconque relation linéaire entre le taux de gonflement obtenu à l'équilibre pour chacun des solvants et l'un des trois paramètres étudiés, nous avons commencé par tracer la variation du taux de gonflement obtenu à l'équilibre pour tous les solvants en fonction de chacun des trois paramètres. Les résultats sont décrits dans la section suivante.

3.3.2 Résultats et discussions

Les figures 3.2, 3.3 et 3.4 ci-dessous présentent la variation du taux de gonflement maximal du butyle en fonction des trois paramètres étudiés.

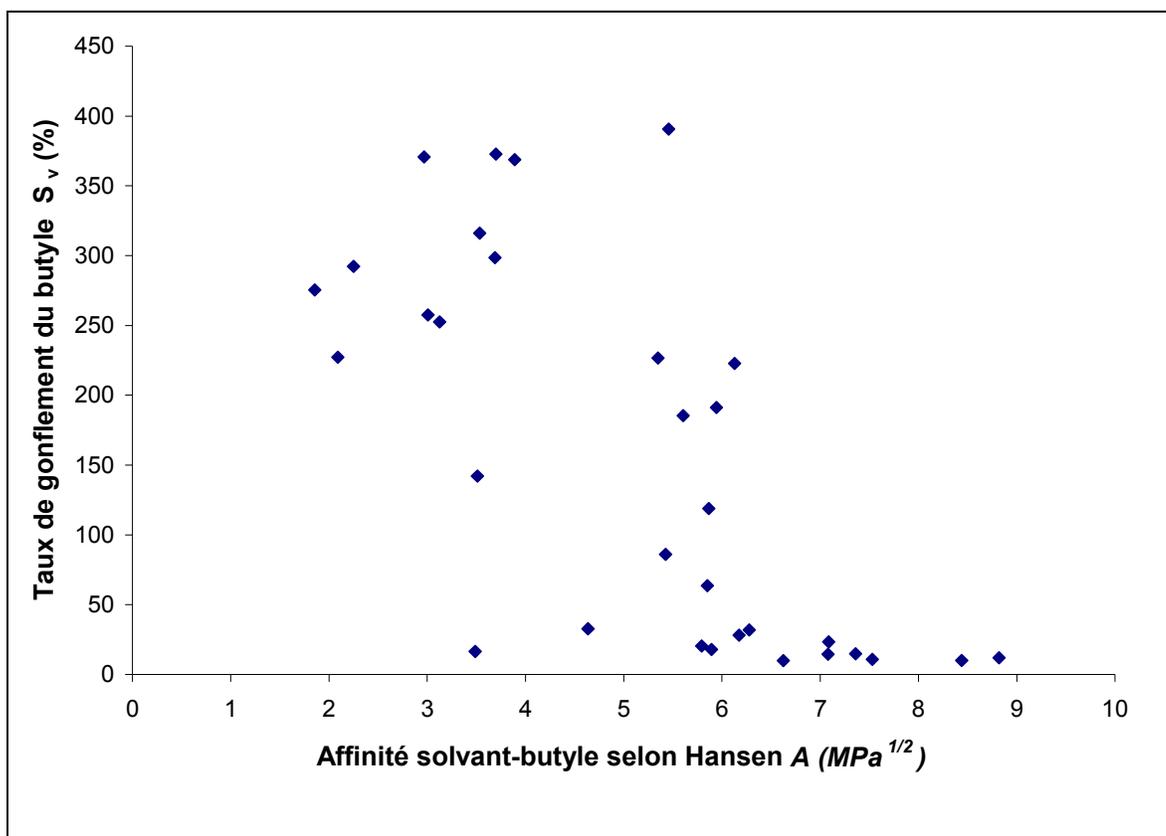


Figure 3.2 Variation du taux de gonflement (S_v) en fonction de l'affinité des solvants avec le caoutchouc butyle selon l'approche de Hansen (A)

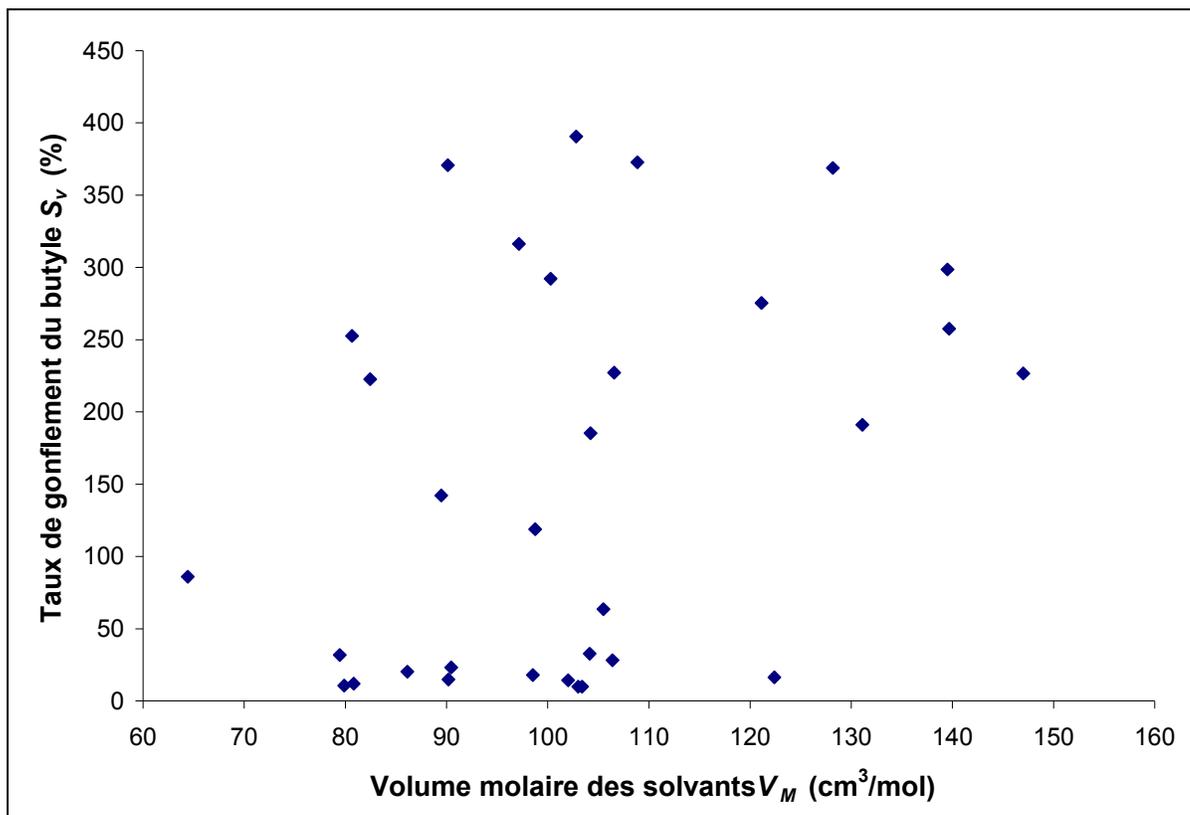


Figure 3.3 Variation du taux de gonflement S_v en fonction du volume molaire des solvants V_M

Comme on peut le constater sur les figures 3.2 à 3.4, il n'existe aucune relation directe entre le taux de gonflement obtenu à l'équilibre et les paramètres étudiés, conformément à ce qui a été déjà reporté dans la littérature (Zellers, Anna et al. 1996; Makitra, Midyana et al. 2005).

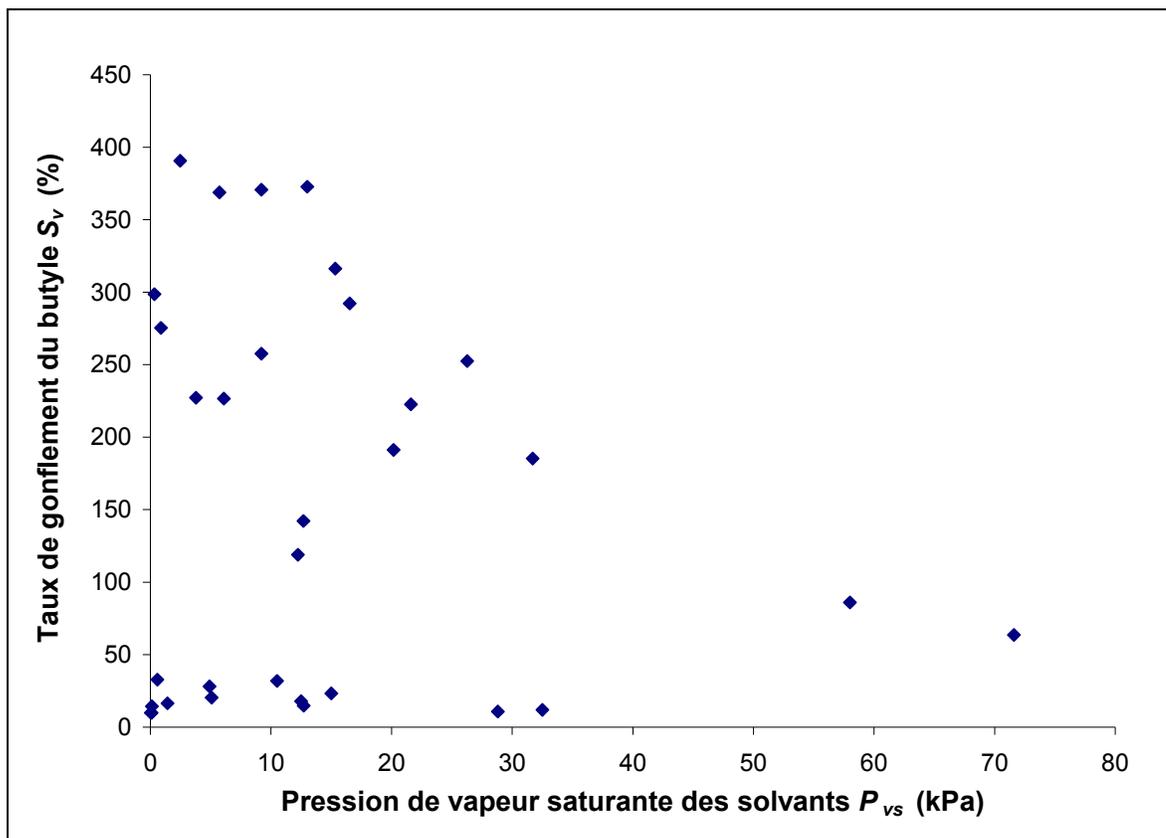


Figure 3.4 Variation du taux de gonflement S_v en fonction de la pression de vapeur saturante des solvants P_{vs} .

Dans un deuxième temps, pour vérifier si l'absence de relation entre le taux de gonflement et les paramètres étudiés n'est pas due à des interactions entre l'affinité chimique (selon Hansen) et les paramètres physiques que sont le volume molaire et la pression de vapeur saturante des solvants, nous nous proposons de refaire la même étude mais en fixant cette fois l'affinité chimique. Pour se faire nous utiliserons deux groupes de solvants qui possèdent des affinités de valeurs similaires ou semblables.

Les solvants choisis ont pour le groupe I des affinités de Hansen comprises entre 3 et 4 $\text{MPa}^{1/2}$ et entre 5 et 6 $\text{MPa}^{1/2}$ pour le groupe II. Ci-dessous la liste des solvants contenus dans ces deux groupes ainsi que leur affinité respective par rapport au caoutchouc butyle.

Tableau 3.3 Liste des solvants d'affinité comprise entre 3 et 4 (groupe I) et 5 et 6 (groupe II).

| Solvants | Affinité (MPa ^{1/2}) |
|----------------------|--------------------------------|
| Groupe I | |
| Triethylamine | 3.0 |
| Chloroforme | 3.1 |
| Diethyl carbonate | 3.5 |
| Benzene | 3.5 |
| Carbon tetrachloride | 3.5 |
| Mesitylene | 3.7 |
| Cyclohexane | 3.7 |
| Methylcyclohexane | 3.9 |
| Groupe II | |
| n-Heptane | 5.3 |
| Methylene chloride | 5.4 |
| Perchloroethylene | 5.5 |
| Diethylamine | 5.6 |
| Dioxane | 5.8 |
| Ethyl ether | 5.9 |
| n-Butylamine | 5.9 |
| Ethyl acetate | 5.9 |
| n-Hexane | 5.9 |

Pour chacun de ces deux groupes nous avons analysé de nouveau l'influence des deux paramètres restants c'est-à-dire le volume molaire et la pression de vapeur saturante des solvants, sur le taux de gonflement maximal obtenu pour le butyle. Les résultats sont décrits dans les figures 3.5 et 3.6 :

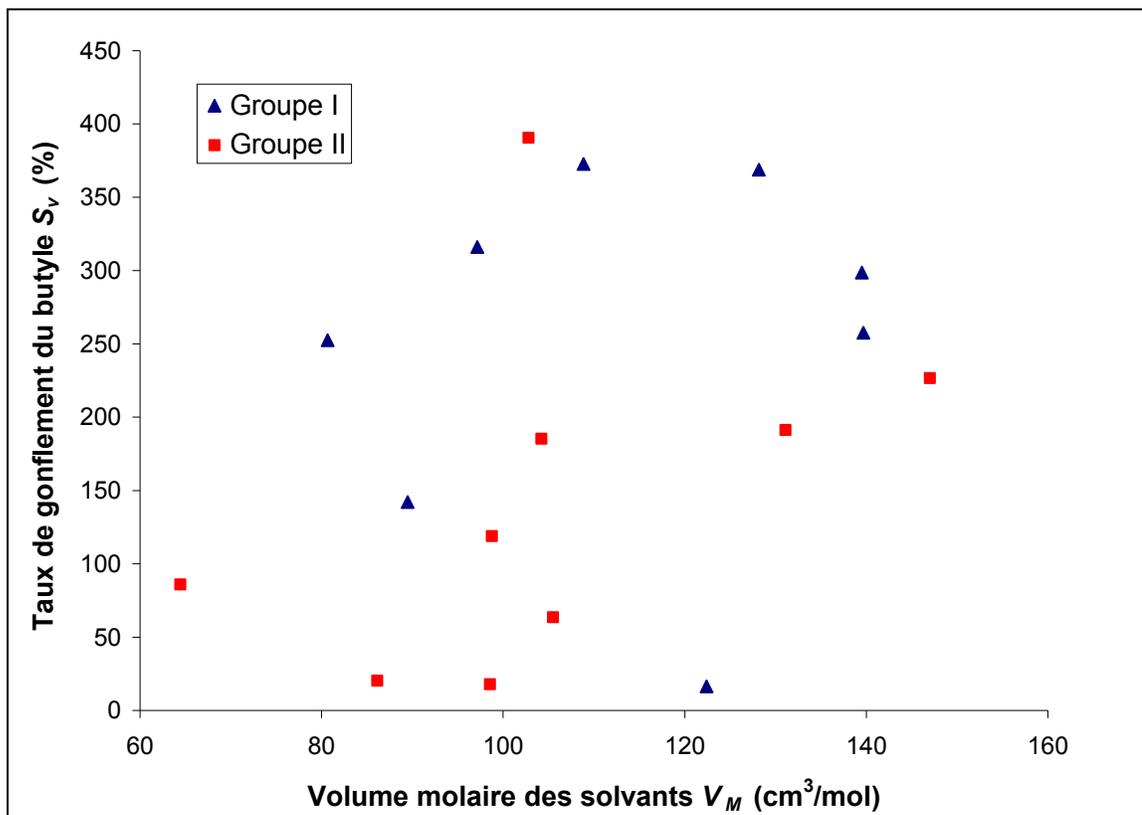


Figure 3.5 Variation du taux de gonflement S_v en fonction du volume molaire des solvants V_M groupés par affinité.

Comme on peut le constater, le fait d'avoir fixé le facteur ``affinité de Hansen`` en étudiant des solvants ayant des valeurs d'affinités équivalentes, n'a pas permis d'améliorer le facteur de corrélation entre le taux de gonflement maximal du butyle et l'un ou l'autre des facteurs étudiés c'est-à-dire le volume molaire et la pression de vapeur saturante des solvants.

Cela confirme bien le fait qu'il semble n'y avoir aucune relation directe entre les trois facteurs étudiés, à savoir : L'affinité selon Hansen, le volume molaire et la pression de vapeur saturante des solvants et le taux de gonflement maximale mesuré avec le caoutchouc butyle.

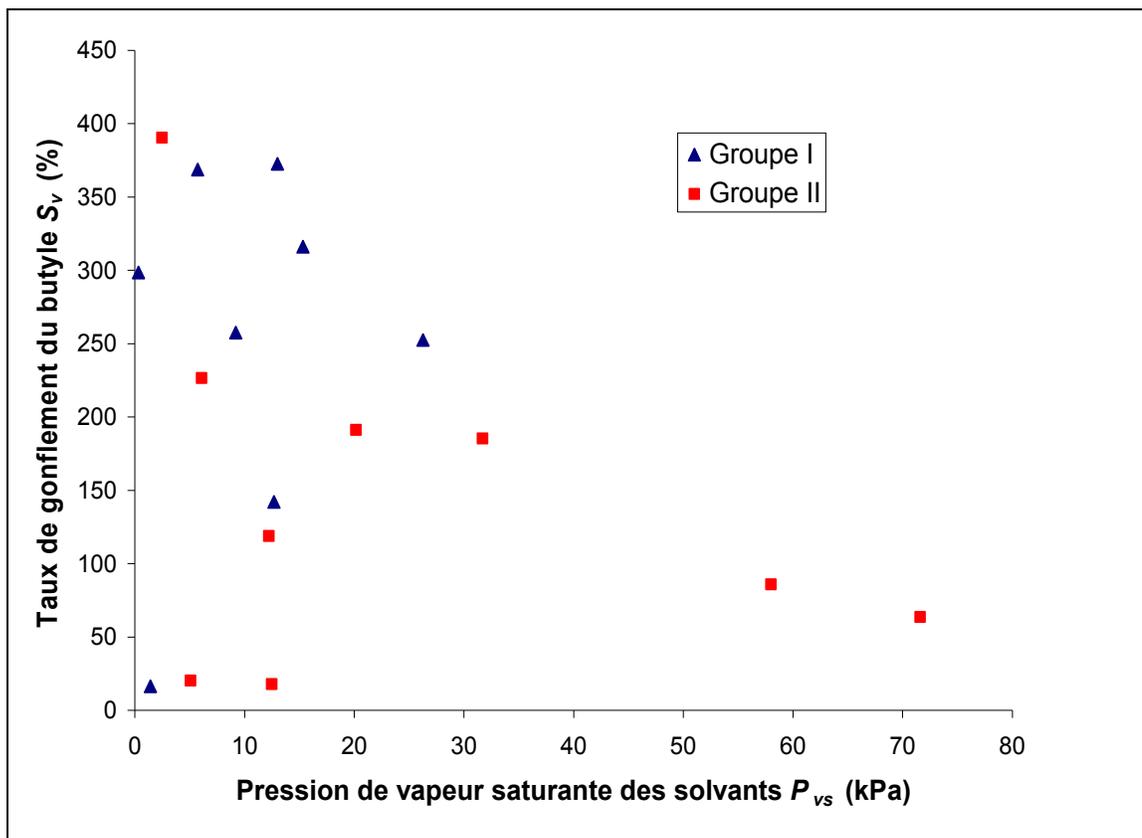


Figure 3.6 Variation du taux de gonflement S_v en fonction de la pression de vapeur saturante des solvants P_{vs} groupés par affinité.

A ce stade de l'étude nous remarquons donc que les trois paramètres que nous avons décidé d'étudier n'ont aucune influence directe sur la résistance du butyle face aux solvants. Cela ne veut pas dire pour autant qu'il n'existe pas de relation entre ces facteurs et la résistance du butyle face aux solvants. En effet, il demeure la possibilité que ces facteurs soient liés aux taux de gonflement maximal du butyle par une relation complexe où ils seraient combinés simultanément. Pour mettre à jour cette éventuelle relation nous devons donc mettre en place un plan statistique impliquant un protocole expérimental strict et rigoureux. Ce plan devra permettre dans un premier temps d'évaluer l'influence réelle de chacun des facteurs sur le taux de gonflement maximal du butyle. Dans un deuxième temps ce plan devra vérifier s'il existe une relation entre le taux de gonflement maximal du butyle et une combinaison de nos trois paramètres (l'affinité chimique selon Hansen, le volume molaire des solvants et la pression de vapeur saturante des solvants).

Afin d'établir ce protocole statistique nous allons nous référer à la méthodologie des plans d'expérience.

3.3.3 Méthode des plans d'expérience

Introduction à la méthodologie des plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences n'est pas une technique nouvelle. Elle date en fait du début du siècle avec les travaux de Fisher (Fisher 1922; Fisher 1925; Fisher 1925.; Fisher 1935). Les premiers utilisateurs de ces méthodes furent les agronomes qui ont vite compris l'intérêt des plans d'expériences et notamment la réduction du nombre d'essais lorsque l'on étudie de nombreux paramètres. Mais cette technique est restée relativement confidentielle et n'a pas réussi à pénétrer de façon significative les industries occidentales avant les années 70. Une des raisons de ce manque d'intérêt des industriels pour la méthode, était probablement l'aspect trop théorique de l'approche proposée. Il a fallu les travaux du docteur Taguchi dans les années 60 au Japon pour que cette situation change (Pillet 1992; Alexis and Association française de 1995; Pillet 1997; Alexis and Alexis 1999; Roy 2001; Souvay and Association française de 2002). Taguchi a su simplifier et clarifier l'utilisation des plans d'expériences. Aujourd'hui les plans d'expériences représentent un outil indispensable à tout industriel soucieux d'améliorer la qualité de ses produits (Antony 2001; Weng, Yang et al. 2007; Zhou, Heesom et al. 2007; Baban, Baban et al. 2008; Datta, Bandyopadhyay et al. 2008; Kuo, Yang et al. 2008; Wu, Shiah et al. 2008; Ajaal and Smith 2009; Chen, Li et al. 2009; De J. Van Coevorden, Bretones et al. 2009; Kurt, Bagci et al. 2009).

Lorsque l'on doit étudier un phénomène, on commence tout d'abord par se poser des questions sur le système à étudier, puis, par expérimentations successives, on se forge une connaissance du système. La démarche d'acquisition naturelle consiste souvent à avancer progressivement, puis, à réorienter les expériences en fonction des résultats obtenus. Cependant, pour être efficace, le protocole expérimental qui sera mis en œuvre devra faciliter

l'acquisition progressive, minimiser le nombre d'expérience et fournir la meilleur précision possible.

Mais les difficultés de l'expérimentateur ne s'arrêtent pas là. Une fois les essais réalisés, il faut interpréter les résultats. Une bonne démarche d'acquisition des connaissances devra fournir des résultats aisés à interpréter.

La méthode des plans d'expériences apporte une méthodologie capable de répondre à ces problèmes. Cette méthodologie, sans équivalent, permet d'atteindre une meilleure connaissance du système observé par un minimum d'essais et un maximum de précision.

Supposons que l'on ait à étudier un système soumis à l'influence de deux variables que l'on notera A et B. Chacune de ces variables peut prendre plusieurs valeurs comprises entre un minimum (A_{\min} , B_{\min}) et un maximum (A_{\max} , B_{\max}). On souhaite étudier l'influence de chacune de ces grandeurs sur le système.

La démarche traditionnelle employée de façon intuitive par les expérimentateurs consiste à étudier séparément les deux variables A et B. On fixe B à un niveau moyen et on étudie "la réponse" du système lorsque A varie de A_{\min} à A_{\max} à l'aide de quatre expériences par exemple (voir figure 3.7).

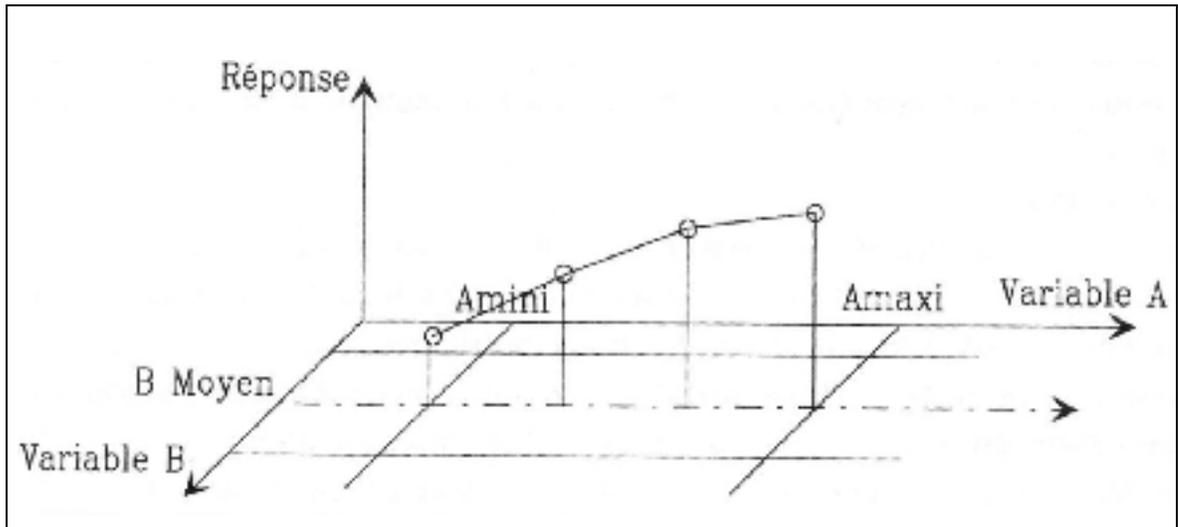


Figure 3.7 Méthode traditionnelle d'expérimentation
Tirée de Pillet (Pillet 1992)

On réalise la même expérience pour étudier l'influence de B. Au total nous avons donc réalisé huit essais.

A ce stade nous savons comment agit B lorsque A est au niveau moyen, mais pas quand A est à son maximum ni quand A est à son minimum. De même en ce qui concerne le comportement de A vis-à-vis de B nous avons le même problème. Pour être capable de répondre à ces questions, il faut faire un maillage du domaine de validité des deux variables A et B et exécuter un test à chacun des nœuds du maillage (voir figure 3.8).

Dans ce cas on voit qu'il faut en fait réaliser non pas huit mais seize expériences pour avoir la connaissance complète du système. Si nous généralisons au cas d'un système répondant à sept facteurs influents et si nous souhaitons là encore effectuer quatre expériences par facteur, nous devons alors réaliser 4^7 expériences soit 16384 expériences, ce qui serait une tâche très fastidieuse. Comme il est impossible de descendre en dessous de deux points par variable, l'expérimentateur se résout alors souvent à diminuer le nombre de variables étudiées, ce qui nécessairement conduit à laisser un doute sur les résultats obtenus.

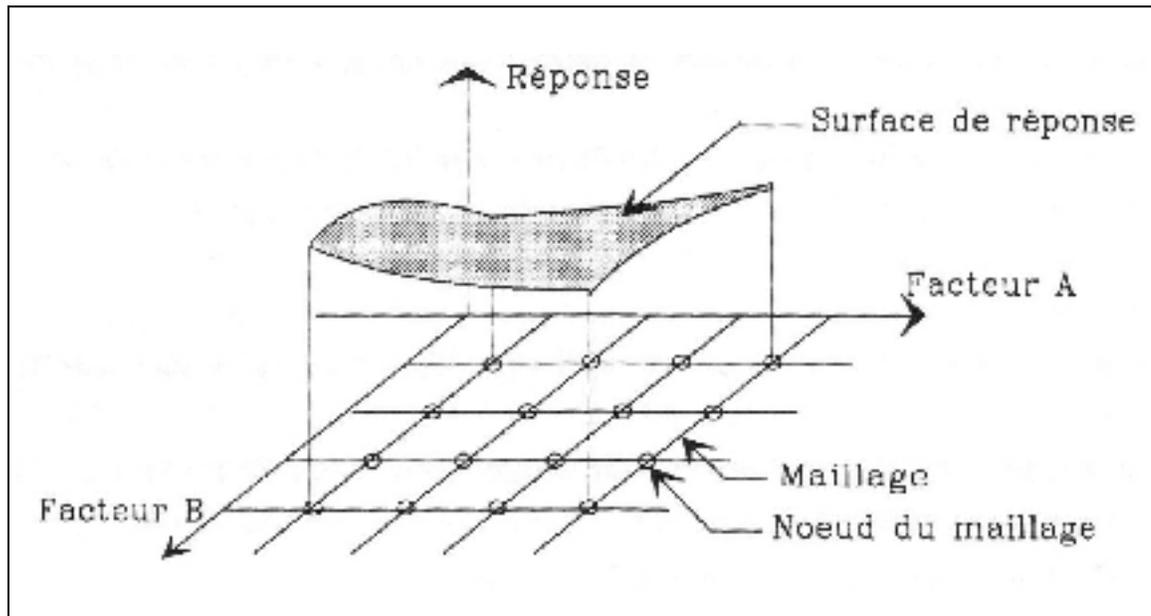


Figure 3.8 Maillage du domaine de validité des variables A et B
Tirée de Pillet (Pillet 1992)

La méthode des plans d'expérience permet de connaître l'influence de sept variables avec deux points par variable, à partir de huit ou douze essais seulement. Le principe de cette méthode consiste à n'étudier que certains points du maillage, choisis pour leur particularité d'orthogonalité. Cependant comme dans le cas présent nous n'avons que trois facteurs à considérés il est inutile ici d'approfondir le concept de l'orthogonalité, concept qui a d'ailleurs été mis en valeur par les travaux de Taguchi (Pillet 1992; Pillet 1997; Roy 2001; Souvay and Association française de 2002).

La méthode des plans d'expérience

Contrairement à la notion traditionnelle admise, la meilleur précision sur les résultats est obtenue lorsque tous les facteurs varient dans chaque expérience.

La méthode des plans d'expérience est donc une méthode qui consiste à établir un plan d'expérimentation comportant le minimum d'expériences compte tenu des résultats souhaités. L'ensemble des paramètres sera modifié lors de ces essais. Ce plan

d'expérimentation sera choisi de telle manière qu'il assure une meilleure précision possible aux résultats obtenus.

Les principaux avantages de cette méthode par rapport aux méthodes traditionnelles d'expérimentation sont les suivantes :

- diminution du nombre d'essais;
- possibilité d'étudier un très grand nombre de facteurs;
- détection des éventuelles interactions entre facteurs;
- modélisation très aisée des résultats;
- détermination des résultats avec une bonne précision.

Avant d'aborder la partie pratique voyons tout d'abord quelques définitions utiles.

La réponse : La réponse d'un système est la grandeur que l'on mesure pour connaître l'effet des facteurs sur le système. Dans notre cas, ce sera donc le taux de gonflement maximal qu'atteindront les échantillons de caoutchouc butyle dans chacun des solvants étudiés.

Les facteurs influents : Un facteur influent est un facteur qui, lorsqu'il est modifié, modifie la réponse du système. Évidemment, un facteur non influent sera un facteur qui n'a aucun effet sur la réponse. En général seuls les facteurs influents doivent être pris en compte et il existe une démarche à appliquer pour savoir s'ils le sont ou pas. Cependant, dans notre cas, nous avons déjà identifié ces derniers qui sont l'affinité chimique entre les solvants et le caoutchouc butyle selon le formalisme d'Hansen, le volume molaire des solvants et la pression de vapeur saturante de ces mêmes solvants.

Niveaux d'un facteur : Les niveaux d'un facteur indiquent les valeurs que prend ce facteur au cours des essais. Dans notre cas pour chacun des trois facteurs étudiés nous fixerons deux niveaux, en d'autres termes pour chaque paramètre, on aura une valeur minimale et une valeur maximale. Il y a certaines règles à suivre pour définir les niveaux des facteurs. Tout

d'abord il faut que ces niveaux soient représentatifs du domaine de valeurs couvert par ce facteur et il faut évidemment que ces niveaux soient bien distincts, c'est-à-dire qu'il y ait une différence significative entre la valeur minimale et la valeur maximale.

Plans factoriels complets 2^k

L'étude d'un plan complet consiste à étudier toutes les combinaisons possibles des facteurs pris en considération dans l'expérience. Ainsi, 2^k signifie que cette expérimentation concerne un système comportant k facteurs à deux niveaux. Le nombre d'expériences nécessaires pour l'ensemble des combinaisons est assez facile à calculer.

Pour trois facteurs à deux niveaux, ce qui est notre cas, le plan complet comporte 2^3 expériences soit huit expériences. Le nombre de tests à effectuer est donc tout à fait raisonnable et on pourra ainsi réaliser l'étude du plan factoriel complet. Ce plan est le suivant :

Tableau 3.4 Plan d'expérience complet 2^3

| | Facteur A | Facteur B | Facteur C |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| Test 1 | + | + | + |
| Test 2 | + | - | + |
| Test 3 | + | + | - |
| Test 4 | - | + | + |
| Test 5 | - | - | + |
| Test 6 | + | - | - |
| Test 7 | - | + | - |
| Test 8 | - | - | - |

Pour pouvoir mener à bien le plan d'expérience, il faut donc commencer par fixer les niveaux de nos facteurs. Idéalement chaque facteur devrait être représenté par deux valeurs : une valeur supérieure symbolisée par un ``+`` et une valeur inférieure symbolisée par un ``-``

(voir tableau 3.4). Dans notre cas la détermination des niveaux de nos trois facteurs est l'étape la plus difficile de ce plan d'expérience, car ils nous faudra trouver huit solvants, chacun répondant à une des huit expériences définies par le plan factoriel complet. Évidemment le volume molaire, la pression de vapeur saturante et l'affinité sont tous des paramètres intrinsèques aux solvants. Ces derniers ne peuvent être fixés par l'expérimentateur, de même il est extrêmement difficile de trouver des solvants qui ont des paramètres parfaitement identiques. C'est pour cette raison que les niveaux de nos facteurs sont des intervalles de valeurs et non des valeurs précises. Au terme de nombreuses études de faisabilité, les niveaux des trois facteurs ont été définis comme suit (voir tableau 3.5).

Tableau 3.5 Niveaux définis pour chacun des trois facteurs étudiés

| Niveau | + | - |
|--|-----------|-----------|
| Facteur A (affinité) | 1.8-3.5 | 5.2-8.5 |
| Facteur B (Volume molaire) | 100-132 | 80.5-90.5 |
| Facteur C (pression de vapeur saturante) | 12.5-26.5 | 0-9.2 |

Le plan d'expérience qui a été réalisé ainsi que les solvants qui ont été utilisés dans ce dernier sont présentés dans le tableau 3.6 :

Tableau 3.6 Plan d'expérience réalisé avec les huit solvants sélectionnés

| Test | Solvant | Facteur A Affinité (MPa ^{1/2}) | Facteur B vol. Mol. (cm ³ /mol) | Facteur C pres. vap. Sat (kPa) | Réponse S_v (%) |
|------|-----------------------|--|--|--------------------------------------|----------------------|
| 1 | 1,1,1 Trichloroéthane | 2.3 | 100.28 | 16.53 | 292 |
| 2 | Chloroforme | 3.1 | 80.66 | 26.3 | 253 |
| 3 | O-Xylène | 1.9 | 121.14 | 0.88 | 275 |
| 4 | n-Hexane | 5.9 | 131.1 | 20.17 | 191 |
| 5 | Méthyl éthyle cétone | 7.4 | 90.2 | 12.71 | 15 |
| 6 | Trichloréthylène | 3.0 | 90.13 | 9.2 | 370 |
| 7 | Nitrobenzène | 8.4 | 103.4 | 0.02 | 10 |
| 8 | Dioxane | 5.8 | 86.13 | 5.08 | 20 |

Ce plan d'expérience permet de calculer tout d'abord l'effet de chacun des facteurs analysés. Le calcul de l'effet des différents facteurs analysés permet d'évaluer l'impact qu'a chacun de ces derniers sur la réponse étudiée. On peut ainsi classer les facteurs étudiés en fonction de leur importance.

L'effet d'un facteur se calcule en effectuant la différence entre la valeur moyenne des réponses obtenues quand le facteur est à son niveau maximal ($S_v(F^+)$) moins la valeur moyenne des réponses obtenues quand ce dernier est à son niveau minimal ($S_v(F^-)$). On a donc :

$$Ef(F) = \langle S_v(F^+) \rangle - \langle S_v(F^-) \rangle \quad (3.8)$$

Par exemple le calcul de l'effet de l'affinité (facteur A) est :

$$\begin{aligned}
 Ef(A) &= \frac{1}{4} [S_v(1) + S_v(2) + S_v(3) + S_v(6)] \\
 &\quad - \frac{1}{4} [S_v(4) + S_v(5) + S_v(7) + S_v(8)] \\
 &= \frac{1}{4} [292 + 253 + 275 + 370] - \frac{1}{4} [191 + 15 + 10 + 20] \\
 &= 238.5
 \end{aligned}$$

En procédant de même pour les deux autres facteurs on obtient les valeurs présentées dans le tableau 3.7 :

Tableau 3.7 Effets de l'affinité chimique, du volume molaire et de la pression de vapeur saturante des solvants sur le taux de gonflement maximal du butyle

| | Facteur A Affinité | Facteur B Volume molaire | Facteur C Pression vap. Sat. |
|-----------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Effet (%) | 238 | 28 | 18 |

Avant d'aller plus loin dans l'exploitation de ce plan factoriel, il est essentiel de vérifier la validité et la précision de ce dernier. En effet si le plan est valide et précis alors tous les solvants respectant les conditions établies pour chaque essai, devraient conduire à des réponses semblables lors des expériences et donc les effets des facteurs devraient être équivalents.

Selon les conditions définies par le test 3 les solvants Xylène et Carbonate de diéthyle sont équivalents (voir tableau 3.8). De même, selon les conditions définies par le test 7, les solvants Nitrobenzène et Tétrachloroéthylène sont eux aussi équivalents. Si notre plan est valide ces solvants devraient conduire à des réponses similaires ou du moins assez proches. D'autre part, remplacer deux solvants, présents initialement dans le plan d'expérience, par

leur solvant équivalent ne devrait pas modifier les conclusions du plan. Les effets des facteurs calculés dans le tableau 3.7 sont donc sensés être similaires après avoir remplacé les solvants par leurs équivalents respectifs.

Tableau 3.8 Comparaison des réponses de solvants équivalents selon les tests 3 et 7

| | Factor A Affinity | Facteur B Molar volume | Facteur C Sat. vap. pres. | Réponse S_v (%) |
|---------------------|----------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------|
| Test 3 | + | + | - | |
| Xylène | 1.9 | 121.14 | 0.88 | 275 |
| Carbonate Diethyle | 3.5 | 122.4 | 1.1 | 16 |
| | | | | |
| Test 7 | - | + | - | |
| Nitrobenzène | 8.4 | 103.4 | 0.02 | 10 |
| Tétrachloroéthylène | 5.5 | 102.81 | 2.47 | 390 |

En comparant les performances des deux solvants (voir tableau 3.8), on constate tout d'abord que les réponses obtenues pour les solvants équivalents ne sont pas du tout similaires. Pour le Xylène et le Carbonate de Diéthyle les réponses sont respectivement de 275% et 16% soit une différence de plus de 1700%. Pour le Nitrobenzène et le Tétrachloroéthylène les réponses sont respectivement de 10% et de 390% soit une différence de 3900%. Quand on remplace, dans le plan d'expérience réalisé (tableau 3.6), le Xylène par le Carbonate de Diéthyl et le Nitrobenzène par le Tétrachloroéthylène on obtient le plan complet suivant :

Tableau 3.9 Plan d'expérience complet après remplacement des solvants des tests 3 et 7 (O-Xylène et Nitrobenzène) par deux solvants équivalents (Carbonate de Diéthyle et Tétrachloroéthylène).

| Test | Solvant | Facteur A Affinité | Facteur B vol. Mol. | Facteur C pres. vap. Sat | Réponse S_v (%) |
|------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------|----------------------|
| 1 | 1,1,1 Trichloroéthane | 2.3 | 100.28 | 16.53 | 292 |
| 2 | Chloroforme | 3.1 | 80.66 | 26.3 | 253 |
| 3 | Carbonate Diethyle | 3.5 | 122.4 | 1.1 | 16 |
| 4 | n-Hexane | 5.9 | 131.1 | 20.17 | 191 |
| 5 | Méthyl éthyle cétone | 7.4 | 90.2 | 12.71 | 15 |
| 6 | Trichloréthylène | 3.0 | 90.13 | 9.2 | 370 |
| 7 | Tétrachloroéthylène | 5.5 | 102.81 | 2.47 | 390 |
| 8 | Dioxane | 5.8 | 86.13 | 5.08 | 20 |

Après avoir procédé aux remplacements des solvants aux lignes 3 et 7, nous avons recalculé les effets des trois facteurs étudiés, les résultats sont présentés dans le tableau 3.10. On constate que les valeurs des effets des facteurs ont varié de façon importante. La pression de vapeur saturante qui lors du premier calcul avait un effet positif sur le taux de gonflement est devenue, suite au remplacement des deux solvants dans le plan d'expérience, un facteur à effet négatif sur le taux de gonflement du caoutchouc butyle.

Tableau 3.10 Effets de l'affinité chimique, du volume molaire et de la pression de vapeur saturante des solvants sur le taux de gonflement maximal du butyle après remplacement des solvants dans les tests 3 et 7.

| | Facteur A Affinité | Facteur B Volume molaire | Facteur C Pression vap. Sat. |
|-----------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Effet (%) | 84 | 57.75 | -11.25 |

Une telle incertitude et de tels écarts ne peuvent s'expliquer que d'une seule façon : le choix de facteur, qui a été fait pour ce plan, n'est pas adéquat. Pour pouvoir améliorer la compréhension des phénomènes de gonflement il faudra donc déterminer un ou plusieurs autres facteurs qui pourront mieux décrire la résistance du butyle par rapport aux solvants.

3.3.4 Classification selon la famille chimique

Ce faisant nous avons procédé à une analyse globale, en essayant entre autre de faire ressortir d'éventuels points communs entre les solvants surtout entre ceux qui sont les plus efficaces, et en dressant la liste des dix meilleurs solvants, nous avons fait le constat suivant :

Parmi les 13 familles chimiques de solvants utilisés par Zellers lors de ses travaux, seules quatre d'entre elles sont représentées parmi les dix solvants les plus agressifs. Ce qui constitue une probabilité assez faible pour être prise en compte.

Comme le montre le tableau suivant cinq des dix meilleurs solvants appartiennent à la famille des hydrocarbures aliphatiques chlorés, deux à la famille des hydrocarbures cycliques, deux autres à la famille des hydrocarbures aromatiques et le dernier est une amine. Il semble donc que dans le cas des bons solvants, la famille chimique des solvants semble avoir une forte influence sur le taux de gonflement maximal du butyle.

Tableau 3.11 Caractéristiques des 10 meilleurs solvants

| Solvants | Taux de gonflement (%) | Famille chimique |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Perchloroethylene | 391 | Aliphatique chloré |
| Cyclohexane | 373 | Aliphatique cyclique |
| Trichloroethylene | 371 | Aliphatique chloré |
| Methylcyclohexane | 369 | Aliphatique cyclique |
| Carbon tetrachloride | 316 | Aliphatique chloré |
| Mesitylene | 299 | Hydrocarbure aromatique |
| 1,1,1-Trichloroethane | 292 | Aliphatique chloré |
| o-Xylene | 275 | Hydrocarbure aromatique |
| Triethylamine | 258 | amine |
| Chloroforme | 253 | Aliphatique chloré |

Par conséquent nous avons décidé de prendre en compte ce nouveau paramètre dans notre analyse. Pour ce faire nous allons analyser une nouvelle fois l'influence des trois premiers paramètres (l'affinité de Hansen, le volume molaire et la pression de vapeur saturante des solvants) sur le taux de gonflement maximal du butyle mais en regroupant les solvants par rapport à leurs familles chimiques. Comme la tendance a été observée pour les bons solvants, l'analyse a été restreinte aux solvants gonflant le polymère de plus de 50%. Il est à noter que l'idée de regrouper les solvants par rapport à leurs classes chimiques a déjà été proposée par certains auteurs, avec plus ou moins de succès pour tenter de corréler les coefficients de diffusion, le volume molaire des solvants et le taux de gonflement molaire du polymère avec le paramètres polaire de Dimroth et Reichardt (Aminabhavi, Harogoppad et al. 1991; Jonquieres, Roizard et al. 1994).

En plus du critère de 50% pour le taux de gonflement, pour pouvoir vérifier l'existence d'une relation entre les variables qui seront étudiées, nous devons sélectionner des familles chimiques de solvants qui sont représentées par au moins quatre solvants distincts. Parmi les données fournies par Zellers, seules deux familles de solvants respectent ces exigences : la famille des solvants aliphatiques chlorés et celle des solvants aromatiques. La liste des

solvants qui composent ces deux familles est présentée respectivement dans le tableau 3.12 pour les aromatiques et le tableau 3.13 pour les aliphatiques chlorés.

Tableau 3.12 Liste et propriétés des solvants représentant la famille des hydrocarbures aromatiques

| Aromatiques | S_v (%) | A (MPa ^{1/2}) | V_M (cm ³ /mol) | P_{vs} (kPa) |
|--------------------|-----------|---------------------------|------------------------------|--------------------|
| Benzene | 142 | 3.5 | 89.48 | 12.69 ^b |
| Toluene | 227 | 2.1 | 106.56 | 3.78 ^b |
| o-Xylene | 275 | 1.9 | 121.14 | 0.88 ^b |
| Mesitylene | 299 | 3.7 | 139.52 | 0.33 ^c |

Tableau 3.13 Liste et propriétés des solvants représentant la famille des hydrocarbures aliphatiques chlorés

| Aliphatiques chlorés | S_v (%) | A (MPa ^{1/2}) | V_M^a (cm ³ /mol) | P_{vs} (kPa) |
|-----------------------------|-----------|---------------------------|--------------------------------|---------------------|
| Methylene chloride | 86 | 5.4 | 64.43 | 58 ^c |
| Chloroforme | 253 | 3.1 | 80.66 | 26.266 ^b |
| 1,1,1-Trichloroethane | 292 | 2.2 | 100.28 | 16.53 ^c |
| Carbon tetrachloride | 316 | 3.5 | 97.15 | 15.33 ^b |
| Trichloroethylene | 371 | 3.0 | 90.13 | 9.2 ^b |
| Perchloroethylene | 391 | 5.5 | 102.81 | 2.466 ^b |

Les résultats en termes de taux de gonflement ont été analysés de nouveau, toujours par rapport aux trois variables sélectionnées, c'est-à-dire, l'affinité du solvant par rapport au matériau selon l'approche de Hansen, le volume molaire des solvants et la pression de vapeur saturante des solvants. Mais cette fois, les solvants seront regroupés en fonction de la famille chimique à laquelle ils appartiennent. Les résultats sont présentés respectivement dans la figure 3.9, pour la variation du taux de gonflement en fonction de l'affinité chimique, dans la figure 3.10, pour la variation du taux de gonflement en fonction du volume molaire des

solvants et dans la figure 3.11, pour la variation du taux de gonflement en fonction de la pression de vapeur saturante des solvants.

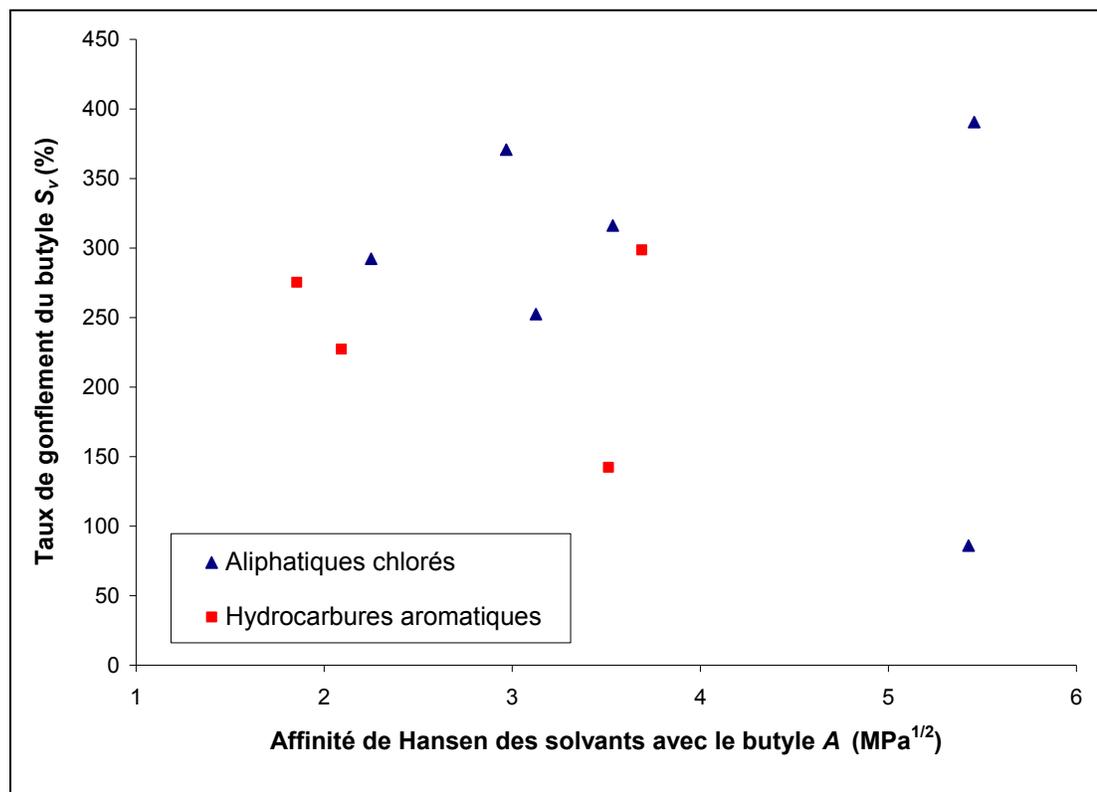


Figure 3.9 Variation du taux de gonflement (S_v) en fonction de l'affinité des solvants avec le caoutchouc butyle selon l'approche de Hansen (A), les solvants étant regroupés en fonction de leur famille chimique.

Tout d'abord, en observant la figure 3.9, on constate que malgré la prise en compte de la famille chimique des solvants, aucune corrélation n'apparaît entre l'affinité des solvants et la résistance du butyle par rapport au gonflement.

Par contre lorsque on regroupe les solvants en fonction de leurs familles chimiques, il apparaît une relation linéaire entre le taux de gonflement et le volume molaire des solvants d'une part et d'autre part entre le taux de gonflement et la pression de vapeur saturante de ces mêmes solvants, comme on peut le remarquer sur les figures 3.10 et 3.11.

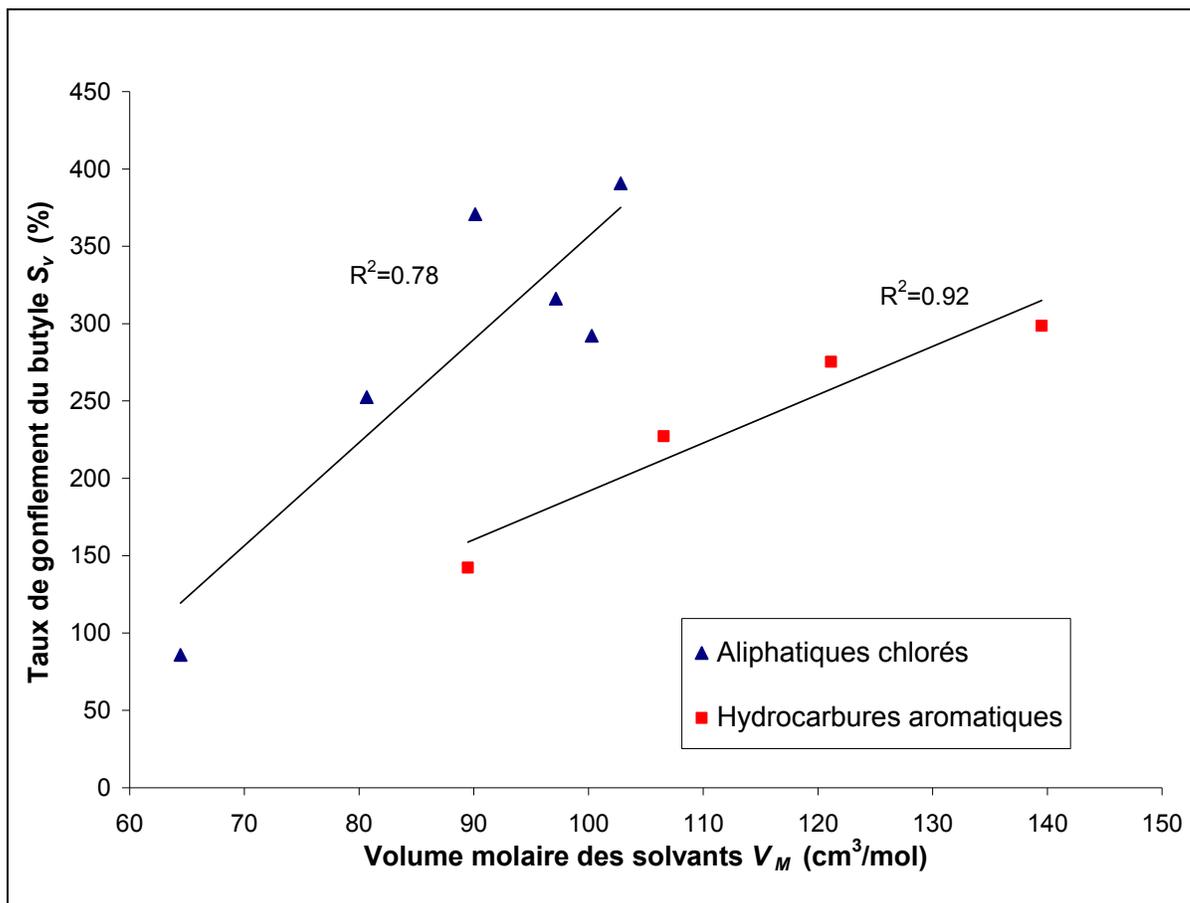


Figure 3.10 Variation du taux de gonflement S_v en fonction du volume molaire des solvants V_M groupés par famille chimique.

Les coefficients de corrélation obtenus entre le taux de gonflement et chacun des trois paramètres étudiés : l'affinité selon l'approche de Hansen, le volume molaire des solvants et la pression de vapeur saturante des solvants ont été calculés pour les deux familles chimiques représentées, les aliphatiques chlorés et les aromatiques. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.14.

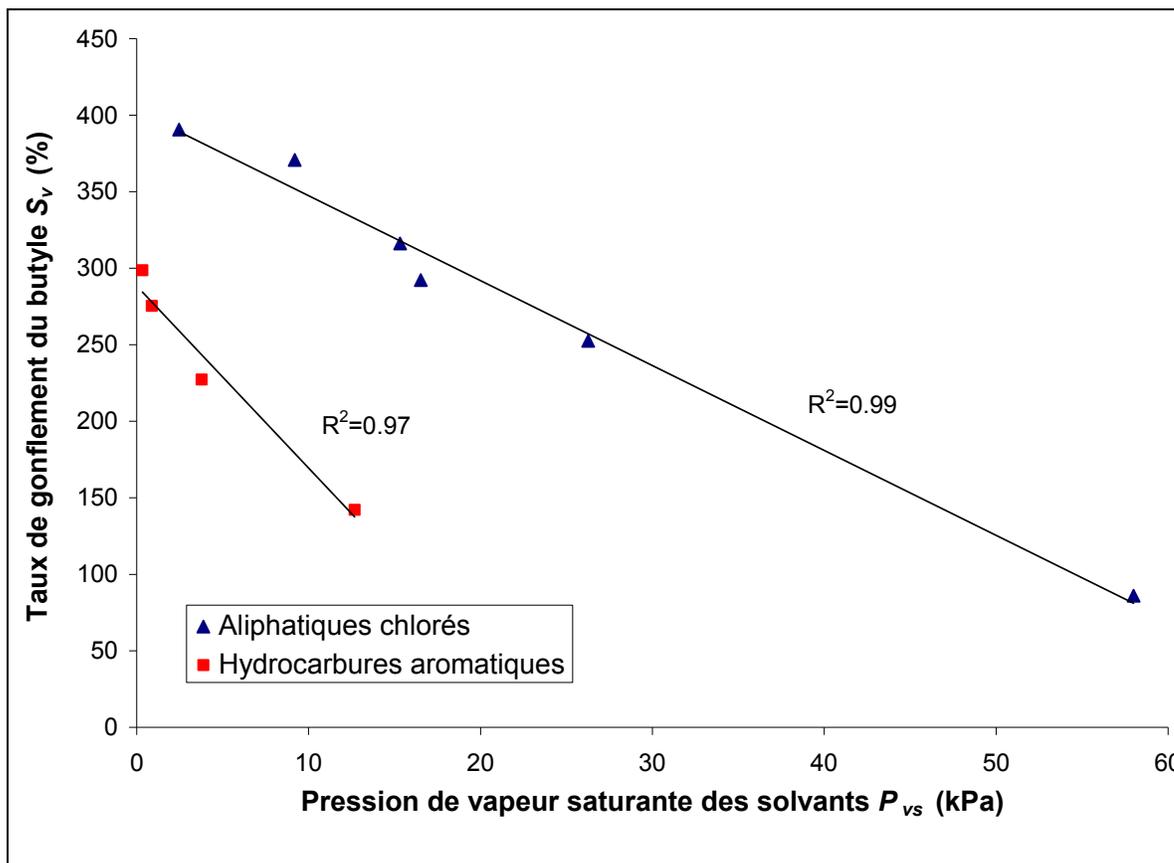


Figure 3.11 Variation du taux de gonflement S_v en fonction de la pression de vapeur saturante des solvants P_{vs} groupés par famille chimique.

Tableau 3.14 Valeurs des coefficients de corrélation obtenus entre le taux de gonflement et chacun des trois paramètres étudiés

| Paramètres | r | |
|--------------------|----------------------|---------------------------|
| | Aliphatiques chlorés | Hydrocarbures aromatiques |
| Affinité | -0.2956 | -0.2140 |
| Volume molaire | +0.8835 | +0.96135 |
| Pression de vapeur | -0.9927 | -0.9836 |

Des valeurs élevées sont obtenues pour les coefficients de corrélation dans le cas du volume molaire et de la pression de vapeur saturante pour les deux familles considérées.

La relation linéaire négative qui existe entre le taux de gonflement du butyle et la valeur de la pression de vapeur saturante des solvants étudiés peut être attribuée au fait que la diffusion est affectée par les interactions thermodynamiques entre les solvants et le polymère (Singh, Freeman et al. 1998). Comme le caoutchouc butyle a une excellente résistance à la perméation des gaz, les solvants possédant une grande pression de vapeur saturante peuvent être limités dans leur processus de diffusion.

Par contre la relation linéaire positive associant le taux de gonflement du butyle au volume molaire des solvants regroupés selon leurs familles chimiques soulève de nombreuses questions.

En effet comme le voudrait la logique du principe de diffusion, plus le volume des molécules qui diffusent est important, plus le coefficient de diffusion et le taux de gonflement qui est étroitement lié à ce dernier devraient être faibles (Singh, Freeman et al. 1998; Makitra, Zaglad'ko et al. 2004; Makitra, Midyana et al. 2005). Or les résultats obtenus semblent démontrer le contraire. Cependant comme l'ont montré plusieurs auteurs, notamment Bel'skii (Bel'skii 2002) qui a travaillé sur un groupe de 297 solvants, il existe une relation inversement proportionnelle entre la pression de vapeur saturante des solvants et leurs volumes molaires. L'augmentation apparente du taux gonflement du butyle quand le volume molaire s'accroît est donc juste une conséquence de cette relation de proportionnalité puisque le taux de gonflement est lui-même inversement relié à la pression de vapeur saturante.

Cependant une question demeure par rapport à la relation indirecte qui les associe, c'est-à-dire que le taux de gonflement du butyle augmente avec le volume molaire des solvants. Néanmoins le volume molaire du solvant demeure un facteur restrictif pour la diffusion et plus ce dernier augmentera, plus il sera difficile pour le solvant de pénétrer d'une part et de diffuser d'autre part dans le matériau. Donc il est certain qu'à un moment l'augmentation du volume molaire des solvants limitera la capacité de ces derniers à gonfler le caoutchouc butyle. Un tel phénomène peut être observé dans l'analyse réalisée par Makitra et al (Makitra, Zaglad'ko et al. 2004), à partir de données obtenues sur du butyl-400 par Bristow et

Watson (Bristow and Watson 1958). Cette étude de l'influence de plusieurs facteurs sur la résistance du butyle aux solvants, implique une série d'hydrocarbures aliphatiques couvrant la gamme de C₅ à C₁₆. Leurs caractéristiques sont décrites dans le tableau 3.15.

Tableau 3.15 Présentation et caractéristiques des solvants représentant la famille des hydrocarbures aliphatiques utilisés pour les tests sur le butyle 400

| Hydrocarbures aliphatiques | Volume molaire (cm ³ /mol) | Pression de vapeur saturante (kPa) | Taux de gonflement Butyle 400 (%) |
|----------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Hexane | 131.1 | 20.17 | 274.53 |
| heptane | 147.01 | 6.093 | 331.03 |
| Pentane | 116.2 | 68.33 | 176.54 |
| décane | 195.9 | 0.17 | 241.29 |
| hexadécane | 294.1 | 0.0002 | 246.50 |
| isooctane | 166.1 | 5.1 | 214.96 |

Si on trace la variation du taux de gonflement maximal obtenu pour le caoutchouc butyl-400 en fonction du volume molaire des solvants présentés dans le tableau précédent, on obtient le graphique suivant.

Comme on le remarque sur la figure suivante, dans le cas des hydrocarbures aliphatiques, le taux de gonflement du butyle et le volume molaire des solvants possèdent aussi une corrélation positive. Cependant on constate deux tendances distinctes.

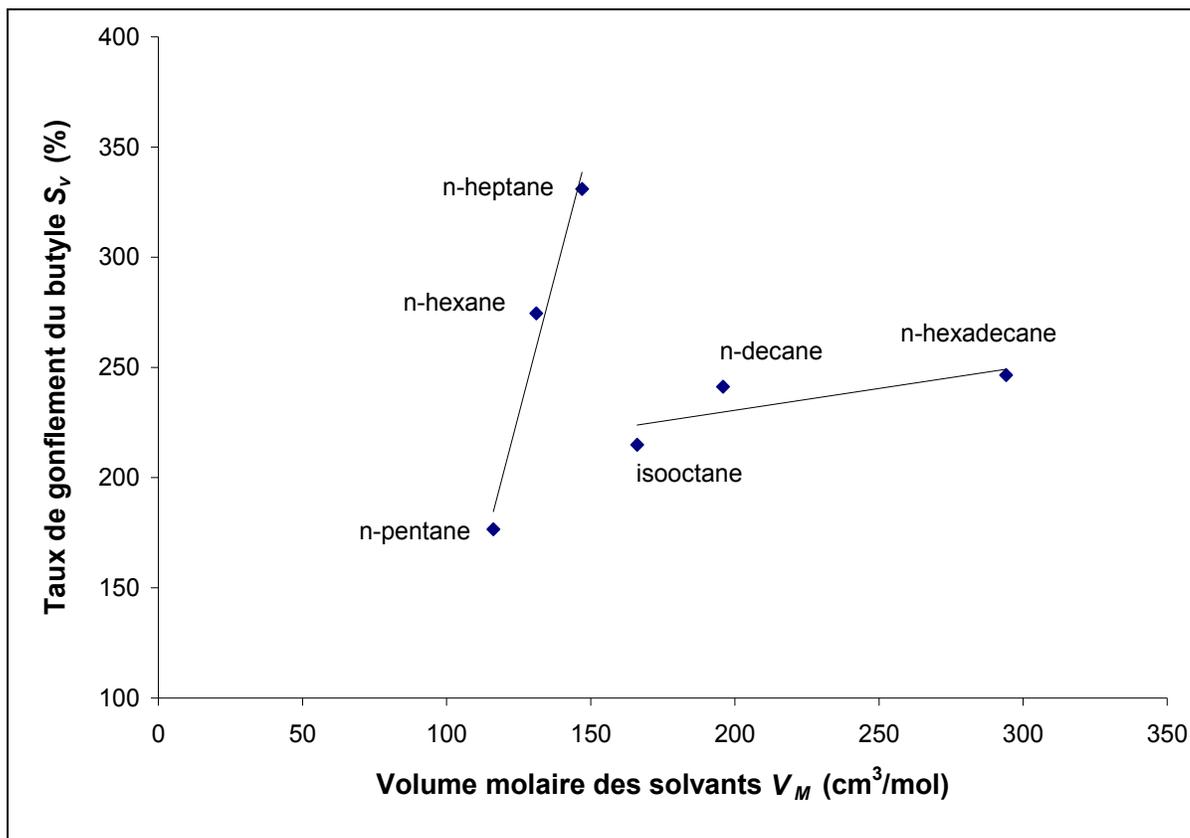


Figure 3.12 Variation du taux de gonflement S_v du butyle-400 en fonction du volume molaire V_M des solvants de la famille des hydrocarbures aliphatiques purs.

En effet une première augmentation linéaire est observée pour les alcanes de C_5 à C_7 . Puis on a une discontinuité de la tendance correspondant à une chute brutale du taux de gonflement du butyle. Ensuite une seconde augmentation, linéaire elle aussi, prend place pour les alcanes de C_8 à C_{16} mais cette fois avec une pente beaucoup plus faible qu'au départ.

Si on trace maintenant la variation du taux de gonflement en fonction de la pression de vapeur saturante des solvants sélectionnés (voir figure 3.13) on obtient confirmation qu'il y a deux tendances bien distinctes en fonction de ce que le solvant appartienne au groupe des hydrocarbures aliphatiques C_5 à C_7 ou à celui des hydrocarbures aliphatiques C_8 à C_{16} .

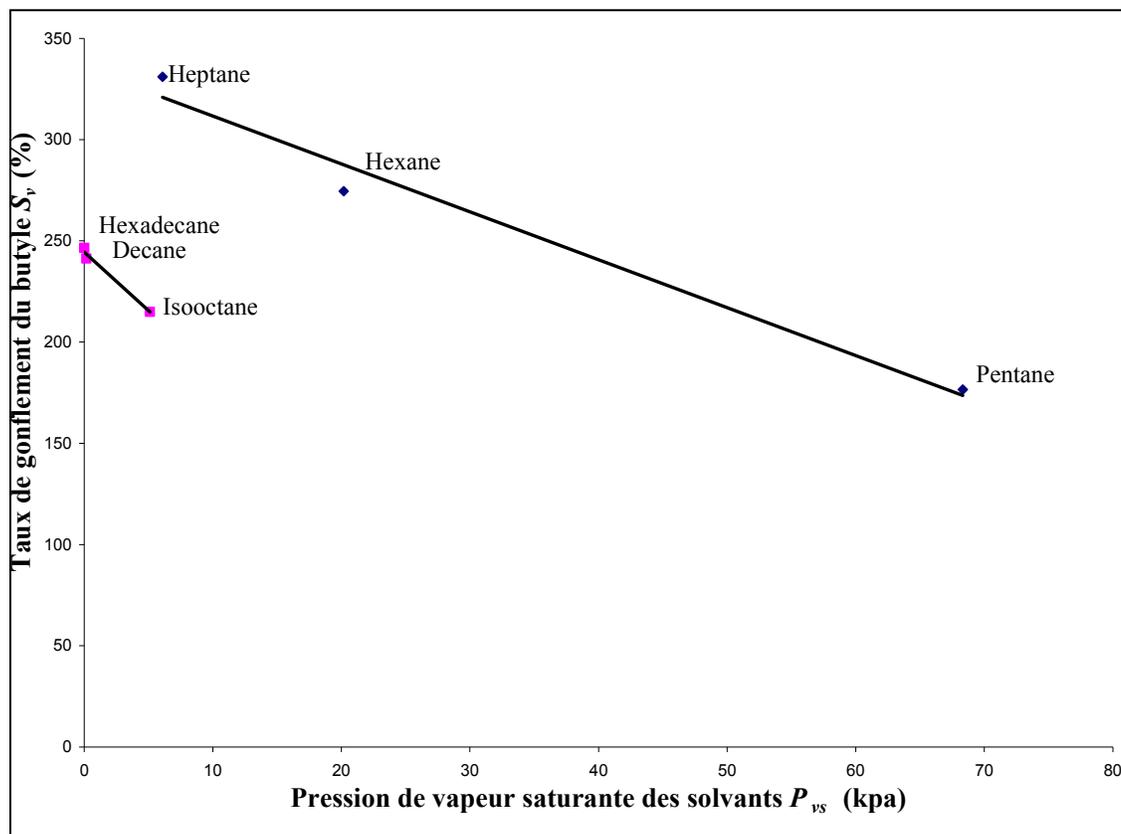


Figure 3.13 Variation du taux de gonflement S_v du butyle-400 en fonction de la pression de vapeur saturante des solvants de la famille des hydrocarbures aliphatiques P_{vs} .

Il faudrait effectuer une analyse beaucoup plus poussée pour identifier clairement les mécanismes qui produisent les tendances observées par rapport à l'effet du volume molaire des solvants sur le taux de gonflement maximal du butyle. Nous pouvons cependant proposer une hypothèse qui pourrait expliquer les phénomènes observés. Nous pensons que ces tendances sont liées au concept de résistance de la surface à l'absorption de molécules lors de la diffusion de solvants dans les polymères (Hansen 2002). Selon ce dernier il existe un volume critique pour les molécules de solvant diffusant dans le matériau, à partir duquel ils ne peuvent plus pénétrer le polymère à travers ses pores naturels, devenus trop petits. Toute molécule dont le volume dépasserait cette valeur critique, verrait donc sa capacité à pénétrer et à gonfler le polymère fortement réduite. Ce qui conduit à une diminution du taux de gonflement, tel que le montrent les figures 3.12 et 3.13.

3.4 Conclusions

Au terme de ce premier chapitre nous avons pu confirmer le fait que la théorie des paramètres de solubilité de Hansen ne peut permettre à elle seule, de prévoir efficacement la résistance du caoutchouc butyle vis-à-vis des solvants.

Par contre, la famille chimique des solvants semble être un facteur prépondérant. Une fois les solvants regroupés selon leur famille chimique, une forte influence de la pression de vapeur saturante des solvants sur le taux de gonflement maximal du caoutchouc butyle a été observée. Ce phénomène a été attribué au fait que le caoutchouc butyle possède une excellente imperméabilité aux gaz. Plus la pression de vapeur saturante d'un liquide est élevée, plus il sera proche de sa phase gazeuse et plus il aura tendance à se comporter comme un gaz. Se faisant il aura aussi plus de mal à diffuser dans le caoutchouc butyle qui possède une forte densité et une faible mobilité moléculaire.

Concernant le volume molaire des solvants il semble que tant qu'il demeure faible, son influence semble subordonnée à celle de la pression de vapeur saturante. Cependant s'il dépasse une certaine valeur critique alors il réduira fortement la capacité du solvant à gonfler le caoutchouc.

Maintenant que nous avons identifié les paramètres qui semblent contrôler la résistance aux solvants du caoutchouc butyle, nous allons étudier l'impact que peut avoir le phénomène de gonflement par les solvants, en particulier les plus efficaces, sur les propriétés mécaniques du caoutchouc butyle.

CHAPITRE 4

INTRODUCTION À LA MÉCANIQUE DES ÉLASTOMÈRES

Les propriétés mécaniques des polymères ont été largement étudiées au cours de ces dernières années, particulièrement dans le domaine des matériaux et équipements de protection contre les risques physiques, chimiques et bactériologiques (Vu, Vu-Khanh et al. 2005; Luo, Wang et al. 2007; Harrabi, Dolez et al. 2008; Nguyen and Vu-Khanh 2009; Nguyen, Vu-Khanh et al. 2009; Vu-Khanh and El Majdoubi 2009; Vu Thi, Vu-Khanh et al. 2009). Dans ce chapitre, nous allons présenter les origines et le formalisme des théories qui seront utilisées ultérieurement pour définir le comportement mécanique du butyle dans les chapitres suivants (chapitres 5 et 6). Il s'agit de la théorie moléculaire classique de l'élasticité des élastomères, communément appelée théorie de Gauss, et de la théorie développée par Mooney et Rivlin qui a conduit à l'équation de Mooney-Rivlin. Il faut noter que ces deux théories ne sont pas les seuls modèles qui existent. D'autres formalismes permettent d'étudier le comportement mécanique des élastomères (Treloar 2005). Cependant les théories de Gauss et de Mooney sont les deux modèles les plus connus et les plus utilisés pour étudier le comportement mécanique des élastomères.

4.1 Théorie moléculaire classique de l'élasticité des élastomères (Théorie de Gauss)

4.1.1 Structure et comportement d'une macromolécule polymère linéaire

Pour pouvoir expliquer les fondements de la théorie de Gauss, il faut tout d'abord étudier la structure et le comportement d'une chaîne macromoléculaire à l'état amorphe. On présentera entre autre le formalisme et les modèles utilisés pour représenter et caractériser la structure d'une chaîne macromoléculaire à l'état amorphe. L'accent sera mis sur le formalisme de Gauss puisque c'est ce dernier qui est utilisé dans la théorie moléculaire classique de l'élasticité des élastomères d'où le nom de Théorie de Gauss.

Considérons une macromolécule isolée, par exemple du polyéthylène dans sa conformation complètement étendue (conformation planaire en zigzag) (voir figure 4.1).

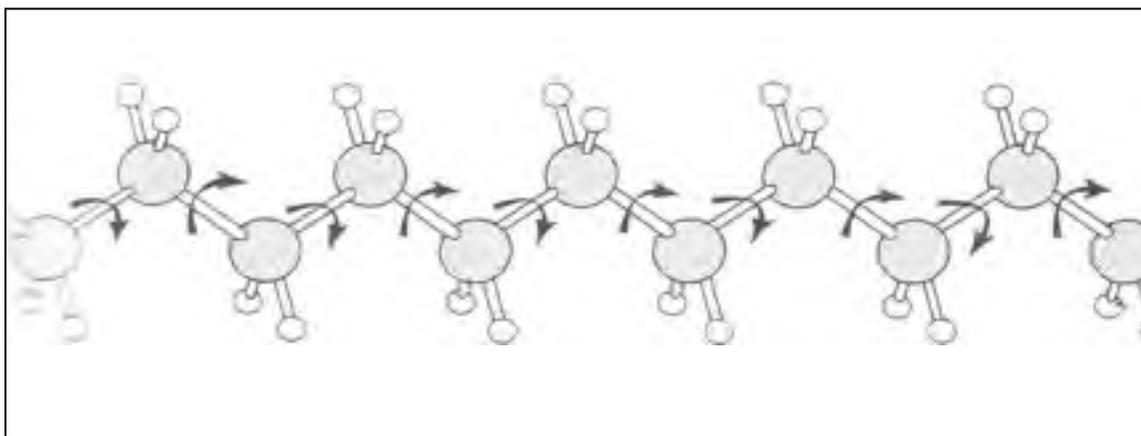


Figure 4.1 Structure d'une macromolécule de polyéthylène en conformation zig-zag planaire.

Tirée de McCrum (McCrum, Buckley et al. 1997)

Chaque liaison C-C peut tourner sur elle-même, constituant ainsi autant d'axes de rotation que la molécule possède de liaisons C-C. Chaque rotation autour d'une liaison C-C produira une des innombrables conformations que peut prendre la molécule.

Considérons les quatre premiers atomes de carbone C_1 , C_2 , C_3 et C_4 d'une chaîne linéaire de n atomes de carbone (voir figure 4.2). L'angle de valence est le même pour chacune des liaisons. Fixons la première liaison dans une direction particulière, disons la direction verticale. La position de l'atome de carbone C_3 dépend de l'orientation de la seconde liaison qui est spécifiée par l'angle Φ_1 et qui, pour une chaîne aléatoire peut prendre des valeurs variant de 0 à 2π . La position de l'atome de carbone C_4 dépend quand à elle, non seulement de Φ_2 mais aussi de Φ_1 . Ainsi la position du dernier atome de carbone C_n de la macromolécule dépendra de Φ_{n-2} et de toutes les autres valeurs de Φ qui sont au nombre de $(n-3)$, chacun de ces $(n-3)$ angles pouvant varier de 0 à 2π .

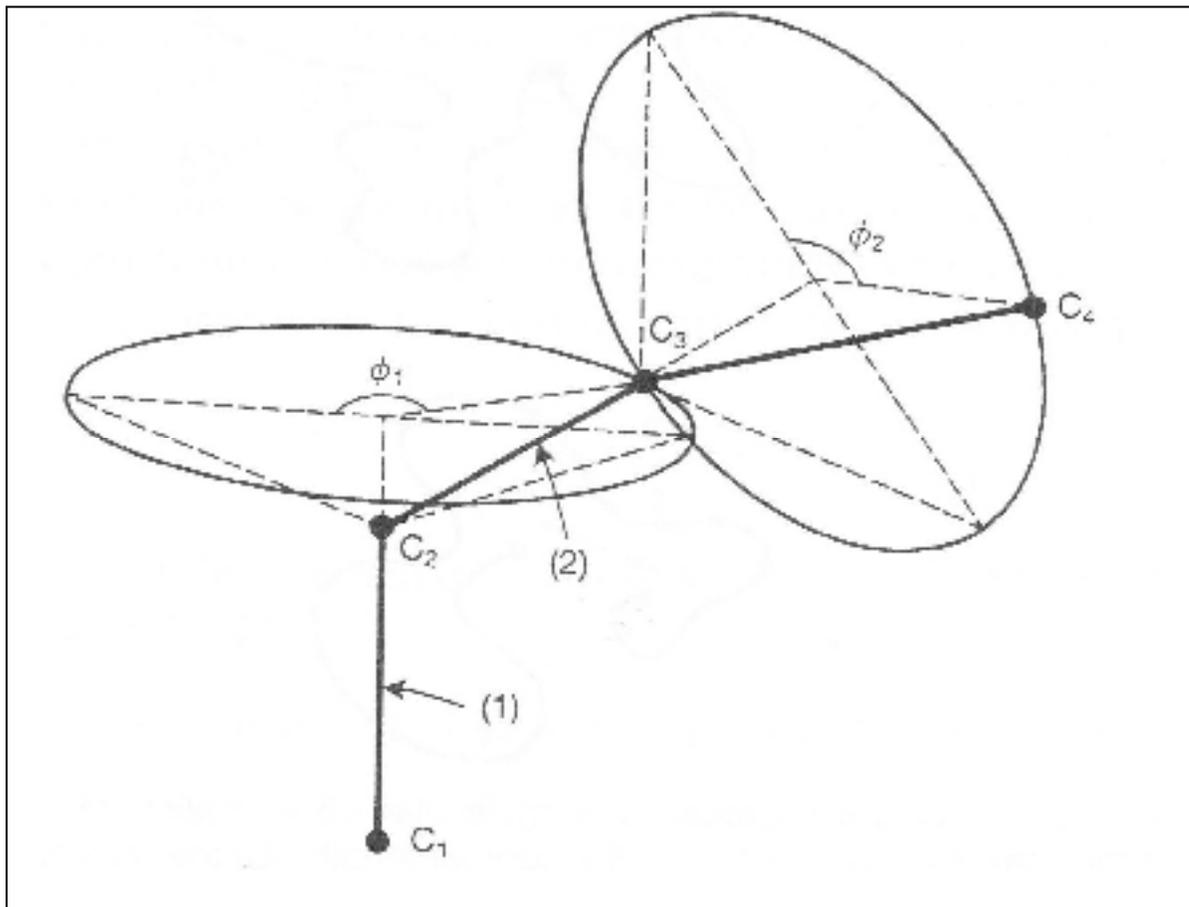


Figure 4.2 Disposition et enchaînement géométrique des liaisons C-C qui composent une macromolécule de polyéthylène.

Tirée de McCrum (McCrum, Buckley et al. 1997)

Pour des valeurs de n généralement comprises entre 1000 et 100000, le nombre de conformations moléculaires que peut prendre la molécule est quasi infini puisqu'il augmente de façon exponentielle avec n .

Dans un échantillon de polymère il y a un très grand nombre de macromolécules. Soit N le nombre de macromolécules contenues dans l'échantillon. Des calculs élémentaires ont montré que pour un volume d'un m^3 de polymère amorphe composé d'un polymère, avec un nombre n (nombre d'atomes de carbone par macromolécule de polymère) égal à 10^4 , on a N de l'ordre de 10^{24} molécules.

Il serait impossible de connaître la conformation qu'occupe chacune des macromolécules d'un échantillon de polymère amorphe à un instant t . Cependant comme N est si important, des calculs peuvent être faits concernant la probabilité relative que les molécules occupent une conformation particulière et comme les propriétés mécaniques dépendent de la moyenne effectuée sur l'ensemble des molécules, cette information est suffisante.

Pour caractériser ou décrire les conformations d'une chaîne polymère, on utilise la distance r entre les extrémités de la chaîne macromoléculaire. Si cette dernière est complètement étendue, alors r sera égal à L la longueur totale de la molécule (voir figure 4.3 (a)). A l'opposé si les extrémités de la chaîne polymère sont confondues alors r sera nul (figure 4.3 (b)). Ces deux cas représentent bien sûr des situations extrêmes qui ont d'ailleurs une très faible probabilité de se produire. Généralement on aura le plus souvent $0 < r < L$ tel que décrit à la figure 4.3 (c).

Notre but ici est d'obtenir la valeur moyenne de r pour un polymère amorphe quelconque. Pour calculer la probabilité que r ait une valeur moyenne donnée, on peut procéder de deux manières.

Considérons un mètre cube de polymère liquide contenant N molécules linéaires de longueur L . Prenons une molécule de ce liquide. Cette dernière changera de conformation plusieurs fois au cours du temps. Supposons que l'on enregistre les valeurs de r pour chacune des nombreuses conformations occupées par la macromolécule polymère au cours du temps et que l'on en fait la moyenne, on aura alors la valeur moyenne de r au cours du temps.

Dans la seconde méthode, on calcule à un instant t , la valeur moyenne de r pour l'ensemble des N macromolécules de l'échantillon. On obtiendra alors la valeur moyenne de r à l'instant t .

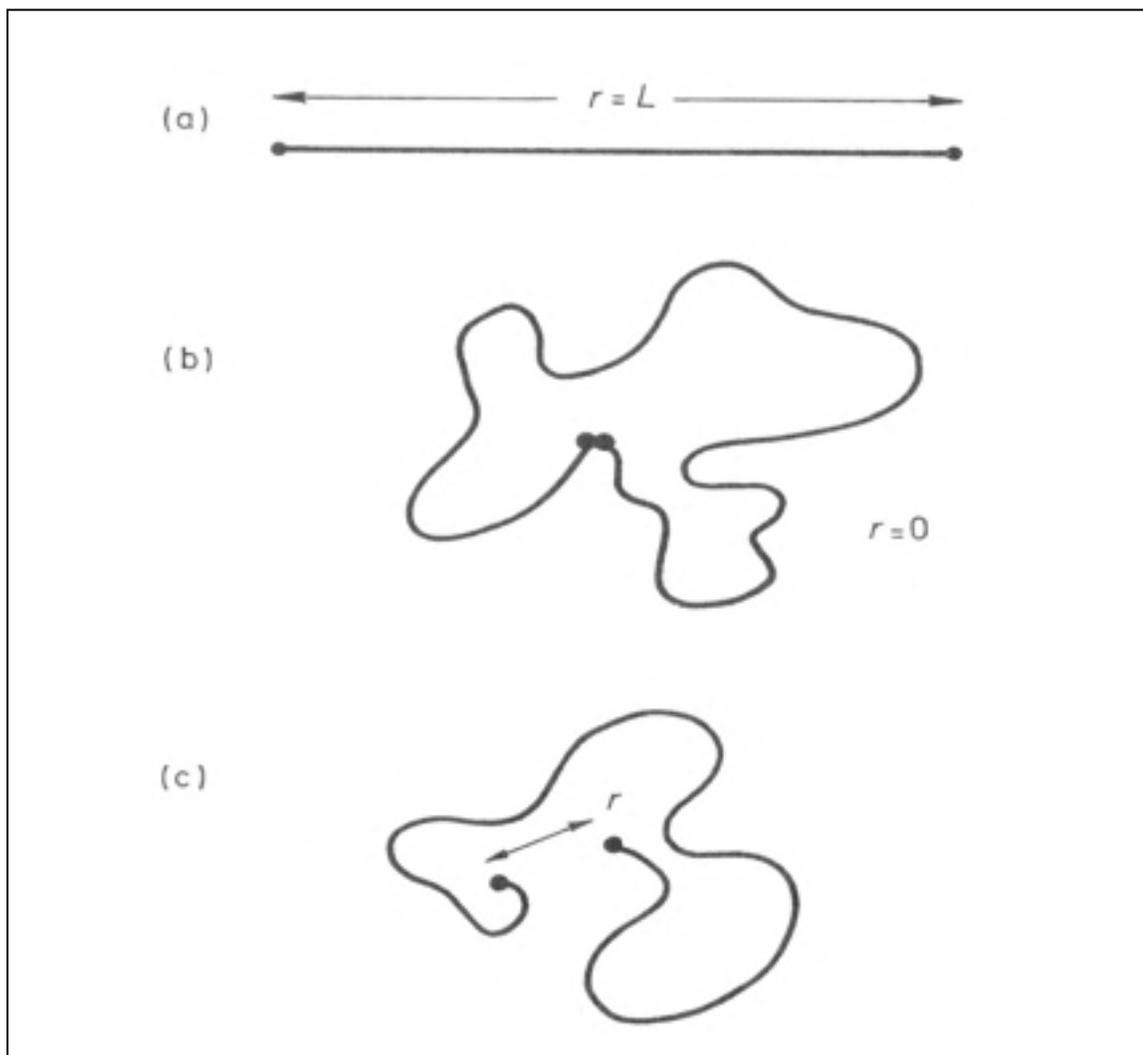


Figure 4.3 Description de trois des innombrables conformations que peut prendre une chaîne polymère de longueur L .

Tirée de McCrum (McCrum, Buckley et al. 1997)

Bien que celles-ci soient différentes en apparence le résultat obtenu avec ces deux méthodes est le même pour un polymère liquide. Une macromolécule isolée va au cours du temps occuper toutes les conformations possibles de façon statistique. On enregistre donc au cours du temps la même gamme de conformations qui sera aussi décrite par l'ensemble des molécules de l'échantillon à un instant t .

4.1.2 Le modèle de la chaîne liée librement

Dans l'optique de pouvoir estimer physiquement la distance entre les extrémités d'une macromolécule (r), on utilise un modèle mathématique simple. Considérons une molécule de longueur L , composée de n segments, chacun de longueur l telle que :

$$L = n.l \quad (4.1)$$

En d'autres termes la vraie chaîne polymère avec ses angles de valence fixes, est modélisée par une chaîne hypothétique composée de n segments rigides, chacun de longueur l , liés les uns à la suite des autres mais sans aucune contrainte d'angle entre un segment et son segment voisin. D'où le nom de ``chaîne liée librement`` (libre de toute contrainte d'angle).

Pour mieux visualiser ce modèle, on peut assimiler ce dernier à une règle de menuisier qui se déplie (voir figure 4.4). Chaque segment de la règle est fixé l'un à la suite de l'autre et les segments sont tous de longueur égale. Les deux premiers segments (l_1 et l_2) décrivent un angle θ_{12} variant de 0 à π . Le troisième segment (l_3) est lié au deuxième segment (l_2) par un angle θ_{23} variant lui aussi de façon aléatoire entre 0 et π . Ainsi de suite cela continue jusqu'à ce que le `` n ième`` segment soit attaché.

Le vecteur r décrivant la distance entre les deux extrémités de la macromolécule s'exprime donc comme suit :

$$\vec{r} = \sum_1^n \vec{l}_i \quad (4.2)$$

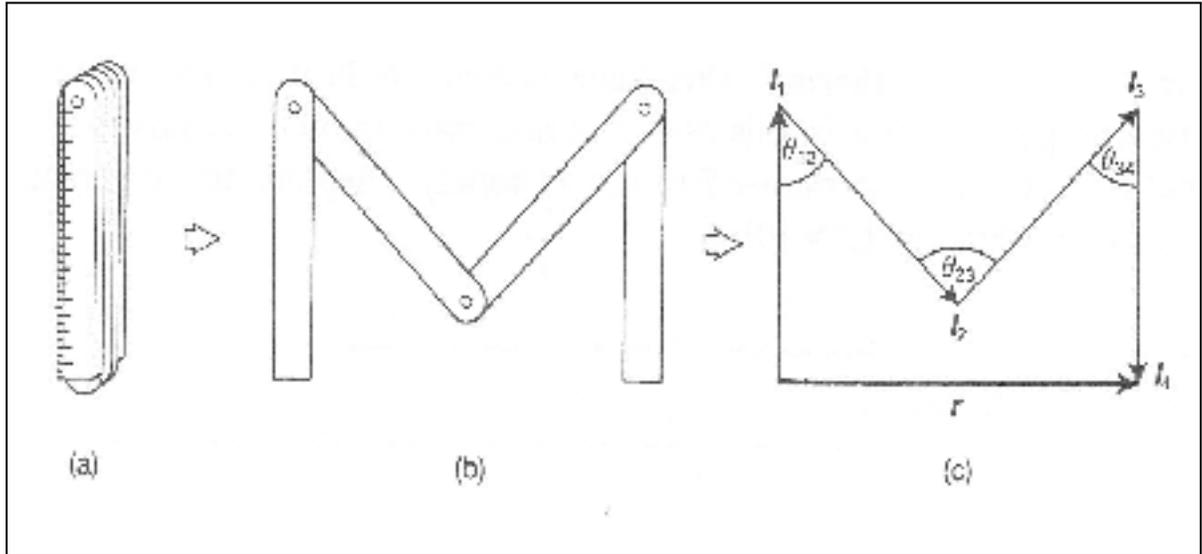


Figure 4.4 Le modèle de la chaîne liée librement est assimilable à une règle de menuisier qui se déplie comme le montre la figure.

Tirée de McCrum (McCrum, Buckley et al. 1997)

Afin d'obtenir la norme du vecteur r , on effectue le produit scalaire de r par lui-même avec :

$$\begin{aligned}
 r^2 &= \vec{r} \cdot \vec{r} = (\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_n) \cdot (\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_n) \\
 &= (\vec{l}_1 \cdot \vec{l}_1 + \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_n \cdot \vec{l}_n) + 2(\vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2 + \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_3 \dots + \vec{l}_n \cdot \vec{l}_{n-1})
 \end{aligned}
 \quad (4.3)$$

Puisque les segments sont tous de longueur l on a :

$$r^2 = nl^2 + 2l^2 [\cos \theta_{12} + \cos \theta_{13} + \dots + \cos \theta_{n,n-1}] \quad (4.4)$$

Ceci est donc le carré de la distance entre les extrémités d'une molécule. Pour l'ensemble des N macromolécules de l'échantillon polymère, la valeur moyenne du carré de la distance entre les extrémités des molécules s'exprime comme suit :

$$\begin{aligned}
 \langle r^2 \rangle &= \frac{1}{N} \sum_1^N \{ nl^2 + 2l^2 [\cos \theta_{12} + \cos \theta_{13} + \dots + \cos \theta_{n,n-1}] \} \\
 &= nl^2 + \frac{2l^2}{N} \sum_1^N [\cos \theta_{12} + \cos \theta_{13} + \dots + \cos \theta_{n,n-1}]
 \end{aligned}
 \quad (4.5)$$

Le second terme de l'équation est complexe et semble difficile voir même impossible à évaluer, car, comme il l'a été dit, chaque angle θ varie aléatoirement entre 0 et π . θ variant aléatoirement entre 0 et π , $\cos \theta$ varie lui entre 1 et -1. Cependant n (nombre de segments composant une macromolécule) est généralement de l'ordre de 10^3 à 10^5 et N (nombre de macromolécules présentes dans un échantillon de polymère) de l'ordre de 10^{24} . Le nombre total de segments de chaînes présents dans l'échantillon (n_T) est de plus de 10^{27} . Il en est également de même pour le nombre d'angle θ entre les n_T segments de molécule de l'échantillon. Or d'un point de vue statistique étant donné que chaque angle θ varie de façon complètement aléatoire, Chacune des valeurs d'angle θ comprise entre 0 et π a la même probabilité d'occurrence. D'autre part le nombre de segments (n_T) est assez grand pour que chaque valeur de θ soit statistiquement présente dans l'échantillon de façon équivalente. Si on revient au second terme de l'équation, les valeurs de $\cos \theta$ (de -1 à 1) auront donc toute la même fréquence de présence aussi bien pour les valeurs négatives que positives. En d'autres termes pour chaque valeur de $\cos \theta$ présente dans l'expression entre crochets il y a une autre valeur de $\cos \theta$ (aussi dans l'expression) qui sera son parfait opposé. Ainsi les variables s'annuleront mutuellement. Le second terme peut donc être considéré comme nul et on en arrive ainsi à conclure que :

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \quad (4.6)$$

Finalement le modèle de la chaîne liée librement permet de trouver que, dans un échantillon de polymère amorphe, tel que les élastomères, la distance moyenne (R) entre les extrémités des chaînes macromoléculaires qui composent le matériau est :

$$R = \langle r^2 \rangle^{1/2} = n^{1/2}l \quad (4.7)$$

Avec cette équation on peut exprimer R directement en fonction de L (nl) la longueur totale d'une macromolécule.

$$\frac{R}{L} = \frac{\langle r^2 \rangle^{1/2}}{nl} = \frac{1}{n^{1/2}} \quad (4.8)$$

Donc pour un polymère composé de molécules de $n = 10^4$, R sera égale à 1% de L.

4.1.3 Le modèle de la chaîne gaussienne

Le modèle de la chaîne liée librement offre une bonne représentation physique d'une macromolécule polymère à l'état amorphe. Cependant ce modèle présente deux points faibles.

Le premier est que comme nous l'avons vu, il s'agit d'un modèle statistique. Comme toute représentation statistique, ce modèle n'est valable que si la "population" étudiée (nombre total de segments de chaîne (n_T) contenus dans l'échantillon en question) est suffisamment grande. Il faudrait donc savoir, dans le cas où le nombre de molécules contenues dans un échantillon de polymère serait relativement faible, à partir de quelle valeur minimale de n_T le modèle de la chaîne liée librement est valable.

L'autre faiblesse de ce modèle est qu'il est limité. En effet ce dernier ne permet pas d'aller plus loin dans l'analyse du comportement des macromolécules d'un polymère amorphe. Le modèle de la chaîne gaussienne permet de pallier ces faiblesses. Ce modèle assume que la distance entre les extrémités d'une macromolécule polymère suit une probabilité gaussienne. Considérons une molécule linéaire OA munie d'un repère vectoriel à une de ses extrémités (voir figure 5.5), tel que le vecteur r , décrivant la distance entre les points O et A (les deux extrémités de la molécule), s'exprime comme suit :

$$\vec{r} = \vec{OA} = i\vec{x} + j\vec{y} + k\vec{z} \quad (4.9)$$

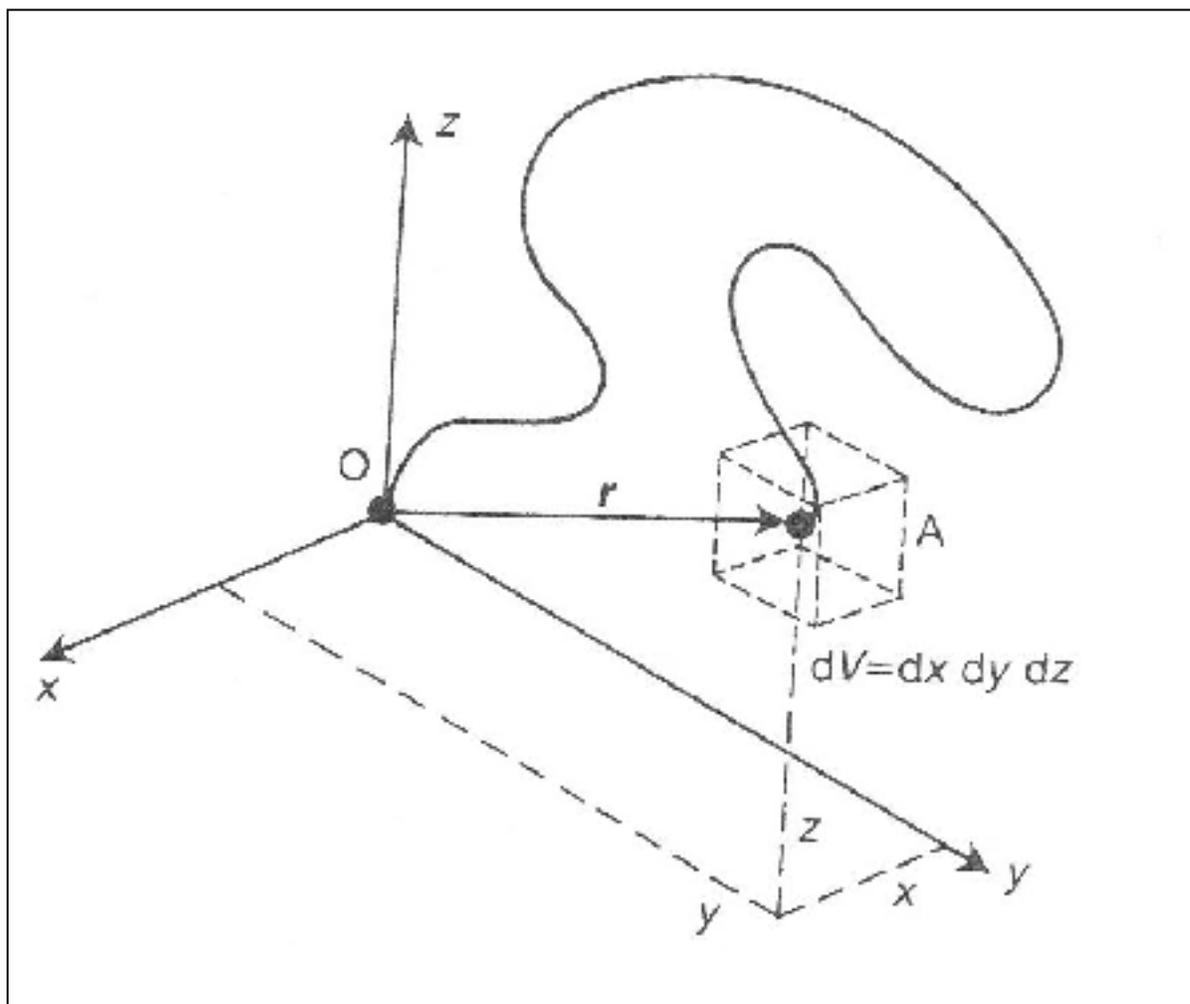


Figure 4.5 Représentation de la chaîne OA détachée du reste du réseau polymère et munie d'un système de coordonnées dont l'origine est le point O.

Tirée de McCrum (McCrum, Buckley et al. 1997)

La chaîne OA, qui peut être assimilée à une ficelle très flexible, peut prendre un immense nombre de conformations différentes, chacune d'entre elles caractérisée par une valeur de r .

Quand la distance entre les extrémités de la chaîne est fixée à une valeur de r donnée, la molécule peut prendre un certain nombre de conformations. Chaque valeur de r aura une probabilité spécifique. A chaque valeur de r correspond un nombre de conformations accessible à la molécule et plus le nombre de conformations accessibles sera grand, plus la probabilité d'occurrence de cette valeur de r sera grande.

Quelle est la probabilité que l'extrémité A de la chaîne se trouve dans un volume élémentaire $dV=dx dy dz$ (voir figure 4.5)? Pour voir simplement que cette probabilité dépend de la valeur de r , prenons une chaîne polymère dont la distance entre les extrémités serait fixée à différentes valeurs tel que le décrit la figure 4.6.

Pour $r = x_1$, la molécule peut prendre un grand nombre de conformations.

Pour $r = x_2$, la moitié de la longueur totale de la molécule, le nombre de conformations accessibles à la molécule demeure important mais est beaucoup plus faible que pour $r = x_1$.

Pour $r = x_3$, une valeur proche de la longueur totale de la molécule, la molécule commence à avoir une orientation marquée et le nombre de conformations possibles pour la molécule devient faible.

Pour $r = L$ la molécule est totalement étirée et ne peut avoir qu'une seule conformation. Elle a donc une très infime probabilité d'occurrence. Réciproquement lorsque les extrémités de la chaîne sont confondues ($r = 0$) la probabilité d'occurrence est maximale.

En d'autres termes si par exemple la valeur $r = x_1$ peut être obtenue par 10^3 fois plus de conformations que la valeur $r = x_2$ qui elle peut être obtenue par 10^3 fois plus de conformations que la valeur $r = x_3$ si l'ensemble des molécules de l'échantillon sont observées à un instant t on trouvera que les fréquences d'occurrence de $r = x_1$, $r = x_2$ et $r = x_3$ auront respectivement un rapport de 10^6 , 10^3 et 1.

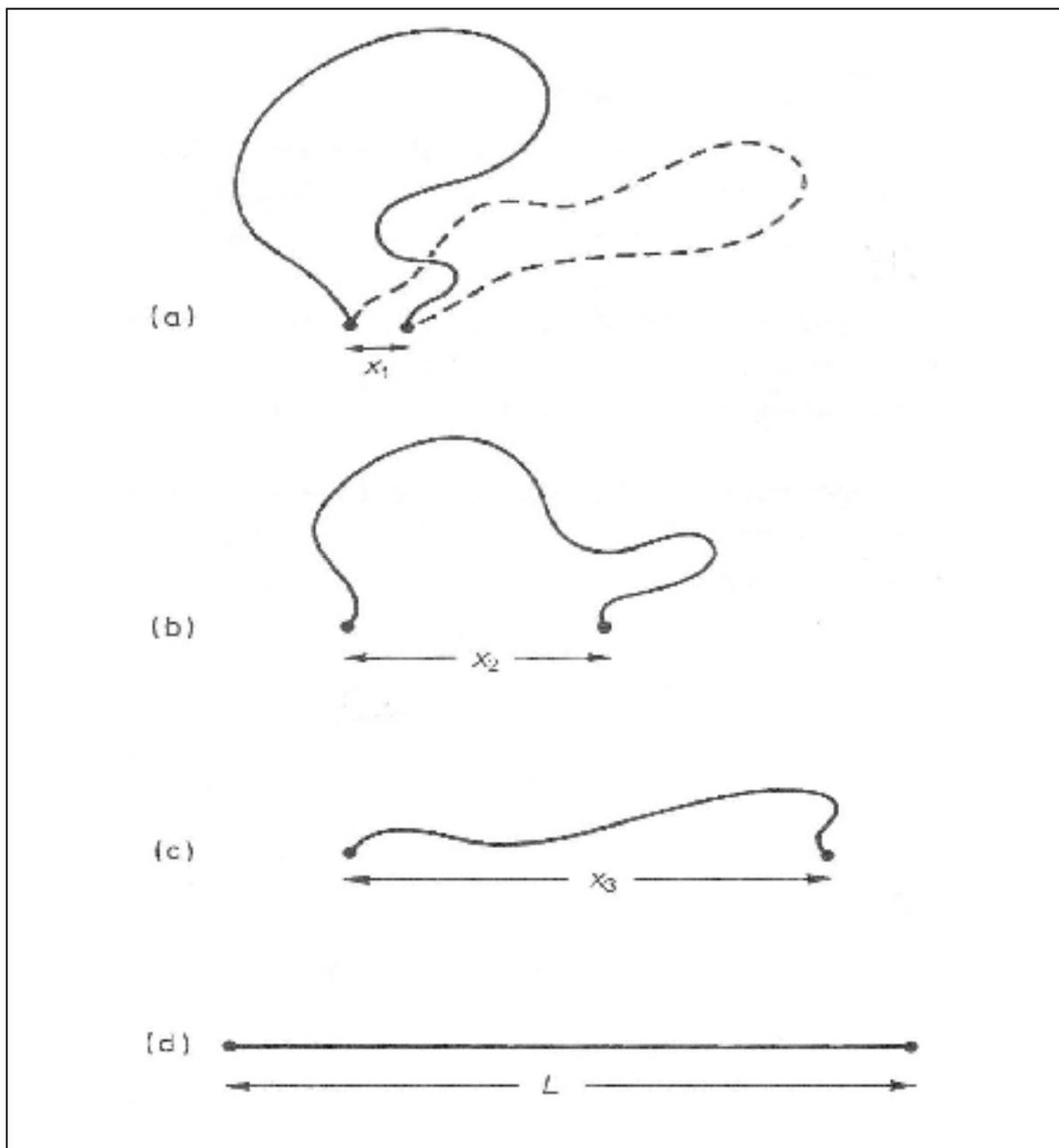


Figure 4.6 Représentation de quatre des innombrables conformations que peut prendre une chaîne gaussienne de longueur L .
Tirée de McCrum (McCrum, Buckley et al. 1997)

Une fonction qui modélise très bien ce type de comportement statistique est la fonction gaussienne.

4.1.4 Loi de Gauss et fonctions gaussiennes

La loi de Gauss, du nom du physicien Carl Friedrich Gauss, est utilisée dans les calculs statistiques comme une approximation de nombreuses fonctions de probabilités ; les paramètres (espérance, variance) de la loi de Gauss sont alors ceux des fonctions de probabilités sur lesquelles s'effectue l'approximation. Les lois de probabilités continues, et tout particulièrement la loi de Gauss, sont souvent utilisées comme des approximations des lois de probabilités discrètes (loi de Poisson, loi binomiale), autant pour la construction du modèle statistique du phénomène étudié que pour l'application des techniques statistiques (Encarta 2009).

Le rôle de la loi de Gauss est donc essentielle dans la théorie des probabilités et dans ses applications, car lorsqu'un caractère, par exemple la taille des individus, d'un échantillon statistique extrait d'une population, dépend d'un grand nombre de facteurs indépendants et de même poids, ce caractère, ici la taille, suit une loi de Gauss : il y a peu d'individus très petits ou très grands, et la plupart des individus ont une taille moyenne (Encarta 2009).

Pour une variable aléatoire dont les valeurs couvrent un intervalle indéfini, tel l'ensemble des réels, les variables aléatoires sont dites continues et la fonction de probabilités associée est un modèle continu correspondant au mieux à la distribution de fréquences de cette variable. La fonction de probabilités continues d'une telle variable aléatoire est alors caractérisée par son espérance et par sa variance ; on peut noter que, dans le cas des variables aléatoires continues, seule la probabilité de réalisation définie dans un intervalle existe : la probabilité qu'une variable aléatoire continue prenne une valeur numérique spécifique est nulle.

Une variable aléatoire continue X suit une loi de Gauss, dite également loi normale ou loi gaussienne, si sa fonction de distribution, dite encore fonction de répartition, est telle que :

$$F(X = x) = F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (4.10)$$

Où μ et σ sont deux réels, respectivement l'espérance $E[X]$ et la variance $\text{Var}(X)$ de la variable aléatoire X :

$$\mu = E[X] = \int_D x.F(x)dx \quad (4.11)$$

et :

$$\sigma^2 = \int_D (x-\mu)^2 .F(x)dx = E[(x-\mu)^2] = E[X^2] - E[X]^2 \quad (4.12)$$

Où D est l'intervalle des valeurs possibles de X . La loi de Gauss est donc une loi à deux paramètres : on dit que la variable aléatoire X suit une loi normale de moyenne μ et de variance σ^2 . Si la moyenne d'une loi de Gauss est nulle, et sa variance égale à l'unité, on obtient une distribution normale centrée et réduite (ou loi normale standard) donnée par :

$$F(X = x) = F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[\frac{-x^2}{2}\right] . \quad (4.13)$$

Dans le cas présent la loi normale standard qui décrit la probabilité que la distance entre les extrémités des molécules soit x est (McCrum, Buckley et al. 1997):

$$p(x) = \frac{\exp\left[-\left(\frac{x}{\rho}\right)^2\right]}{\sqrt{\pi}\rho} \quad (4.14)$$

Le nombre ρ est une longueur représentative du système. On veut définir la probabilité que la distance entre les extrémités d'une macromolécule soit comprise entre x et $x + dx$. Cette

probabilité est évidemment linéairement proportionnelle à la valeur de dx . On définit la probabilité que la distance entre les extrémités de chaînes varie entre x et $x + dx$ comme étant le produit de $p(x)$ par dx :

$$p(x)dx = \frac{\exp\left[-\left(\frac{x}{\rho}\right)^2\right]}{\sqrt{\pi\rho}} dx \quad (4.15)$$

Revenons maintenant au problème posé à la figure 5.5. Le modèle de Gauss exprime la probabilité que l'extrémité A de la chaîne polymère se trouve dans un volume compris entre x et $x + dx$, y et $y + dy$, z et $z + dz$ comme suit :

$$\begin{aligned} P(x, y, z)dx.dy.dz &= \frac{\exp\left[-\frac{(x^2 + y^2 + z^2)}{\rho^2}\right]}{(\sqrt{\pi\rho})^3} dx.dy.dz \\ &= \frac{\exp\left[-\left(\frac{r}{\rho}\right)^2\right]}{(\sqrt{\pi\rho})^3} dx.dy.dz \end{aligned} \quad (4.16)$$

A l'aide de cette formule on peut définir la valeur la plus probable de r quelque soit la direction considérée. En d'autres termes la probabilité que l'extrémité A de la chaîne se trouve dans le volume élémentaire dV entre r et $r + dr$ avec :

$$dV = 4\pi.r^2.dr \quad (4.17)$$

Comme le montre l'équation (4.15) cette probabilité est $P(r)dV$ où :

$$P(r) = \frac{\exp\left[-\left(\frac{r}{\rho}\right)^2\right]}{(\sqrt{\pi\rho})^3} \quad (4.18)$$

On obtient donc :

$$P(r)dV = \left[\frac{4\pi}{(\sqrt{\pi}\rho)^3} \right] \cdot r^2 \cdot \exp[-(r/\rho)^2] dr \quad (4.19)$$

La fonction $4\pi r^2 P(r)$ est tracée en fonction de r dans la figure 4.7. La valeur la plus probable de r est déduite en dérivant $P(r)dV$. On trouve ainsi que la distance la plus probable entre les extrémités des chaînes est :

$$r = \rho \quad (4.20)$$

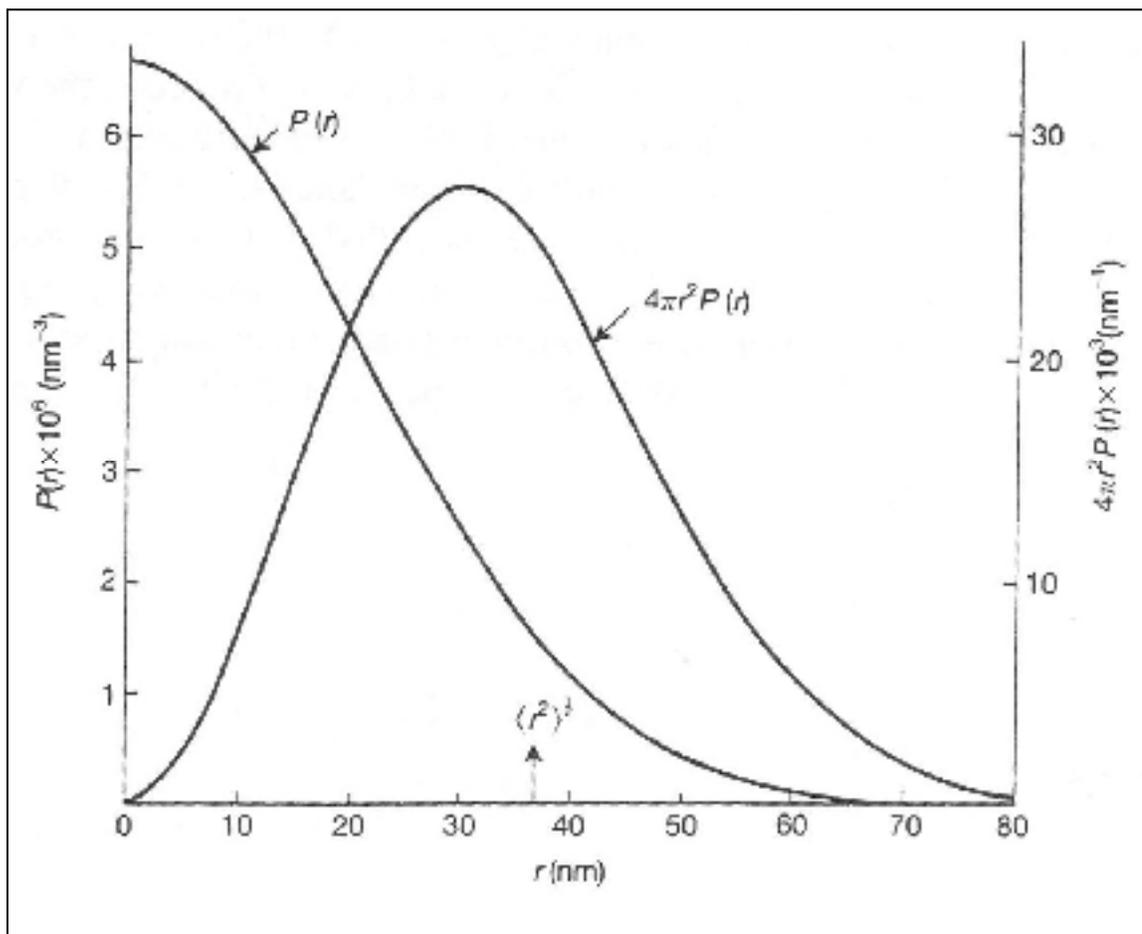


Figure 4.7 Fonctions de distribution Gaussienne du vecteur r avec $\rho = 30\text{nm}$.
Tirée de McCrum (McCrum, Buckley et al. 1997)

Grâce au formalisme de la loi de Gauss on peut aussi calculer la moyenne au carré de r ou écart quadratique moyen qui s'exprime comme suit (McCrum, Buckley et al. 1997):

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} r^2 P(r) 4\pi r^2 dr}{\int_0^{\infty} P(r) 4\pi r^2 dr} \quad (4.21)$$

Le dénominateur ($\int_0^{\infty} P(r) 4\pi r^2 dr$) est la somme des probabilités que la distance entre les extrémités des molécules mesure entre zéro et l'infini ce qui représente l'ensemble des probabilités donc :

$$\int_0^{\infty} P(r) 4\pi r^2 dr = 1 \quad (4.22)$$

Ainsi on a :

$$\langle r^2 \rangle = \frac{4\pi}{(\sqrt{\pi}\rho)^3} \int_0^{\infty} r^4 \cdot \exp[-(r/\rho)^2] dr \quad (4.23)$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{2} \rho^2 \quad (4.24)$$

On rappelle que :

$$\langle r^2 \rangle = nl^2$$

La constante ρ de la fonction gaussienne peut donc être calculée comme suit :

$$\begin{aligned}\rho^2 &= \frac{2}{3}nl^2 \\ \rho &= \left(\frac{2n}{3}\right)^{1/2} . l\end{aligned}\tag{4.25}$$

4.1.5 Structure d'un élastomère idéal

Jusqu'à maintenant nous avons étudié la structure et le comportement des chaînes polymères amorphes libres (détachées). Cependant les élastomères sont composés de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons chimiques, on dit que le polymère est réticulé. Cette réticulation peut être d'origine naturelle (liaisons covalentes), ou peut être générée lors d'un procédé de réticulation où un agent de réticulation sera ajouté au polymère pour créer des liaisons chimiques entre les molécules du réseau. L'agent réticulant généralement utilisé est le soufre. Ce dernier crée des ponts sulfures entre les chaînes du réseau. Cette opération est aussi appelée la vulcanisation.

Comme cela a été démontré dans les sections précédentes pour des molécules polymères amorphes et détachées on a (McCrum, Buckley et al. 1997) :

$$\langle r^2 \rangle_o = \frac{3}{2} \rho^2$$

L'indice (o) signifie "out" (extérieur en anglais) c'est-à-dire que cette relation n'est valable que pour les chaînes hypothétiquement détachées du réseau, en d'autres termes pour une chaîne isolée située à l'extérieur du réseau. Imaginons maintenant que cette chaîne soit réintégrée au réseau et liée (réticulée) à ce dernier, à cause des contraintes imposées par le réseau, la distance initiale entre les extrémités de cette chaîne va irrémédiablement être modifiée et $\langle r^2 \rangle_o$ devient $\langle r^2 \rangle_i$. L'indice (i) signifiant in (intérieur). Bien que $\langle r^2 \rangle_o$ soit une

propriété intrinsèque du matériau $\langle r^2 \rangle_i$ ne l'est pas et dépend entre autre du volume de l'échantillon. $\langle r^2 \rangle_i$ est donc très sensible aux phénomènes tels que la chaleur ou le gonflement.

4.1.6 Nature et origine des propriétés élastiques d'un élastomère idéal

Considérons un élastomère sur lequel on applique une force de traction F , cette force va entraîner une variation de l'énergie libre du système (A), telle que :

$$\partial A = -S\partial T - p\partial V + F\partial L$$

La dérivé de l'énergie de Helmholtz par rapport à la variation de la longueur de l'échantillon est égale à la force appliquée sur cet échantillon pour faire varier sa longueur, comme le montre l'équation suivante :

$$F = \left(\frac{\partial A}{\partial L} \right)_{T,V} \quad (4.26)$$

Comme :

$$A = E - TS \quad (4.27)$$

Avec E , l'énergie interne du système et S l'entropie de ce dernier.

$$F = \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} \quad (4.28)$$

Or pour un élastomère idéal l'énergie interne ne varie pas lors d'une déformation mécanique.
En d'autres termes :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_{T,V} = 0 \quad (4.29)$$

D'autre part on a :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} \leq 0 \quad (4.30)$$

Ainsi lors de la déformation d'un élastomère, la force appliquée augmente avec le taux de déformation. L'entropie du système diminue quand le taux de déformation augmente. Ce phénomène est dû au fait que la déformation entraîne des changements dans la distance entre les extrémités des chaînes moléculaires qui composent le système.

En effet selon la loi de Boltzmann l'entropie dépend du nombre de micro-états (conformations) accessibles à ce système, selon l'équation suivante :

$$S = k \ln(\Omega) \quad (4.31)$$

k : Constante de Boltzmann

Ω : Nombre de micro-états accessibles au système

Si on revient au modèle de la chaîne moléculaire OA décrit à la figure 25. Soit s , l'entropie totale de cette chaîne. Une partie de s (l'entropie conformationnelle) variera avec r (distance entre les extrémités de chaîne) selon $P(r)$ (probabilité d'occurrence de la distance r). Comme Ω est proportionnel à $P(r)$, en utilisant le formalisme de Boltzmann, on peut écrire que :

$$s = s_0 + k \ln P(r) \quad (4.32)$$

Où s_0 est une constante indépendante de r . Pour une chaîne gaussienne on aura donc :

$$s = s_0 - k \left[3 \ln(\sqrt{\pi} \rho) + \left(\frac{r}{\rho} \right)^2 \right] \quad (4.33)$$

Ainsi :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial r} \right) = - \left(\frac{2k}{\rho^2} \right) r \quad (4.34)$$

L'énergie interne d'une chaîne polymère idéale ne varie pas lorsque la distance r varie. La variation d'entropie que subit la chaîne lors de sa déformation se traduit donc par une force comme cela est illustré à l'équation 4.28. Soit f cette force on a donc :

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right) \quad (4.35)$$

$$f = \left(\frac{2kT}{\rho^2} \right) r \quad (4.36)$$

Cette force agit entre les extrémités des chaînes, elle tend à rapprocher les extrémités, O et A, de la chaîne et s'oppose donc à toute augmentation de r .

L'équation peut être réécrite sous la forme suivante :

$$f = Kr \quad (4.37)$$

Où :

$$K = \frac{2kT}{\rho^2} \quad (4.38)$$

Comme on peut le constater, cette force de nature entropique est linéairement proportionnelle à la température et à la déformation. En d'autres termes elle augmente avec la température et avec la déformation et ceci est valable pour l'ensemble des ν chaînes de l'échantillon. Cette force rétractive qui naît entre les extrémités des chaînes qui composent les élastomères est donc à l'origine de leur forte élasticité.

Considérons trois chaînes parmi les ν chaînes de l'échantillon, étiquetées 1, 2 et 3 et liées par le point O (voir figure 4.8). Soient r_1 , r_2 et r_3 les vecteurs décrits par les extrémités de ces chaînes.

Selon l'équation 4.37 on a les forces suivantes :

- $f_1 = Kr_1$
- $f_2 = Kr_2$
- $f_3 = Kr_3$

Ces dernières agissent simultanément sur le point de liaison (O).

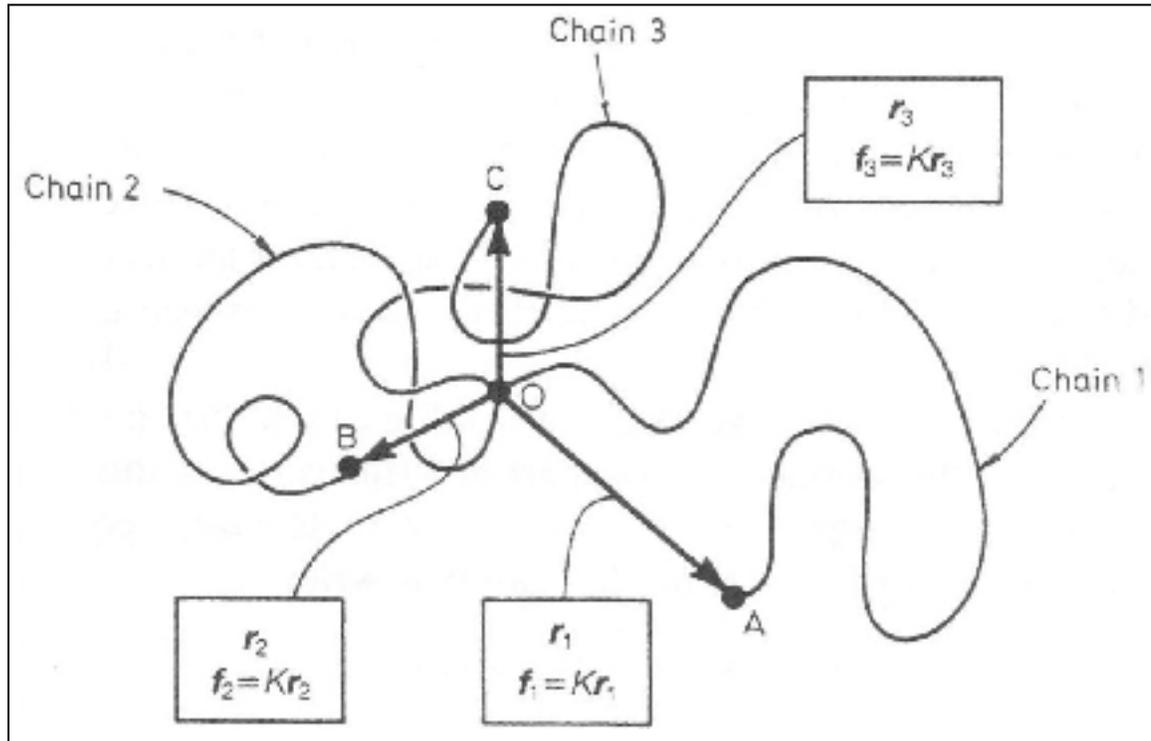


Figure 4.8 Description d'un réseau élastomère composé de 3 chaînes reliées entre elles au point O avec r_1 , r_2 et r_3 les vecteurs définis par les extrémités de ces chaînes.

Tirée de McCrum (McCrum, Buckley et al. 1997)

Les forces f , peuvent donc être assimilées à ν petits ressorts parfaitement élastiques. Le comportement mécanique de l'échantillon peut donc être vu comme la somme des forces générées par cet ensemble de ressorts, chacun étant caractérisé par une constante K .

4.1.7 Équation de Gauss

Considérons un échantillon d'élastomère ayant comme dimensions initiales X_i , Y_i et Z_i . Cet échantillon est déformé mécaniquement et ses nouvelles dimensions deviennent X , Y et Z (voir figure 4.9 (a)). Lors de la déformation d'un élastomère, le volume de l'échantillon ne varie pas. En d'autres termes :

$$X_i Y_i Z_i = XYZ \quad (4.39)$$

Les allongements dans les trois directions de l'espace sont :

$$\lambda_x = \frac{X}{X_i}, \lambda_y = \frac{Y}{Y_i}, \lambda_z = \frac{Z}{Z_i}$$

De plus :

$$\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1 \quad (4.40)$$

Cette équation signifie que lors de la déformation d'un élastomère, seuls deux des trois taux d'allongement peuvent varier de façon arbitraire, le troisième étant obligatoirement égal à l'inverse du produit des deux autres.

Si on considère que la déformation est affine, c'est-à-dire que chaque volume élémentaire de l'échantillon subit la même déformation que l'ensemble de l'élastomère, cela implique que chacune des ν chaînes de l'échantillon subira la même déformation ainsi que le vecteur r la représentant.

À l'état initial on a :

$$\vec{r}_i = x_i \vec{x} + y_i \vec{y} + z_i \vec{z}$$

Comme la déformation est affine, à l'état déformé on a :

$$\vec{r} = \lambda_x x_i \vec{x} + \lambda_y y_i \vec{y} + \lambda_z z_i \vec{z}$$

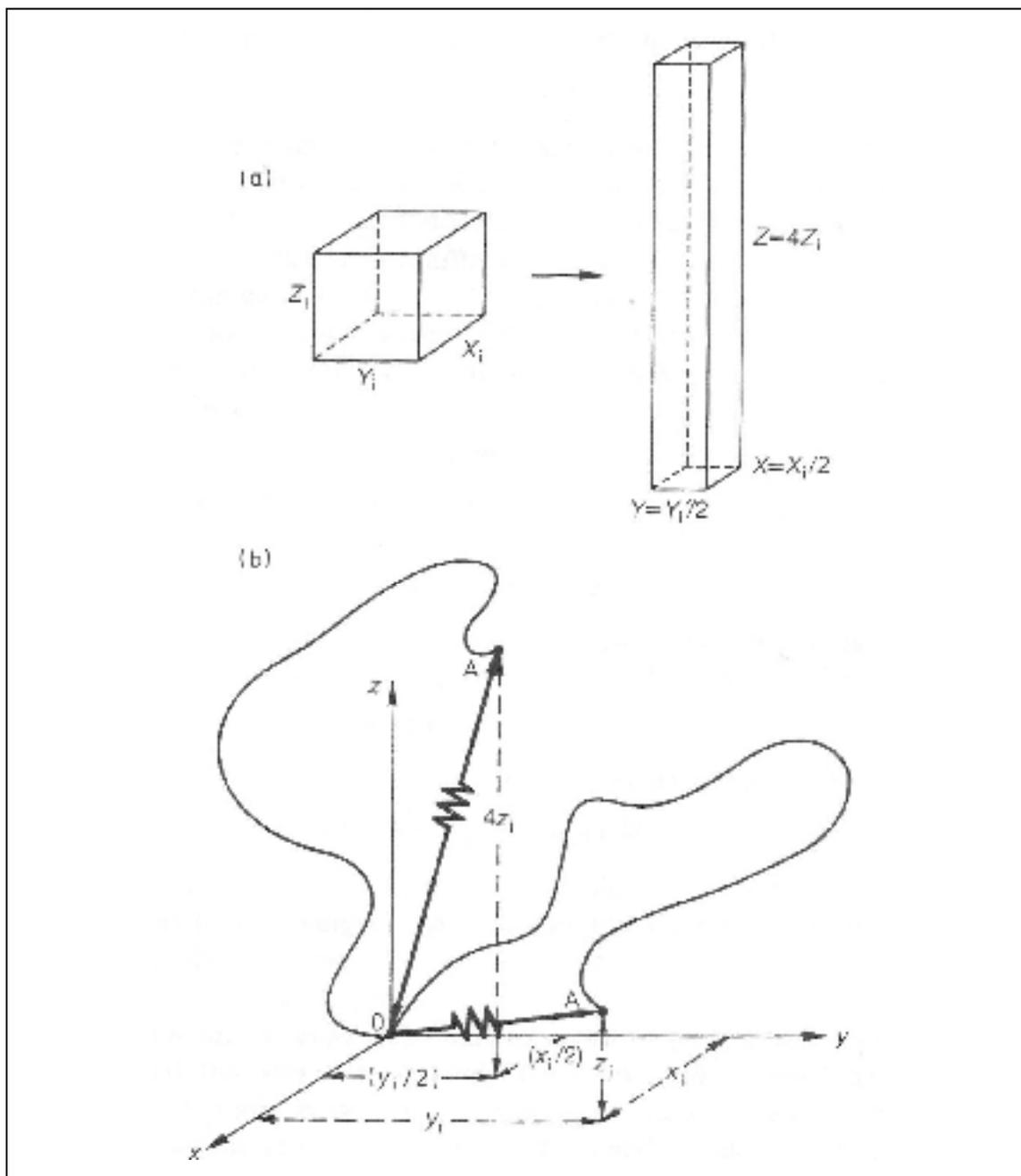


Figure 4.9 Effet de la déformation d'un échantillon d'élastomère sur les vecteurs OA caractérisant les chaînes moléculaires du réseau.
Tirée de McCrum (McCrum, Buckley et al. 1997)

La variation de r va entraîner une variation de la force de rétraction f de même on aura les expressions suivantes :

$$\vec{f}_i = K[x_i\vec{x} + y_i\vec{y} + z_i\vec{z}] \quad (4.41)$$

$$\vec{f} = K[\lambda_x x_i \vec{x} + \lambda_y y_i \vec{y} + \lambda_z z_i \vec{z}] \quad (4.42)$$

Selon la déformation réalisée à la figure 5.9, on a :

$$\lambda_x = \lambda_y = \frac{1}{2}, \lambda_z = 4$$

Les propriétés mécaniques d'un élastomère sont déterminées en considérant le fait que le travail effectué par les forces internes durant la déformation est égal au travail effectué par les forces externes qui génèrent cette déformation (McCrum, Buckley et al. 1988; McCrum, Buckley et al. 1997). Pour commencer considérons uniquement le travail fait par f_z la composante de f selon l'axe z durant la déformation de z_i à $\lambda_z z_i$. Soit w_z ce travail on a alors :

$$w_z = \int_{z_i}^{\lambda_z z_i} f_z dz \quad (4.43)$$

$$\begin{aligned} w_z &= \left(\frac{2kT}{\rho^2} \right) \int_{z_i}^{\lambda_z z_i} z dz \\ &= \left(\frac{kT}{\rho^2} \right) [\lambda_z^2 - 1] z_i^2 \end{aligned} \quad (4.44)$$

Cette analyse a été effectuée pour une seule chaîne moléculaire. Pour l'ensemble des ν chaînes du réseau on aura (McCrum, Buckley et al. 1997) :

$$\sum_1^{\nu} w_z = \sum_1^{\nu} \left(\frac{kT}{\rho^2} \right) [\lambda_z^2 - 1] z_i^2 \quad (4.45)$$

Comme toutes les chaînes ont la même déformation λ_z on a :

$$\sum_1^{\nu} w_z = \left(\frac{kT}{\rho^2} \right) [\lambda_z^2 - 1] \sum_1^{\nu} z_i^2 \quad (4.46)$$

Par définition on a :

$$\sum_1^{\nu} z_i^2 = \nu \langle z^2 \rangle_i \quad (4.47)$$

Où $\langle z^2 \rangle_i$ est la valeur moyenne du carré de z_i , c'est-à-dire de z à l'état non déformé. Or à l'état non déformé l'élastomère peut être considéré comme étant totalement isotrope donc on a :

$$\langle z^2 \rangle_i = \langle y^2 \rangle_i = \langle x^2 \rangle_i = \frac{\langle r^2 \rangle_i}{3} \quad (4.48)$$

Par analogie l'équation 4.46 devient :

$$\sum_1^{\nu} w_z = \left(\frac{kT}{\rho^2} \right) [\lambda_z^2 - 1] \frac{\nu \langle r^2 \rangle_i}{3} \quad (4.49)$$

On rappelle que :

$$\langle r^2 \rangle_o = \frac{3}{2} \rho^2$$

En l'introduisant dans l'expression 4.49 on a :

$$\sum_1^v w_z = \frac{vkT}{2} \cdot \frac{\langle r^2 \rangle_i}{\langle r^2 \rangle_o} [\lambda_z^2 - 1] \quad (4.50)$$

$$W = \sum_1^v [w_x + w_y + w_z] \quad (4.51)$$

$$W = \frac{vkT}{2} \cdot \frac{\langle r^2 \rangle_i}{\langle r^2 \rangle_o} [\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3] \quad (4.52)$$

On trouve ainsi l'équation de Gauss :

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \frac{VG}{2} [\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3] \quad (4.53)$$

Avec :

$$G = Nk_B T \times \frac{\langle r^2 \rangle_i}{\langle r^2 \rangle_o} \quad (4.54)$$

W : Travail généré lors de la déformation du matériau

$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$: Allongement dans les directions 1, 2 et 3

V : Volume du matériau

G : Module de cisaillement

N : Concentration volumique de chaînes moléculaires

k_B : Constante de Boltzmann

T : Température en Kelvin

$\langle r^2 \rangle_i$: Écart quadratique moyen entre les extrémités des chaînes moléculaires libres

$\langle r^2 \rangle_o$: Écart quadratique moyen entre les extrémités des chaînes moléculaires réticulées (fixées dans le réseau)

Considérons le cas généralement étudié, celui de la déformation en élongation unidirectionnelle. Comme le montre la figure 4.10, considérons un échantillon en élastomère de section initial A_i et de longueur initial L_i . L'élastomère est étiré suivant la direction verticale par une force F tel qu'à l'état déformé il possède une section A et une longueur L . Lors de toute déformation le volume reste constant de telle sorte que :

$$V = A_i L_i = AL \quad (4.55)$$

Posons que λ_z , l'allongement dans la direction verticale soit égal à λ donc :

$$\lambda_z \equiv \lambda = \frac{L}{L_i}$$

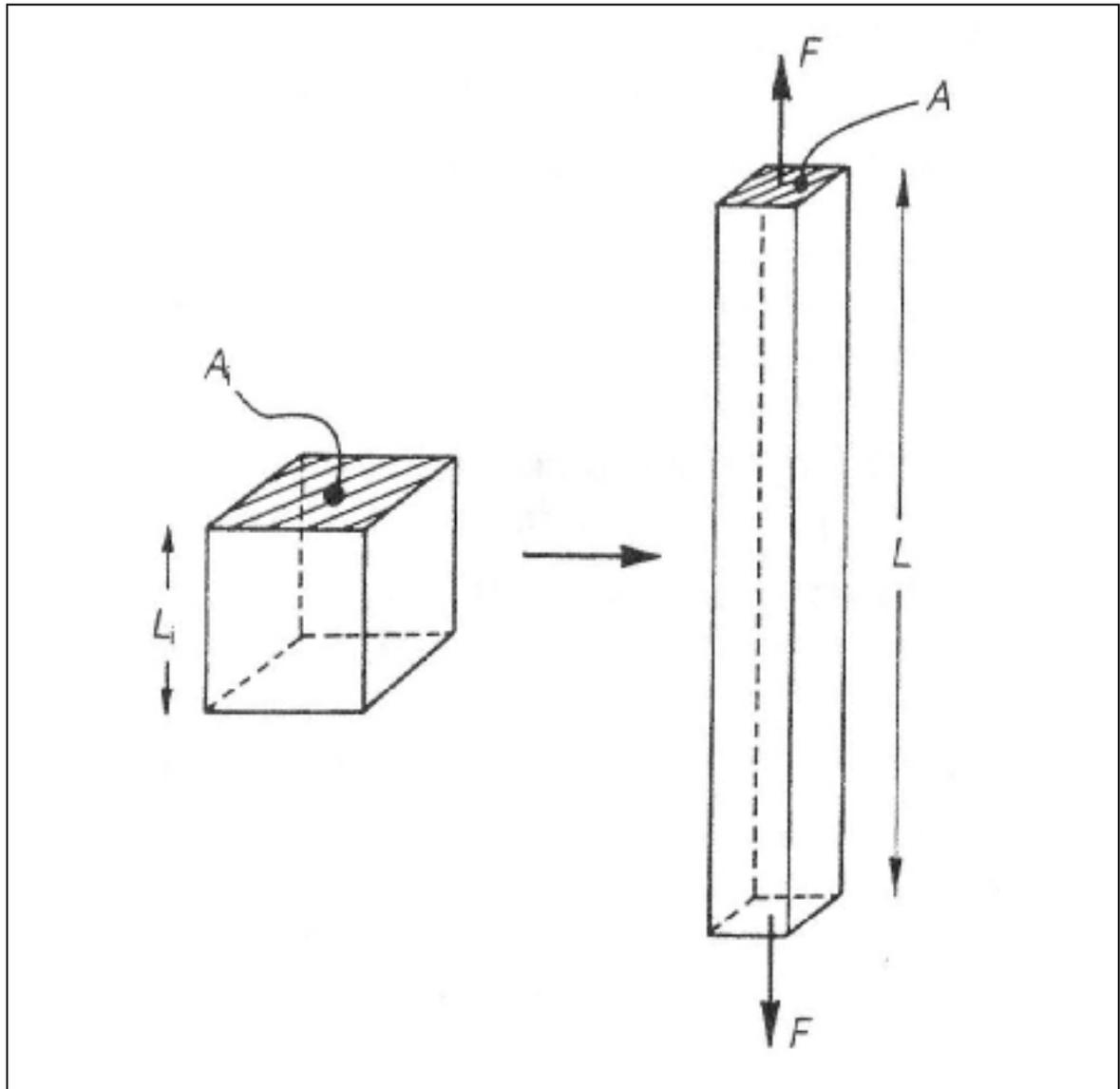


Figure 4.10 Un échantillon en élastomère de longueur initiale L_i est déformé par une force de tension F

Tirée de McCrum (McCrum, Buckley et al. 1997)

Comme nous venons de le dire, il y a conservation du volume donc :

$$\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$$

On trouve donc :

$$\lambda_z = \lambda, \lambda_x = \lambda_y = \frac{1}{\lambda^{1/2}}$$

En remplaçant chacune des variables par sa valeur dans l'équation de Gauss on obtient :

$$W(\lambda) = \frac{VG}{2} \left[\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right] \quad (4.56)$$

Comme c'est la force F qui produit la déformation on a :

$$\begin{aligned} F &= \frac{dW}{dL} \\ &= \frac{dW}{d\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dL} \end{aligned} \quad (4.57)$$

Or on a $d\lambda/dL=1/L_i$, ainsi on obtient :

$$F = \frac{VG}{L_i} \left[\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right] \quad (4.58)$$

$$F = A_i G \left[\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right] \quad (4.59)$$

Il en vient que dans le cas d'une déformation uniaxiale l'équation de Gauss qui relie la contrainte σ à la déformation λ est (Weiner and Gao 1990) :

$$\sigma = \frac{F}{A_i} = G \left[\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right] \quad (4.60)$$

σ : contrainte uniaxiale (Pa)

4.1.8 Effet du gonflement sur le comportement mécanique des élastomères selon le modèle de Gauss

Lors du gonflement d'un élastomère par un solvant, le volume du matériau augmente. Cependant, si on considère que le nombre de points de réticulation ne change pas lors de ce gonflement on a alors, sur la base de l'équation 4.54:

$$\frac{G_{AG}}{G_{BG}} = \frac{V_{BG}}{V_{AG}} \cdot \frac{\langle r_i^2 \rangle_{AG}}{\langle r_i^2 \rangle_{BG}} \quad (4.61)$$

G_{AG}, V_{AG} : Module de cisaillement et volume du matériau à l'état gonflé

G_{BG}, V_{BG} : Module de cisaillement et volume du matériau à l'état initial

Posons que le volume élémentaire du polymère est un cube de côté r on a :

$$V_{BG} = \langle r_i^3 \rangle_{BG} \text{ et } V_{AG} = \langle r_i^3 \rangle_{AG} \quad (4.62)$$

Soit δ tel que :

$$\frac{V_{BG}}{V_{AG}} = \delta \quad (4.63)$$

On trouve :

$$\frac{G_{AG}}{G_{BG}} = \delta \cdot \delta^{-2/3} \quad (4.64)$$

On obtient alors :

$$\frac{G_{AG}}{G_{BG}} = \delta^{1/3} \quad (4.65)$$

Il existe donc une relation entre le module de cisaillement et le taux de gonflement du matériau, puisque :

$$S_V (\%) = \frac{1-\delta}{\delta} * 100$$

Selon cette théorie, après dégonflement total, l'élastomère devrait recouvrer son état initial et l'ensemble de ses propriétés.

4.2 Théorie de Mooney-Rivlin

En 1940 Mooney a établi une équation qui permet de modéliser le comportement mécanique des élastomères (Mooney 1940).

Cette théorie se base sur quatre postulats :

Premier postulat : Le matériau est considéré comme étant homogène et libre de toute hystérésis.

Second postulat : Le matériau est considéré comme isotrope et qu'il le demeure même pendant une déformation quelconque.

Troisième postulat : Les déformations sont isométriques. C'est-à-dire qu'elles n'entraînent pas de changements de volume.

Quatrième postulat : La traction en cisaillement pur est proportionnelle au cisaillement.

Considérons maintenant un cylindre d'un matériau hyper élastique (respectant les postulats ci-dessus) tel que son diamètre et sa longueur soient égales à une unité. Déformons ce matériau selon les deux étapes suivantes :

Première étape :

Un allongement pur λ_1 dans l'axe du cylindre. Le travail créé lors de cette étape est :

$$W_b = \psi(\lambda_1) \quad (4.66)$$

Seconde étape :

Un cisaillement pur dans le plan normal à l'axe du cylindre. Les allongements produits par ce cisaillement dans le plan 2-3 sont λ_2 et λ_3 . Étant donné qu'ils s'appliquent sur le matériau alors qu'il a déjà été déformé en traction on aura finalement les déformations suivantes :

- $\lambda_2 \sqrt{\lambda_1}$ dans la direction 2;
- $\lambda_3 \sqrt{\lambda_1}$ dans la direction 3.

Le cisaillement produit dans le plan 2-3 est donc :

$$\gamma = (\lambda_1)^{\frac{1}{2}} (\lambda_2 - \lambda_3) \quad (4.67)$$

Comme cela nous est décrit dans le schéma suivant :

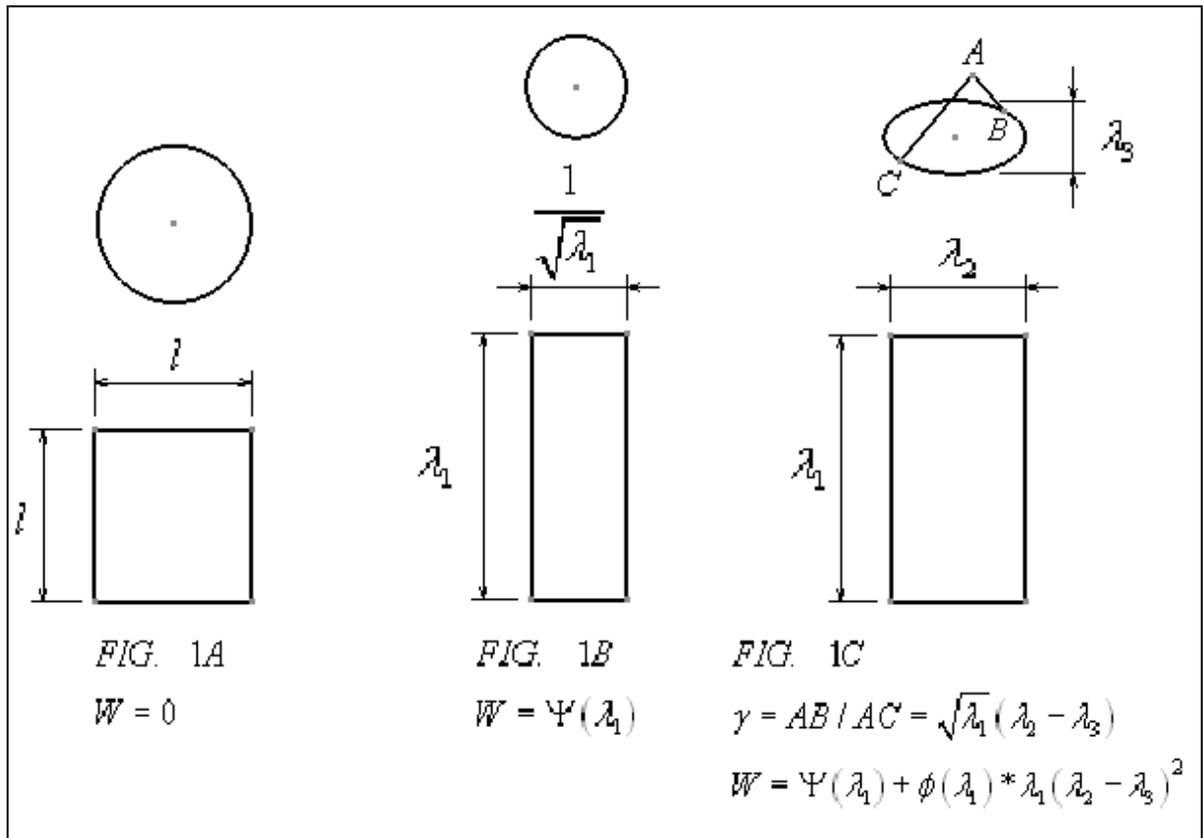


Figure 4.11 Description des étapes de déformation d'un cylindre de matériau hyperélastique selon l'expérience réalisée par Mooney.
Tirée de Mooney (Mooney 1940)

Donc d'après le quatrième postulat le travail effectué par le cisaillement par unité de volume est :

$$W_c = \lambda_1 (\lambda_2 - \lambda_3)^2 \phi(\lambda_1) \quad (4.68)$$

Où le facteur de proportionnalité Φ est une fonction inconnue de λ_1 .

Le travail fourni par la déformation totale sera donc la somme :

$$(4.69)$$

$$W = \Psi(\lambda_1) + (\lambda_2^2 + \lambda_3^2)\Phi(\lambda_1)$$

Où :

$$\Psi(\lambda_1) = \psi(\lambda_1) - 2\phi(\lambda_1) \quad \text{Et} \quad \Phi(\lambda_1) = \lambda_1\phi(\lambda_1) \quad (4.70, 4.71)$$

Pour une déformation nulle, c'est-à-dire $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_1 = 1$, on aura :

$$0 = \Psi(1) + 2\Phi(1)$$

Ψ et Φ sont des fonctions de formes inconnues et ce sont ces dernières que nous essaierons de déterminer maintenant. Le postulat 2 implique que W soit symétrique au cours de l'allongement λ_i .

On sait que comme le volume reste constant :

$$\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$$

La transformation $\lambda_1 = 1 / \lambda_3 \lambda_2$ permet d'exprimer n'importe quelle fonction de λ_1 comme une fonction du produit suivant : $\lambda_1^p \cdot \lambda_3^q \cdot \lambda_2^q$. Or un tel produit et toute fonction de ce produit n'est symétrique que si $p = q$. C'est-à-dire si le produit est égale à un. L'auteur conclut donc que pour toute les fonctions $\Psi(\lambda_1)$ qui ne sont pas égales à une constante, il devra exister un terme complémentaire afin d'assurer le caractère symétrique de la fonction. Ce terme ne peut provenir que de l'autre membre de l'addition dans l'équation 4.69 :

$$[\lambda_2^2 + \lambda_3^2] \Phi_c(\lambda_1) \quad (4.72)$$

Toujours selon le principe de symétrie, le terme complémentaire cité ci-dessus doit avoir la forme suivante :

$$(\lambda_2^2 + \lambda_3^2)\Phi_c(\lambda_1) = \Psi(\lambda_2) + \Psi(\lambda_3) - 2C_3 \quad (4.73)$$

$\Phi_c(\lambda_1)$: Fonction complément de symétrie

La résolution de cette équation exige que l'on élimine les termes fonctions de λ_1 du premier membre de l'égalité. Une solution évidente est que $\Phi_c(\lambda_1)$ soit une constante que nous appellerons C_1 on a donc :

$$\text{Solution 1 : } \Phi_c(\lambda_1) = C_1 \quad (4.74)$$

Cependant il existe une autre façon d'éliminer le terme en λ_1 . En effet en utilisant la relation 4.40, on peut exprimer le premier terme de l'équation 4.73 de la façon suivante :

$$(\lambda_2^2 + \lambda_3^2)\Phi_c(\lambda_1) = \left[\frac{1}{(\lambda_1\lambda_3)^2} + \frac{1}{(\lambda_1\lambda_2)^2} \right] \Phi_c(\lambda_1) \quad (4.75)$$

On remarque alors qu'il existe une autre solution pour l'équation 4.73 :

$$\text{Solution 2 : } \Phi_c(\lambda_1) = C_2 \lambda_1^2 \quad (4.76)$$

On obtient donc les résultats suivants :

$$\begin{aligned} (\lambda_2^2 + \lambda_3^2)\Phi_c &= C_1(\lambda_2^2 + \lambda_3^2) + C_2 \left(\frac{1}{\lambda_3^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} \right) \\ \Psi &= C_1\lambda_1^2 + \frac{C_2}{\lambda_1^2} + C_3 \end{aligned} \quad (4.77)$$

On a donc établi la forme de la fonction Ψ . Il faut maintenant déterminer celle de la fonction Φ . Nous ne développerons pas ici cette nouvelle démarche car à la fin de ce nouveau raisonnement, toujours en se basant sur le deuxième postulat, l'auteur montre qu'il n'existe pas de fonction Φ symétrique par rapport à λ_i et donc que :

$$\Phi = \emptyset \quad (4.78)$$

En considérant les allongements en traction dans les trois directions de l'espace et en choisissant C_3 pour que, quand $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_1 = 1$, l'équation $0 = \Psi(1) + 2\Phi(1)$ soit respectée, on obtient bien :

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = C_1(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + C_2(1/\lambda_1^2 + 1/\lambda_2^2 + 1/\lambda_3^2 - 3) \quad (4.79)$$

En 1951, Rivlin (Rivlin 1948; Rivlin and Saunders 1951) en se basant sur la définition des grandes déformations de Cauchy, propose d'exprimer l'énergie de déformation de la façon suivante :

$$W = \sum_{i=0, j=0}^{\infty} C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j, C_{00} = 0 \quad (4.80)$$

Pour des petites déformations cette expression peut être réduite à :

$$W = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) \quad (4.81)$$

Avec $I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$ et $I_2 = 1/\lambda_1^2 + 1/\lambda_2^2 + 1/\lambda_3^2$

Ce qui rejoint l'équation de Mooney.

En effectuant des tests de traction simple sur des élastomères, Rivlin obtient des résultats qui mèneraient dans une première approche à croire que les valeurs C_{10} , C_{01} de la forme de Mooney sont des constantes. En effet la figure 4.12 montre une portion substantielle apparemment linéaire de la fonction :

$$f\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda} \frac{\partial W}{\partial I_2} \quad (4.82)$$

Cependant le tracé des tests de sollicitations doubles : combinaisons cisaillement – tension montre que ce n'est pas tout à fait exact et que les valeurs C_{10} et C_{01} ne seraient pas toujours constantes.

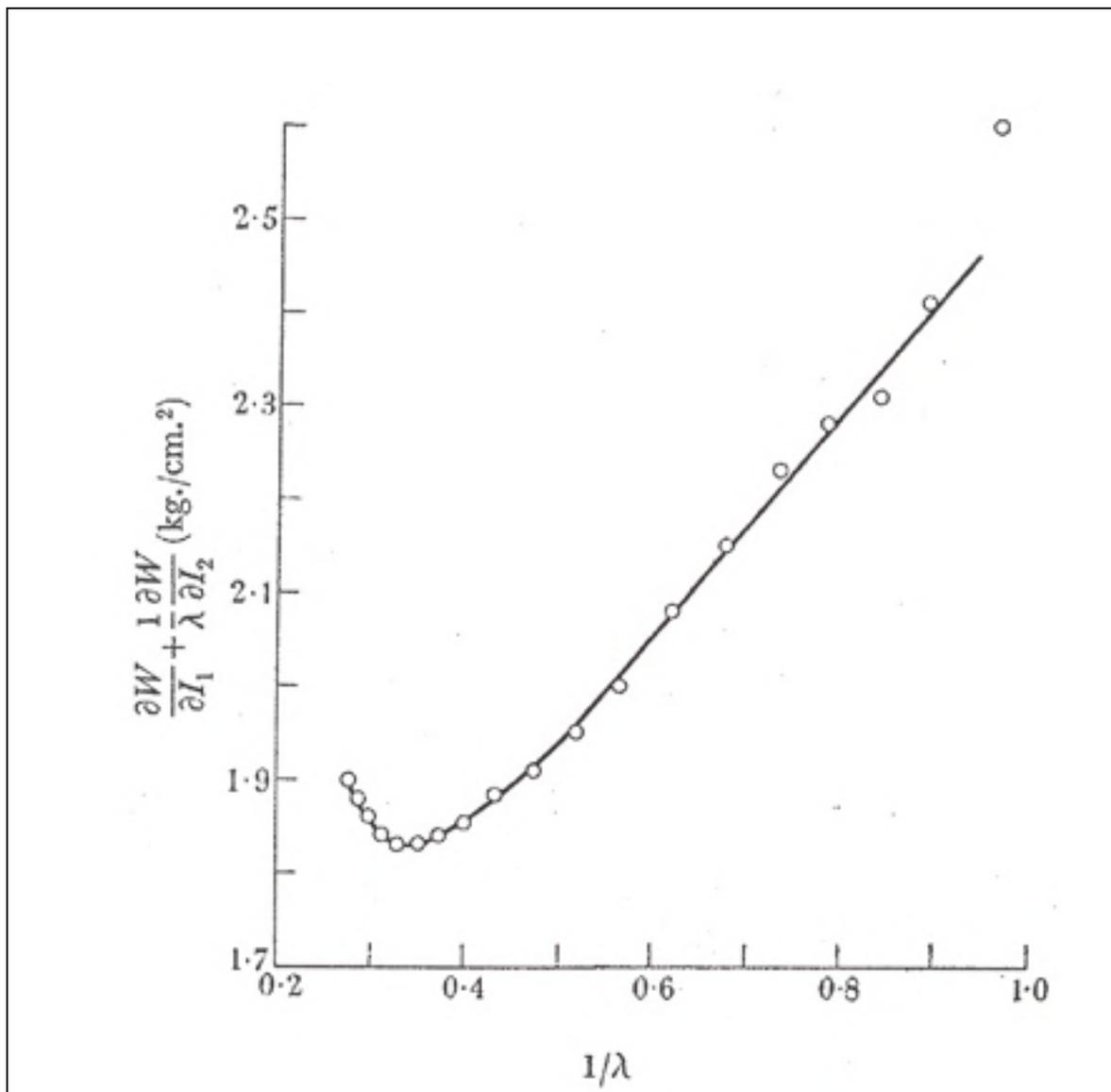


Figure 4.12 Essai de traction simple selon la théorie de Rivlin.
Tirée de Rivlin (Rivlin 1948)

Dans le cas d'un étirement uni axial l'équation de Mooney-Rivlin est la suivante :

$$\sigma = G \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \left(1 + \frac{C}{\lambda} \right) \quad (4.83)$$

Avec $C = C_2 / C_1$

Pour souligner les écarts de comportement des élastomères il est courant d'utiliser la contrainte réduite de Mooney (σ_M) (Wagner 1994) :

$$\sigma_M = \sigma / \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (4.84)$$

On peut ainsi modéliser les résultats expérimentaux par l'équation suivante :

$$\sigma_M = 2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda}$$

Elle relie la contrainte réduite de Mooney σ_M à l'inverse de l'allongement $1/\lambda$ par l'intermédiaire de deux constantes C_1 et C_2 .

Plusieurs auteurs se sont basé sur la théorie de Mooney pour étudier entre autre l'effet des solvants sur les propriétés mécaniques des élastomères (Mark 1975; Priss 1981; Mark 1982; Roland 1989; Bakhshandeh and Stuckey 1992; Braden, Latham et al. 2005). Ils ont découvert que le coefficient C_2 diminue quand le taux de gonflement augmente. Par contre le coefficient C_1 reste globalement constant quand le taux de gonflement du polymère varie. De là en émettant l'hypothèse que les coefficients sont liés à la densité de points de cohésion du système, ils déduisent que C_1 représente les liaisons permanentes qui sont donc les liaisons chimiques du système, et C_2 représente toutes les liaisons qui peuvent être diluées lors du gonflement par un solvant. En d'autres termes toutes les liaisons physiques du système qui sont en grande partie dues aux enchevêtrements des chaînes du réseau (Kontou 1994; Wagner 1994; Mark 2003).

La théorie de Mooney-Rivlin présente donc un avantage très intéressant par rapport au formalisme de Gauss dans le sens où elle permet de distinguer les liaisons chimiques des liaisons physiques. Étant donné que, en théorie, ce sont les liens physiques qui sont affectés par la présence d'un solvant au sein de l'élastomère, cette relation serait idéale pour étudier l'effet du gonflement par un solvant sur les propriétés mécaniques du caoutchouc butyle.

Cependant plusieurs interrogations sont soulevées quant à l'application de la théorie de Mooney-Rivlin. En effet comme nous l'avons vu le formalisme de Mooney n'est valable que si l'élastomère respecte certaines conditions décrites par les postulats de l'hyper élasticité d'un polymère.

Tout d'abord le premier postulat à respecter est le fait que le matériau ne doit générer aucun hystérésis. Or dans le cas des échantillons que nous avons testé, cette condition n'est pas respectée. En effet comme le montre la figure 4.13, les échantillons testés démontrent l'existence d'un fort hystérésis, on observe même l'apparition d'une déformation résiduelle permanente après un allongement de 100%.

Le deuxième postulat indique que le matériau est et doit demeurer isotrope même durant une déformation. Les tests mécaniques que nous allons réalisés au cours de nos travaux sont des tests en traction unidirectionnelle. Si on suppose que le matériau est parfaitement isotrope avant déformation, il est évident que lors du test de traction il ne le sera plus, puisque plus le taux de déformation sera important et plus les molécules polymère s'allongeront dans le sens de la contrainte imposée jusqu'à être totalement parallèles à la force appliquées. Il semble donc que là encore ce postulat ne soit pas respecté.

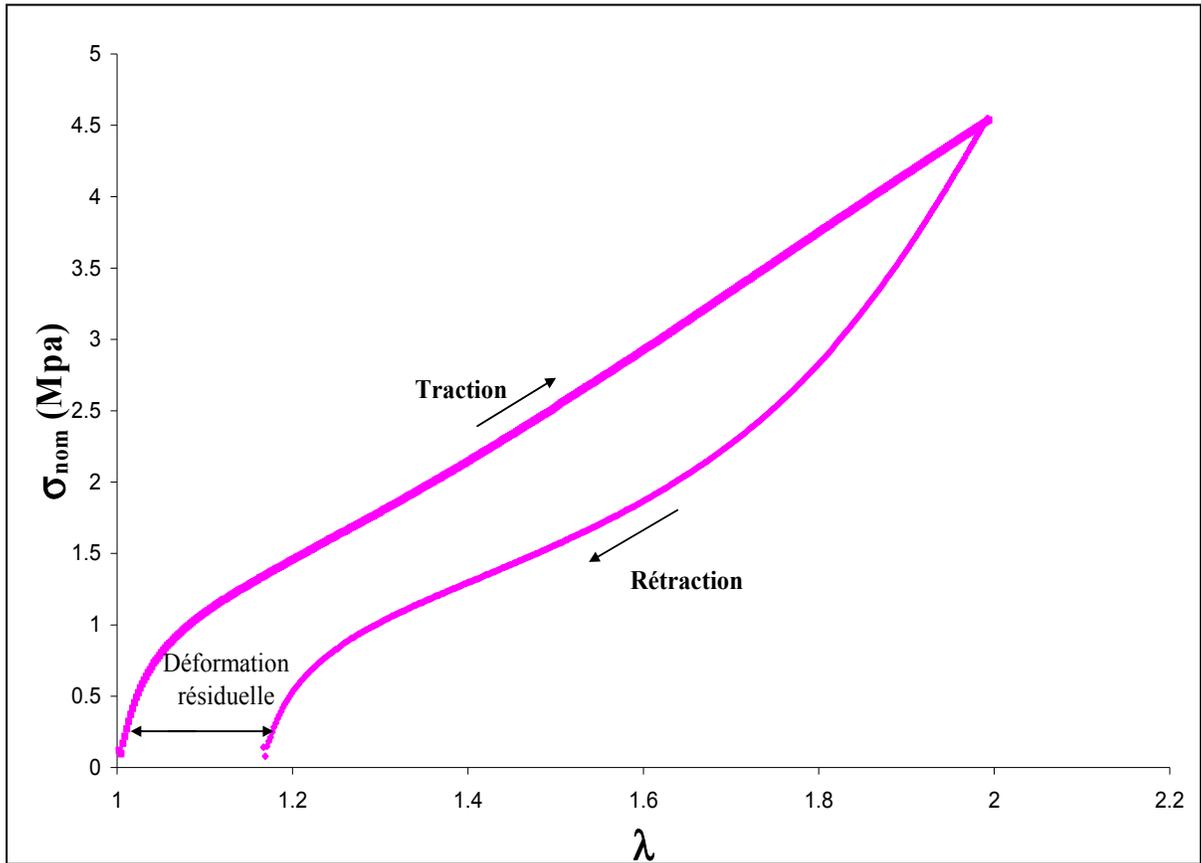


Figure 4.13 Comportement mécanique du caoutchouc butyle lors d'un cycle de traction simple pour un allongement de 100%.

Le troisième postulat implique que le matériau doit conserver le même volume durant toute la durée de la déformation mécanique. Cette condition est généralement respectée quand le matériau est sec. Cependant elle est difficilement réalisable quand le polymère est gonflé par un solvant. En effet le volume d'un polymère gonflé par un solvant ne reste stable que lorsque ce dernier est en parfait équilibre thermodynamique avec la phase liquide en question. Dès que cet équilibre est rompu le polymère commence à se dégonfler.

Nous avons laissé gonfler des échantillons de caoutchouc butyle dans divers solvants jusqu'à ce qu'ils atteignent leurs taux de gonflement à l'équilibre. Comme on peut le voir sur la figure 4.14, dès que les échantillons sont sortis des cuves de trempages où ils se trouvaient en équilibre avec les divers solvants utilisés et sont laissés à l'air libre, ils commencent à dégonfler. Bien sûr la vitesse de dégonflement dépend de la vitesse d'évaporation du solvant

en question et pour certains solvants qui possèdent une température d'évaporation plus élevée que la température ambiante, le volume de l'échantillon paraît stable du moins durant les sept premières minutes, cependant dès qu'on applique une pression ou que l'on impose une quelconque déformation à ces derniers leur taux de gonflement chute brutalement.

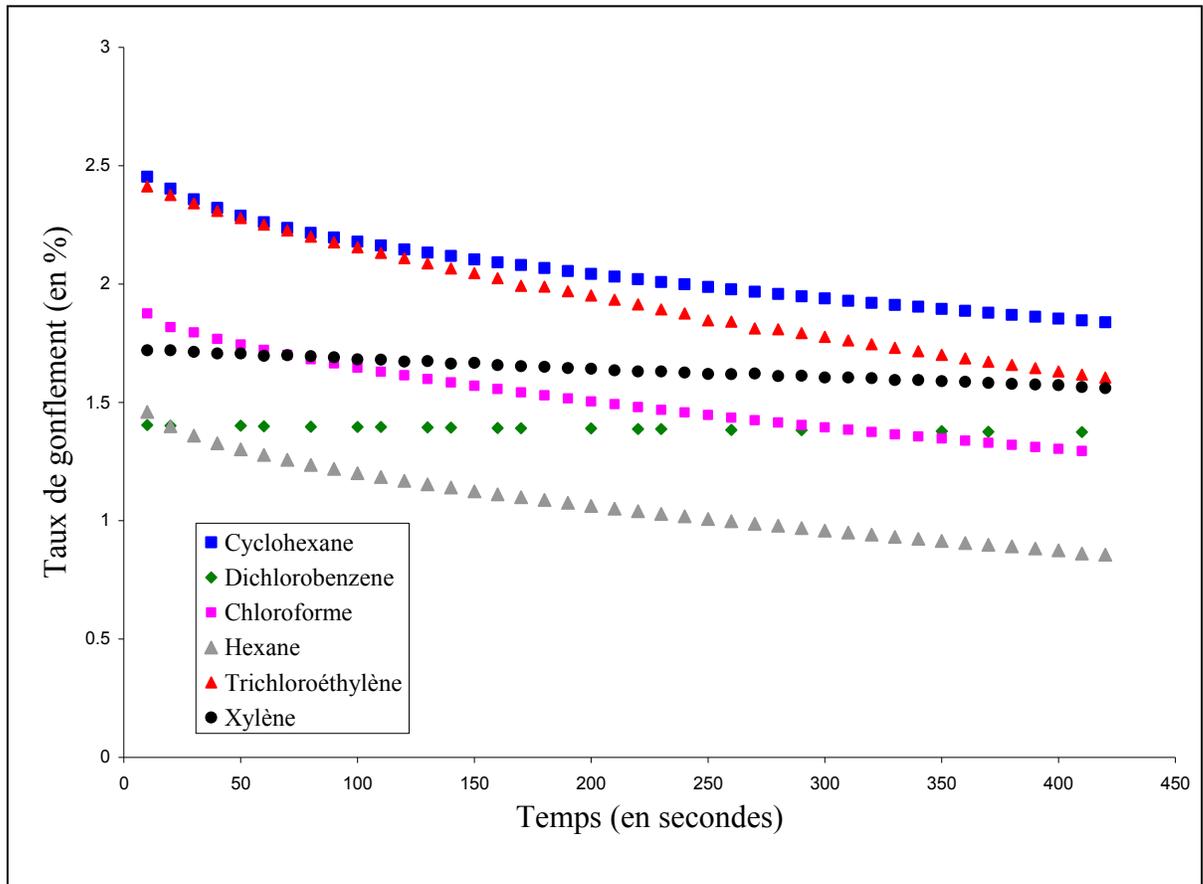


Figure 4.14 Variation du taux de gonflement du caoutchouc butyle en fonction du temps une fois les échantillons sortis des cuves de trempage. Les échantillons sont retirés au temps $t = 0$.

À cause de ce facteur le formalisme de Mooney-Rivlin ne devrait pas, du moins en théorie, être utilisé pour analyser le comportement mécanique des élastomères gonflés. Ce fait remet en cause toutes les conclusions faites sur la signification physique des paramètres C_1 et C_2 . Les hypothèses reliant C_1 à la densité de liaisons chimiques des élastomères et C_2 à la densité de liaisons physiques des élastomères ne sont donc que des suppositions qui n'ont pas encore été clairement prouvées. Ces dernières doivent donc être considérées avec la plus grande

prudence. D'ailleurs certains des auteurs qui ont proposé ces hypothèses admettent que des zones d'ombres subsistent et que dans certains cas cette théorie présente des problèmes.

En effet les hypothèses concernant la signification physique des coefficients C_1 et C_2 ont été faites en faisant l'analogie entre la théorie de Gauss et celle de Mooney-Rivlin. Or certains auteurs démontrent que ces théories sont généralement mal associées et que le calcul des paramètres C_1 et C_2 se fait souvent de façon incorrect (Arenz and Landel 1977).

Pour d'autres auteurs les coefficients C_1 et C_2 seraient liés, et tous les deux diminueraient quand le taux de gonflement de l'élastomère augmente (Priss 1981).

D'autres scientifiques montrent que la fiabilité de l'équation de Mooney-Rivlin serait souvent liée au type d'élastomère étudié (Mark 1975; Arenz and Landel 1977) et à des facteurs tels que le taux de réticulation des élastomère, ainsi que le type et la proportion de charges que ces élastomères contiennent.

En effet, dans le cas d'élastomères chargés la frontière devient mince entre les liaisons chimiques et physiques, puisque les charges peuvent aussi bien établir des liaisons chimiques (chimisorption) que des liaisons physiques avec les chaînes polymères du réseau (physisorption) (Kloczkowski, Sharaf et al. 1994; Mark 2003; Mark, Abou-Hussein et al. 2005).

La signification physique des paramètres C_1 et C_2 de l'équation de Mooney-Rivlin est donc un sujet encore très controversé. Il serait donc prématuré de nous appuyer sur les conclusions des travaux cités précédemment au niveau de la signification physique de ces paramètres.

Dans ce contexte, au cours de nos recherches C_1 et C_2 ne seront considérés que comme des paramètres mécaniques empiriques.

CHAPITRE 5

EFFET DU GONFLEMENT PAR LES SOLVANTS SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET LA STRUCTURE PHYSICOCHIMIQUE DU CAOUTCHOUC BUTYLE

Doté d'une excellente imperméabilité aux gaz et d'une bonne résistance face aux agressions chimiques le caoutchouc butyle est souvent utilisé dans la confection d'équipements de protection contre les risques de nature chimique ou bactériologique (International 2007; Ansell 2009; Bestglove 2009; Defense 2009; Gloves 2009; NORTH 2009). Cependant comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent le butyle est perméable aux solvants non polaires. Ceux-ci pénètrent le polymère, le gonflent et peuvent ainsi modifier les propriétés mécaniques du matériau. De nombreuses études ont déjà été menées afin de comprendre l'effet du gonflement par les solvants sur les propriétés des élastomères (Hartley and Crank 1949; Licinio and Teixeira 1998; Masaro and Zhu 1999; Dolbow, Fried et al. 2004; Okuzono and Doi 2008). Cependant on a encore du mal à saisir quelle est l'influence réelle que peut avoir un solvant sur la structure physicochimique d'un élastomère, en particulier si ce dernier contient des additifs (charges).

5.1 Justification de l'importance de l'étude

Que ce soit selon l'approche de Gauss ou celle de Mooney-Rivlin, les théories prévoient que le gonflement des élastomères par des solvants ainsi que leurs effets sur les propriétés du matériau est censé être un phénomène complètement réversible. Donc en pratique, après dégonflement, le polymère devrait assez rapidement retrouver ses propriétés initiales. Or l'expérience démontre souvent le contraire. En effet il semble qu'après un cycle de gonflement/dégonflement, les performances mécaniques de certains élastomères varient de façon irréversible.

Par exemple en 1997, lors de travaux réalisés sur du caoutchouc naturel, Sombatsompop et al. (Sombatsompop and Christodoulou 1997) montrent que les effets du gonflement ne sont pas

toujours entièrement réversibles. Tel que l'illustrent les résultats du tableau 5.1, une variation irréversible semble se produire à la fois au niveau du module et de l'élongation à la rupture. L'amplitude de cette irréversibilité, semble varier avec les différents systèmes de vulcanisation utilisés dans leurs travaux (type 1, 2, 3, 4, 5 dans le tableau 5.1). Ceux-ci impliquent des concentrations en agents de réticulation, en accélérateur de réticulation, en oxyde de zinc et en acide stérique différentes (Sombatsompop and Christodoulou 1997).

Tableau 5.1 Effet de la diffusion d'un solvant sur les propriétés d'un caoutchouc naturel vulcanisé avec cinq systèmes de vulcanisation différents, avant, pendant et après gonflement
Tiré de Sombatsompop (Sombatsompop and Christodoulou 1997)

| Caoutchoucs naturels | Module à 300% d'élongation (10^5 , N/m ²) | | | Élongation à la rupture (%) | | |
|----------------------|--|--------|----------|-----------------------------|--------|----------|
| | sec | gonflé | dégonflé | sec | gonflé | dégonflé |
| Type 1 | 27 | 7 | 26 | 775 | 119 | 607 |
| Type2 | 18 | 5 | 10 | 577 | 92 | 525 |
| Type 3 | 21 | 6 | 13 | 640 | 94 | 533 |
| Type 4 | 25 | 4 | 19 | 647 | 146 | 620 |
| Type 5 | 19 | 3 | 20 | 575 | 200 | 537 |

Pour tenter d'identifier les causes de ce phénomène, nous allons analyser les variations des propriétés mécaniques d'éprouvettes de butyle avant et après un cycle de gonflement et dégonflement dans un solvant.

5.2 Protocole expérimental

Les échantillons ont été découpés à l'aide d'un emporte-pièce de forme normalisée ASTM D-412 dans une feuille de caoutchouc butyle d'épaisseur 1/16 (McMaster Carr, article 8609k65). Cinq solvants produisant un fort gonflement du caoutchouc butyle ont été sélectionnés : l'hexane, le cyclohexane, le chloroforme, le O-dichlorobenzène et le trichloroéthylène. Les échantillons ont été immergés dans les solvants pendant trois jours (72 h) puis séchés pendant sept jours sous hotte aspirante à température ambiante. Autant la durée de trempage que celle de séchage ont été choisies afin de s'assurer d'atteindre l'état de gonflement maximal (gonflement à l'équilibre) et de dégonflement total (état complètement sec). De plus, des traitements de gonflement à long terme ont été menés dans du cyclohexane et du chloroforme pendant une période de un mois suivie de deux mois de séchage toujours sous hotte aspirante. Chaque mesure a été répétée cinq fois et le résultat fourni est la moyenne de ces cinq répliques.

5.2.1 Analyse des échantillons gonflés à court terme (72 heures)

Dans le cas du gonflement à court terme, les masses des échantillons ont été mesurées avant (M_{AG}) et après immersion (M_G) puis une fois le séchage terminé. Ceci a permis de calculer le taux de gonflement atteint dans chacun des solvants avec la formule suivante :

$$S_v(\%) = \frac{M_G - M_{AG}}{\rho_s} * \frac{100}{V_i} \quad (5.1)$$

S_v (%) : Taux de gonflement atteint par l'échantillon dans le solvant

M_{AG} : Masse de l'échantillon avant gonflement

M_G : Masse de l'échantillon gonflé

ρ_s : Masse volumique du solvant en question.

V_i : Volume de l'échantillon avant gonflement

La perte de masse observée après séchage a aussi été calculée. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 5.2 Valeurs du taux de gonflement volumique maximal S_v (%) obtenues à l'issu des 72h d'immersion et du taux de perte de masse (PM) mesuré après la semaine de séchage pour chacun des cinq solvants

| Solvants | Cyclohexane | Trichloroethylene | Hexane | Dichlorobenzene | Chloroforme |
|-----------|-------------|-------------------|--------|-----------------|-------------|
| S_v (%) | 226% | 225% | 136% | 138% | 180% |
| PM | 8.4% | 13.9% | 14% | 11.8% | 12.2% |

Ces résultats indiquent que les cycles de gonflement du caoutchouc butyle dans chacun des solvants provoquent une perte de masse non négligeable au niveau des échantillons.

Cette perte de masse s'accompagne d'une contraction volumique du matériau qui a été calculée en mesurant la longueur des éprouvettes avant (éprouvette de caoutchouc non traitée) et après traitement (éprouvette de caoutchouc trempée puis séchée). En effet puisque le caoutchouc est un matériau isotrope lors d'un phénomène d'expansion ou de contraction volumique, comme c'est le cas présentement, les dimensions du polymère varieront de façon identique quelque soit la direction que l'on choisit. C'est à dire la variation de la largeur sera égale à la variation de la hauteur et de l'épaisseur. Soit k le facteur de variation dimensionnel alors on aura :

$$\frac{L_f}{L_i} = \frac{l_f}{l_i} = \frac{h_f}{h_i} = k \quad (5.2)$$

Avec :

L_i , l_i , h_i : Respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette avant le cycle de gonflement

L_f , l_f , h_f : Respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette après séchage

k: Facteur de contraction volumique

Le volume de l'éprouvette après séchage (V_f) s'exprime par :

$$V_f = k^3 V_i \quad (5.3)$$

Avec :

V_i : Volume de l'éprouvette avant le cycle de gonflement

V_f : Volume de l'éprouvette après séchage

Le tableau 5.3 présente les résultats obtenus en termes de pertes de volume pour chacun des solvants :

Tableau 5.3 Valeurs du facteur de contraction volumique k et de la perte de volume (PV) associée à ce dernier pour chacun des cinq solvants utilisés

| Solvant | Hexane | Dichlorobenzene | Chloroforme | Trichloroethylene | Cyclohexane |
|---------|--------|-----------------|-------------|-------------------|-------------|
| k | 0.927 | 0.927 | 0.94 | 0.927 | 0.95 |
| PV | 25.6% | 25.6% | 20.8% | 25.6% | 16.2% |

Afin d'identifier la source des pertes de masse enregistrées, une analyse infrarouge a été menée sur les résidus recueillis dans la cuve de trempage dans le cas du chloroforme. Pour ce faire, nous avons laissé s'évaporer totalement le solvant de la cuve de trempage afin de récupérer les matières qui s'étaient dissoutes dans ce dernier. Le résidu obtenu est un liquide visqueux, gras, de couleur ambre. C'est en fait une sorte d'huile dans laquelle on observe des particules de couleur noire, tel que le montre l'analyse effectuée au microscope optique (voir figure 5.1). Les particules noires ont des dimensions pouvant dépasser 100 μm .

La figure 5.2 présente un spectre typique obtenu par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sur les résidus d'un cycle de gonflement/dégonflement du butyle dans le chloroforme.

Le spectre infrarouge du résidu révèle la présence de molécules d'hydrocarbures aliphatiques. Ces hydrocarbures peuvent provenir des plastifiants du caoutchouc qui ont été extraits lors du cycle de gonflement/dégonflement. Cependant une série de bandes situées entre 1520 et 900 cm^{-1} pourraient également être dues à la dégradation du caoutchouc lui-même (Jipa, Giurginca et al. 1996).

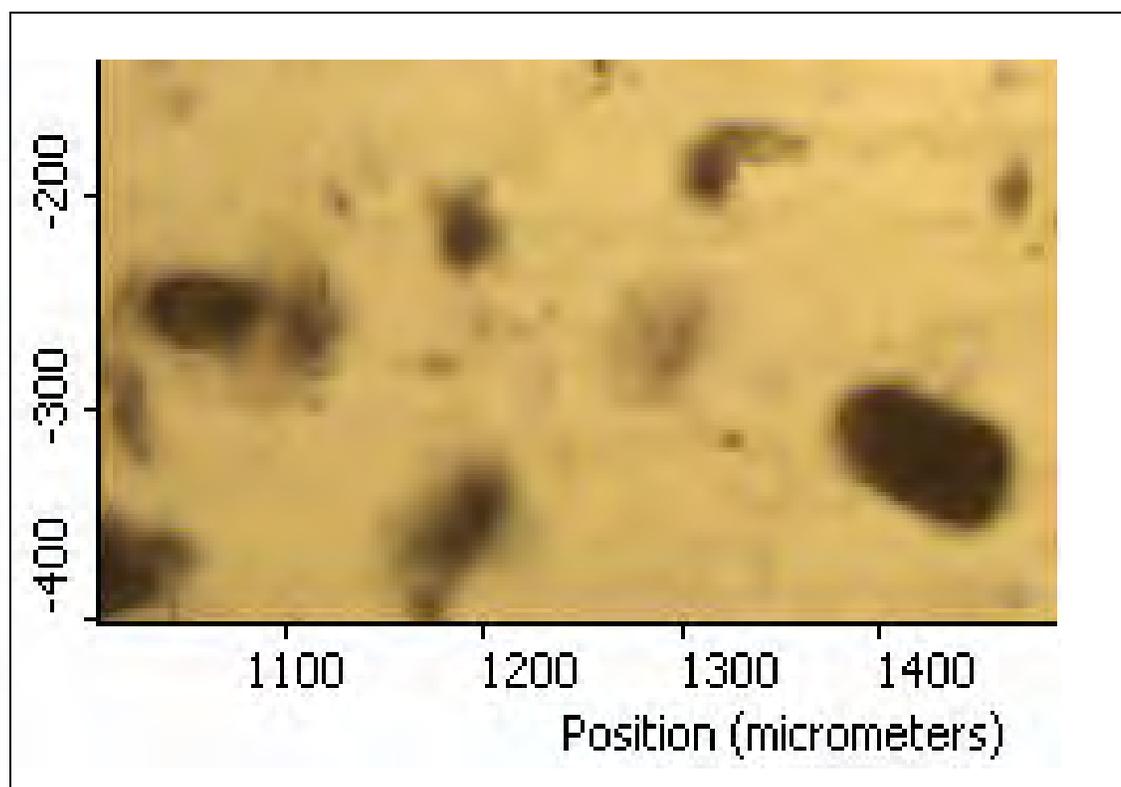


Figure 5.1 Analyse au microscope optique du résidu obtenu en fond de cuve par gonflement du butyle par du chloroforme.

Il est donc proposé que l'huile de couleur ambre est constituée de plastifiants extraits par le solvant. Concernant les particules noires contenues dans cette huile, il semble qu'il s'agit des débris provenant de la dégradation du caoutchouc.

Afin de déterminer l'impact de ces dégradations sur la structure et les propriétés mécaniques du caoutchouc nous avons effectué des tests mécaniques de traction sur les éprouvettes de traction (norme D-412) avant et après les traitements dans chacun des cinq solvants. Pour chaque condition cinq répliques ont été mesurées. La figure 5.3 montre un exemple des courbes contrainte-déformation enregistrées pour les échantillons non gonflés et ceux ayant subi un traitement de gonflement/dégonflement dans chacun des cinq solvants.

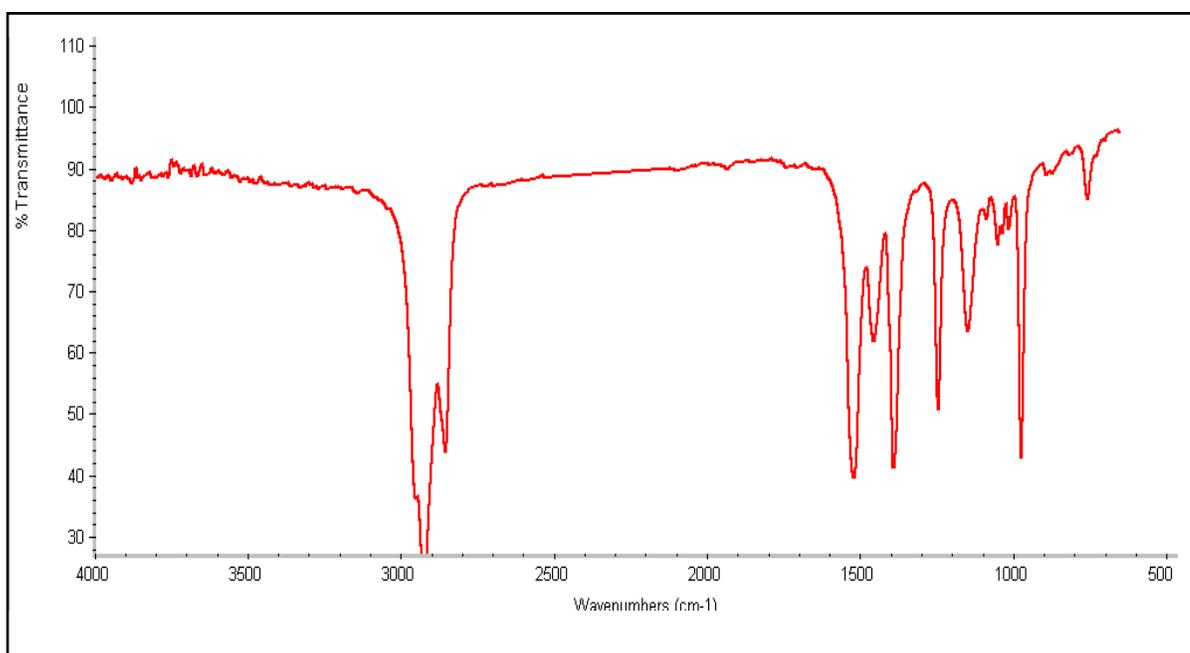


Figure 5.2 Spectre infrarouge obtenu en analysant le résidu extrait après traitement dans le chloroforme.

Il peut être observé que le comportement mécanique du caoutchouc butyle varie après un cycle de gonflement/dégonflement. En effet, le cycle de gonflement/dégonflement du caoutchouc butyle par un solvant provoque un changement irréversible des propriétés mécaniques du matériau, en accord avec les observations rapportées par Sombatsompop et Christodoulou (Sombatsompop and Christodoulou 1997; Sombatsompop 1998).

De manière plus précise, on constate que la rigidité des échantillons augmente une fois qu'ils ont subi un cycle de gonflement et ce pour l'ensemble des cinq solvants. Cependant l'importance de cette rigidification dépend de la nature du solvant. Par exemple, le cyclohexane a un faible impact, tandis que celui du chloroforme, de l'hexane et du trichloréthylène est beaucoup plus fort. Afin d'étudier plus précisément ce phénomène, les paramètres mécaniques associés aux deux approches sélectionnées pour l'étude des propriétés mécaniques, le module de cisaillement G de la théorie de Gauss et les constantes C_1 et C_2 de l'équation de Mooney, ont été calculés à partir des données des tests de traction. Le module de cisaillement a été calculé à partir du module d'Young E selon la relation:

$$E = 3G$$

E : Module d'Young

G : Module de cisaillement

Le module d'Young est donné par la pente à l'origine pour chacun des courbes contrainte-déformation.

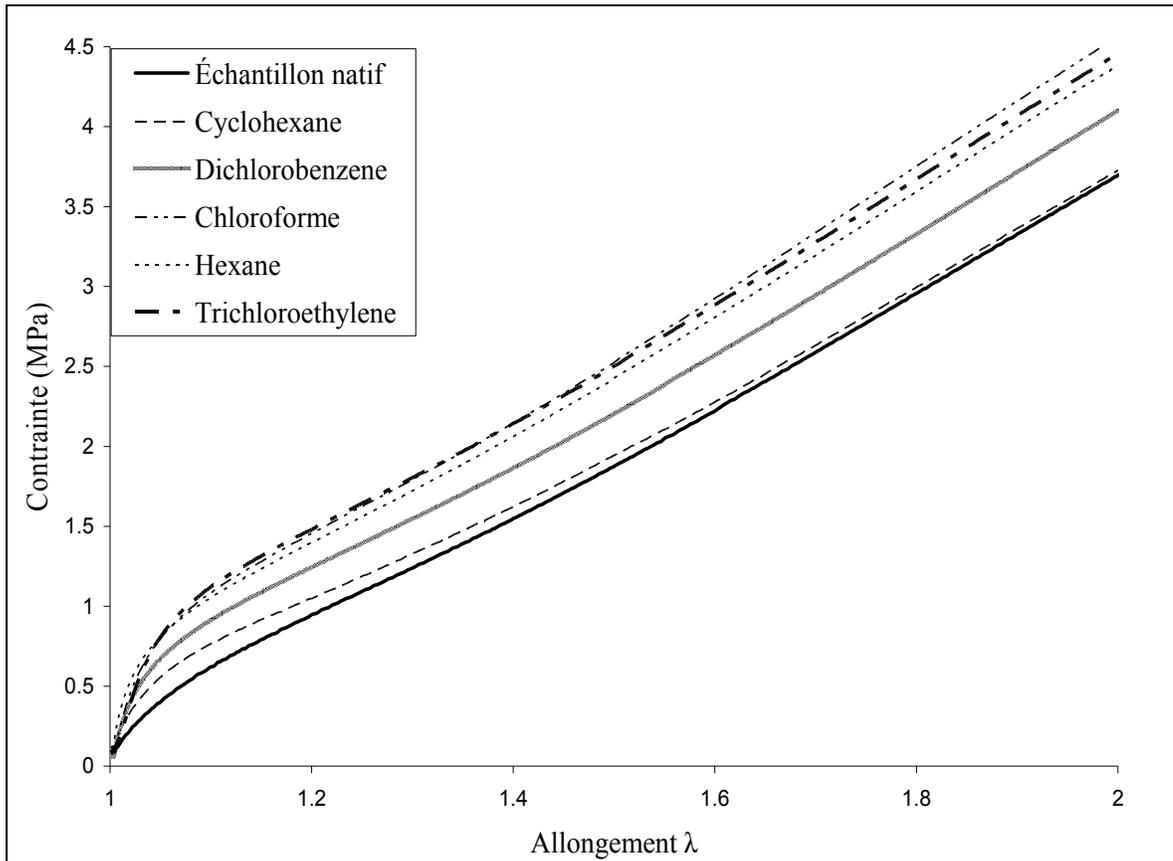


Figure 5.3 Comportement mécanique des éprouvettes de traction avant et après traitements dans les cinq solvants utilisés.

Les constantes C_1 et C_2 ont elles aussi été déterminées graphiquement. En effet en traçant la contrainte réduite de Mooney σ_M en fonction de l'inverse de l'allongement $1/\lambda$, on peut déterminer sur la portion linéaire de la courbe les coefficients C_1 et C_2 . Selon l'équation qui les lie:

$$\sigma_M = 2 C_1 + 2 C_2 / \lambda \quad (5.4)$$

Le tableau 5.4 donne les résultats obtenus pour le module de cisaillement et les constantes de Mooney C_1 et C_2 pour le butyle natif (non traité) et ayant subi un cycle de gonflement/dégonflement à court terme dans les cinq solvants sélectionnés :

Tableau 5.4 Valeurs du module de cisaillement G et des constantes de Mooney C_1 et C_2 obtenue avant et après traitements dans les cinq solvants utilisé (écarts type entre parenthèses)

| Solvants | Natif | Cyclohexane | Dichlorobenzene | Chloroforme | Hexane | Trichloroethylene |
|--------------|----------------|----------------|-----------------|-------------|-----------|-------------------|
| G (MPa) | 2.32 (0.09) | 3.36 (0.01) | 4.74 (0.08) | 5.1 (0.6) | 5.4 (0.2) | 5.8 (0.1) |
| $2C_1$ (MPa) | 1.53 (0.04) | 0.9 (0.2) | 0.5 (0.3) | 0.9 (0.1) | 0.6 (0.2) | 0.01 (0.29) |
| $2C_2$ (MPa) | 0.27 (0.07) | 1.3 (0.2) | 2.2 (0.4) | 2.2 (0.2) | 2.4 (0.2) | 3.3 (0.4) |

Ces résultats permettent de confirmer le fait que les cycles de gonflements provoquent une rigidification du polymère. Afin d'identifier les mécanismes responsables des changements observés, les valeurs obtenues pour les trois paramètres mécaniques étudiés ont été exprimées en fonction du taux de gonflement maximal obtenu dans chacun des solvants (voir figure 5.4) puis en fonction du taux de perte de masse obtenu après séchage (voir figure 5.5).

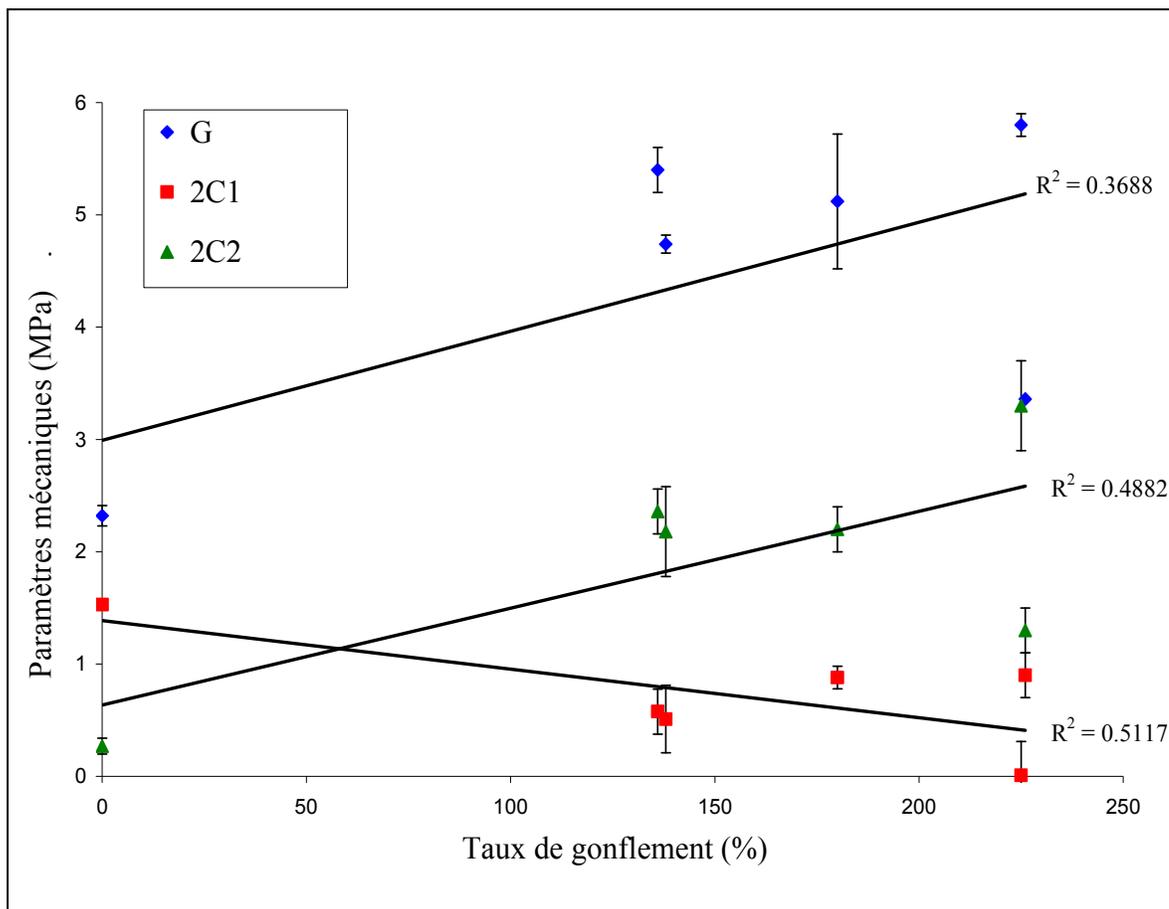


Figure 5.4 Variation du module de cisaillement G et des constantes de Mooney C_1 et C_2 en fonction du taux de gonflement obtenu à l'équilibre dans les solvants.

On peut observer sur les figures 5.4 et 5.5 que les propriétés mécaniques G , C_1 et C_2 semblent démontrer une meilleure corrélation avec la perte de masse après séchage qu'avec le taux de gonflement. En effet dans le premier cas, les coefficients de corrélation (R) sont tous inférieurs à 75%. Tandis que dans le second cas leurs valeurs sont toutes situées entre 87 et 95%.

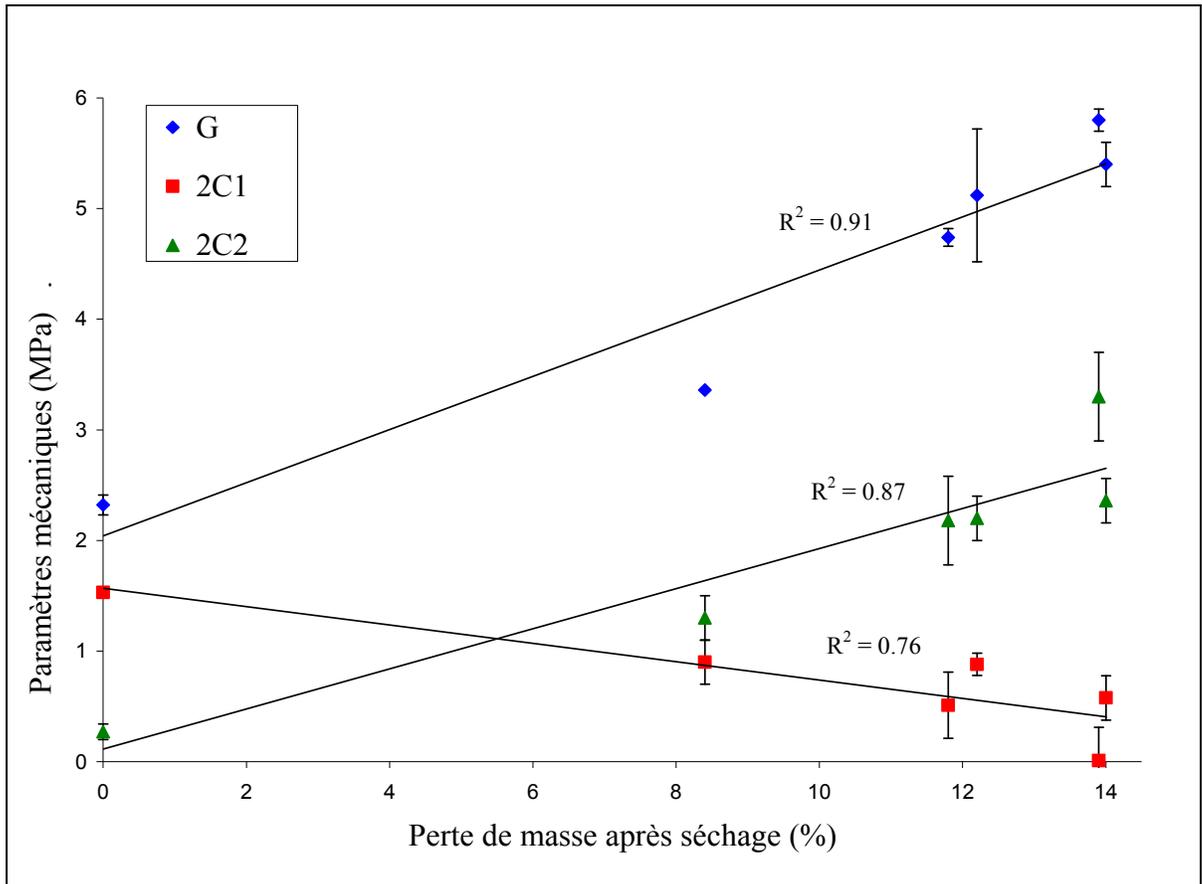


Figure 5.5 Variation du module de cisaillement G et des constantes de Mooney C_1 et C_2 en fonction du taux de perte de masse enregistré après séchage des échantillons.

En ce qui concerne les données en elles mêmes, on observe que le module de cisaillement G ainsi que le paramètre C_2 de Mooney augmentent avec la perte de masse après séchage tandis que le paramètre C_1 diminue quand la perte de masse augmente.

L'ensemble de ces résultats indique que la perte de masse enregistrée après traitement apparaît comme étant la principale cause des changements observés dans le comportement mécanique du matériau.

Ce phénomène peut s'expliquer selon deux hypothèses différentes:

La première hypothèse se base sur la théorie classique de l'élasticité des élastomères. En effet lors d'une contraction volumique, on a :

$$\frac{G_{AC}}{G_{BC}} \equiv \left[\frac{V_{BC}}{V_{AC}} \right]^{1/3} \quad (5.5)$$

Avec :

G_{AC} et V_{AC} : Respectivement le module de cisaillement et le volume de l'élastomère initiaux

G_{BC} et V_{BC} : Respectivement le module de cisaillement et le volume de l'élastomère après contraction volumique

Ceci implique que plus le volume du matériau diminue, plus le module de cisaillement augmente. Cette relation pourrait donc permettre d'expliquer les gains en rigidité du matériau. Pour vérifier la validité de cette hypothèse, à partir des valeurs de perte de volume (Tableau 5.3), nous avons calculé, en utilisant l'équation ci-dessus, les valeurs théoriques du module de cisaillement après contraction volumique. Puis nous les avons comparées aux données expérimentales. Les résultats sont exposés dans le tableau suivant :

Tableau 5.5 Valeurs théoriques et expérimentales du module de cisaillement après contraction volumique suite aux traitements dans chacun des cinq solvants

| Solvants | Hexane | Dichlorobenzene | Chloroforme | Trichloroethylene | Cyclohexane |
|-----------------|--------|-----------------|-------------|-------------------|-------------|
| Perte volumique | 25.6% | 25.6% | 20.8% | 25.6% | 16.2% |
| $G_{théorique}$ | 2.5 | 2.5 | 2.47 | 2.5 | 2.44 |
| $G_{mesuré}$ | 5.4 | 4.74 | 5.1 | 5.8 | 3.36 |

D'après les données, on remarque que la contraction volumique provoque effectivement une augmentation de la valeur théorique du module de cisaillement. Cependant ce gain en rigidité varie entre 5% pour le cyclohexane et 8% pour les solvants les plus efficaces. Or les valeurs mesurées expérimentalement montrent qu'en réalité le module de cisaillement augmente de 45% dans le cas du cyclohexane et va jusqu'à 150% pour le trichloréthylène, ce qui dépasse largement les prévisions théoriques. On peut donc en conclure que la contraction volumique n'est pas la cause principale des changements observés dans le comportement mécanique du caoutchouc butyle.

La deuxième hypothèse avancée pour expliquer la rigidification du butyle après le traitement de gonflement/dégonflement dans les solvants se base sur la propriété plastifiante des composés extraits lors du traitement. En effet, il a été montré que la perte de masse est due en grande partie à l'extraction de plastifiants, c'est-à-dire des molécules qui empêchent ou du moins réduisent les interactions entre les chaînes polymère du réseau de l'élastomère, améliorant ainsi la mobilité moléculaire, la flexibilité et la souplesse du polymère. Par conséquent, l'extraction de ces composés va diminuer la souplesse du matériau et augmentera donc sa rigidité. Il est donc proposé que le durcissement du caoutchouc est dû majoritairement à l'extraction des plastifiants du réseau polymère.

Un autre phénomène qui a été observé lors des essais de traction est la variation de la déformation permanente après étirement. En effet, tel que le montre la figure 5.6, suite à des essais de traction allant à 100% de déformation, les éprouvettes ne recouvrent pas leurs dimensions initiales. La valeur de cet allongement résiduel permanent varie selon que l'échantillon ait été soumis à un traitement de gonflement/dégonflement ou pas, tel que le montrent les résultats du tableau 5.6.

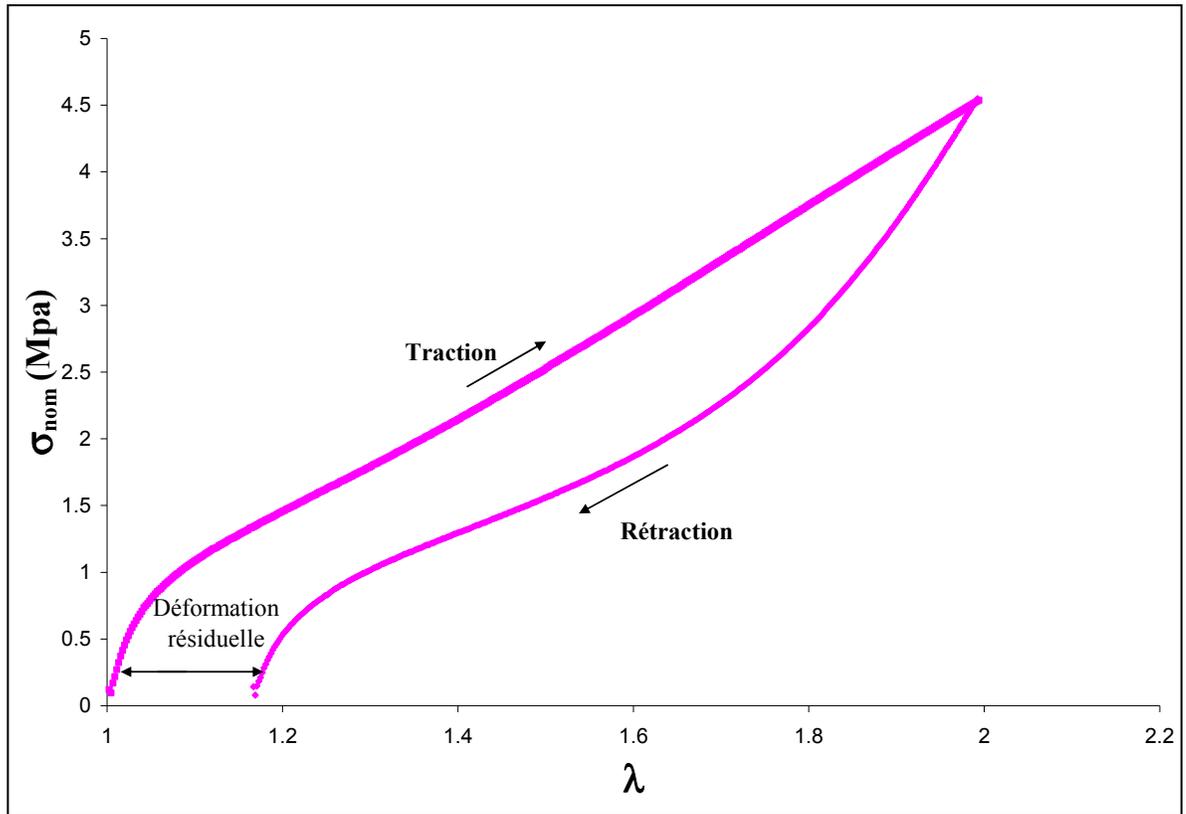


Figure 5.6 Comportement mécanique du caoutchouc butyle lors d'un cycle de chargement, déchargement en traction.

Tableau 5.6 Valeurs de l'allongement résiduel permanent mesuré après une élongation de 100%, avant (échantillon natif) et après traitement dans chacun des cinq solvants utilisés

| Échantillons | Natif | Chloroforme | Cyclohexane | Hexane | Dichloro- benzene | Trichloro- éthylène |
|-----------------------------------|-------|-------------|-------------|--------|----------------------|------------------------|
| Allongement résiduel (en %) | 2.4% | 9.7% | 7% | 10.5% | 9.2% | 11.8% |

Lorsque la valeur de cet allongement résiduel permanent est exprimée en fonction de la perte de masse pour l'ensemble des cinq solvants (voir figure 5.7), une bonne corrélation est observée. Plus la perte de masse est importante, plus la déformation résiduelle mesurée est grande. Ce phénomène peut être également attribué à l'extraction des plastifiants. En effet, en réduisant la mobilité moléculaire et la souplesse du caoutchouc, le départ des plastifiants produit une diminution de l'élasticité du matériau, qui a ainsi de plus en plus de mal à recouvrer son état initial après déformation.

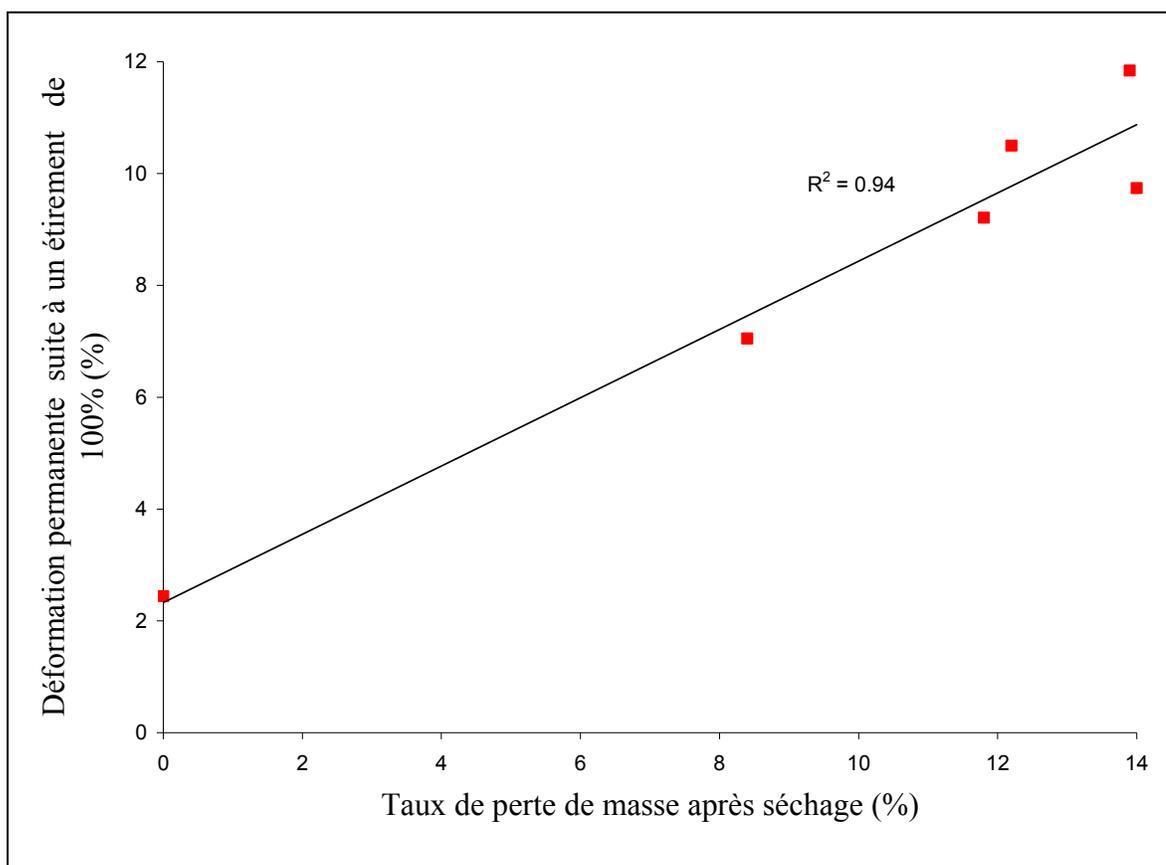


Figure 5.7 Variation du taux de déformation permanente après un étirement de 100% en fonction du taux de perte de masse après un cycle de gonflement.

5.2.2 Analyse des échantillons gonflés à long terme (un mois)

Nous avons démontré que les dégradations subies par le caoutchouc butyle lors de son gonflement par un solvant ne dépendaient pas du taux de gonflement maximal atteint. Il serait également intéressant de savoir si le temps passé à l'état gonflé a une influence sur la perte de masse après séchage et sur les propriétés mécaniques résiduelles du caoutchouc butyle.

A cet effet, nous avons effectué des tests de gonflement à long terme, c'est-à-dire avec des temps d'immersion d'un mois. Le tableau 5.7 montre une comparaison des valeurs obtenues en termes de taux de gonflement et de taux de perte de masse pour le chloroforme et le cyclohexane pour des traitements impliquant des durées de gonflement de trois jours et d'un mois.

Tableau 5.7 Valeurs obtenues en termes de taux de gonflement (S_v (%)) et de perte de masse pour le chloroforme et le cyclohexane pour des durées de gonflement de trois jours et un mois

| Solvants | Chloroforme | | Cyclohexane | |
|----------------|-------------|--------|-------------|--------|
| | 72h | 1 mois | 72h | 1 mois |
| S_v | 180% | 180% | 226% | 226% |
| Perte de masse | 12.2% | 14.6% | 8.4% | 18.4% |

Il est observé que pour les deux durées d'immersion, le taux de gonflement maximal reste le même quelque soit la durée d'immersion. Cependant on constate aussi qu'après un mois d'immersion les valeurs du taux de perte de masse ont augmenté par rapport aux valeurs obtenues au bout de trois jours. Elles augmentent même de plus du double dans le cas du cyclohexane.

Le temps passé à l'état gonflé possède donc une influence sur le taux de perte de masse après dégonflement. Cette influence semble également dépendre de la nature du solvant. En effet, certains solvants semblent être plus efficaces à long terme que d'autres. Ceci peut éventuellement signifier que les solvants n'ont pas tous les mêmes mécanismes ou processus de gonflement.

Des tests mécaniques en traction ont aussi été menés sur les échantillons soumis au traitement de gonflement à long terme. La figure 5.8 illustre des exemples des courbes contrainte-déformation obtenues pour ces échantillons ainsi que ceux non gonflés (natifs) et ceux soumis à un gonflement à court terme dans les mêmes solvants. Cette dernière montre que les échantillons gonflés à long terme subissent une rigidification plus importante que ceux gonflés à court terme dans le même solvant.

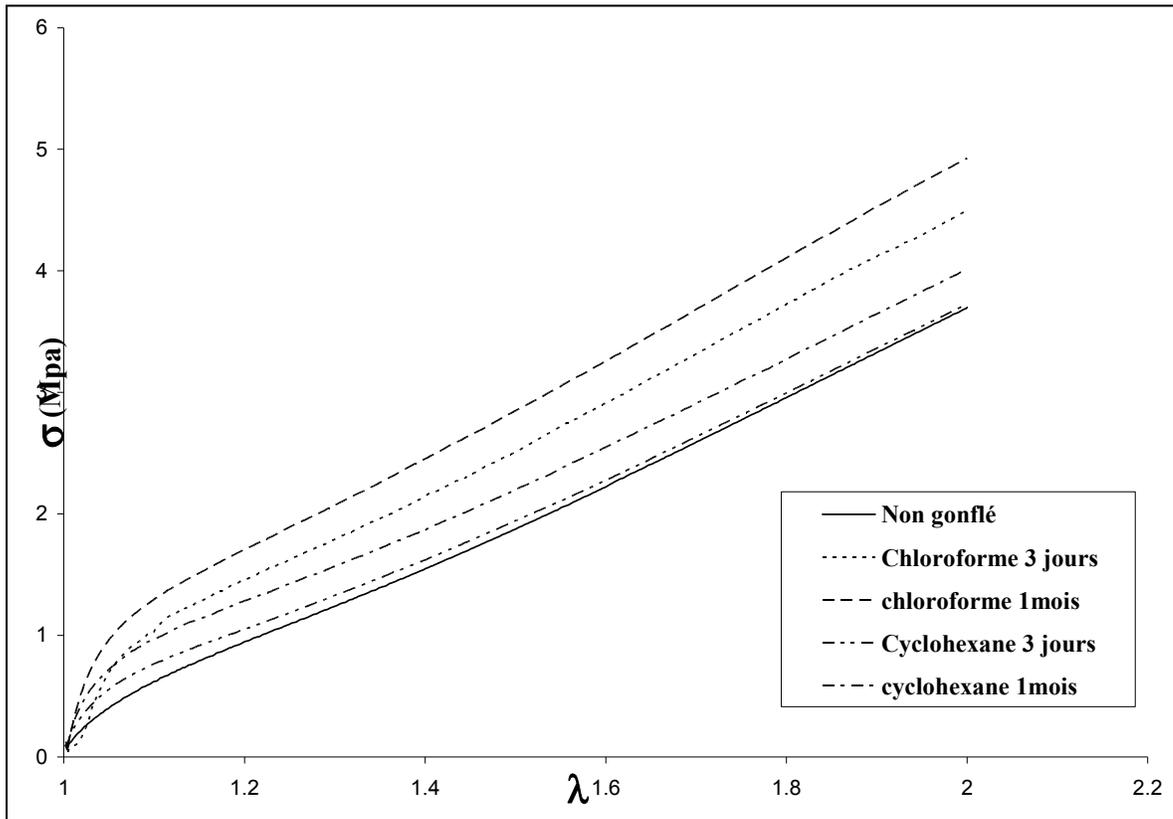


Figure 5.8 Comportement mécanique des éprouvettes de traction avant et après traitements dans le chloroforme et le cyclohexane pour des durées de 3 jours et 1 mois de gonflement.

Le module de cisaillement ainsi que les paramètres de Mooney-Rivlin ont été calculés pour les échantillons testés. Ils sont présentés dans le tableau 5.8.

Pour les deux solvants, les indicateurs mécaniques étudiés semblent varier de façon monotone avec le temps de gonflement. Le module de cisaillement G et C_2 augmentent, tandis que C_1 diminue. Cela indique que les changements irréversibles que provoque le gonflement dans les propriétés mécaniques du caoutchouc butyle à court terme, continuent à se poursuivre à plus long terme, longtemps après que le taux de gonflement maximal ait été atteint. Ceci montre que les propriétés du matériau continuent à évoluer même après que le gonflement maximal, utilisé pour identifier l'état d'équilibre, soit atteint. Ce dernier n'est donc en fait qu'un état d'équilibre apparent et le vrai état d'équilibre n'a pas encore été

atteint. Ceci peut être dû au fait que même après que le taux de gonflement maximal ait été atteint, le solvant continu à modifier la structure du polymère en extrayant notamment des additifs dont bien sûr des plastifiants.

Tableau 5.8 Valeurs du module de cisaillement G et des constantes C_1 et C_2 de Mooney-Rivlin pour les éprouvettes de caoutchouc butyle non gonflées et après séchage pour des durées de gonflement de 72h et d'un mois dans le cyclohexane et le chloroforme (écart type entre parenthèses)

| | Non gonflé | Cyclohexane | | Chloroforme | |
|-------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| Temps d'immersion | 0 | 72h | 1 mois | 72h | 1 mois |
| G (MPa) | 2.32 (0.09) | 3.36 (0.01) | 4.98 (0.04) | 5.1 (0.6) | 6.69 (0.01) |
| $2C_1$ | 1.53 (0.04) | 0.9 (0.2) | -0.03 (0.45) | 0.9 (0.1) | 0.54 (0.01) |
| $2C_2$ | 0.27 (0.07) | 1.3 (0.2) | 2.9 (0.6) | 2.2 (0.2) | 3.06 (0.03) |

Afin d'étudier plus en détail ce phénomène, la variation des indicateurs mécaniques en fonction de la perte de masse après séchage a une nouvelle fois été analysée pour les deux durées de gonflement dans le cyclohexane et le chloroforme et est présentée à la figure 5.9. Le comportement observé ici est le même que celui obtenu dans le cas du gonflement à court terme. C'est-à-dire qu'une relation linéaire entre les trois indicateurs mécaniques étudiés et la perte de masse après séchage est également observée. Ce qui prouve que le phénomène qui relie les propriétés mécaniques à la perte de masse est le même pour les gonflements à court et à long terme.

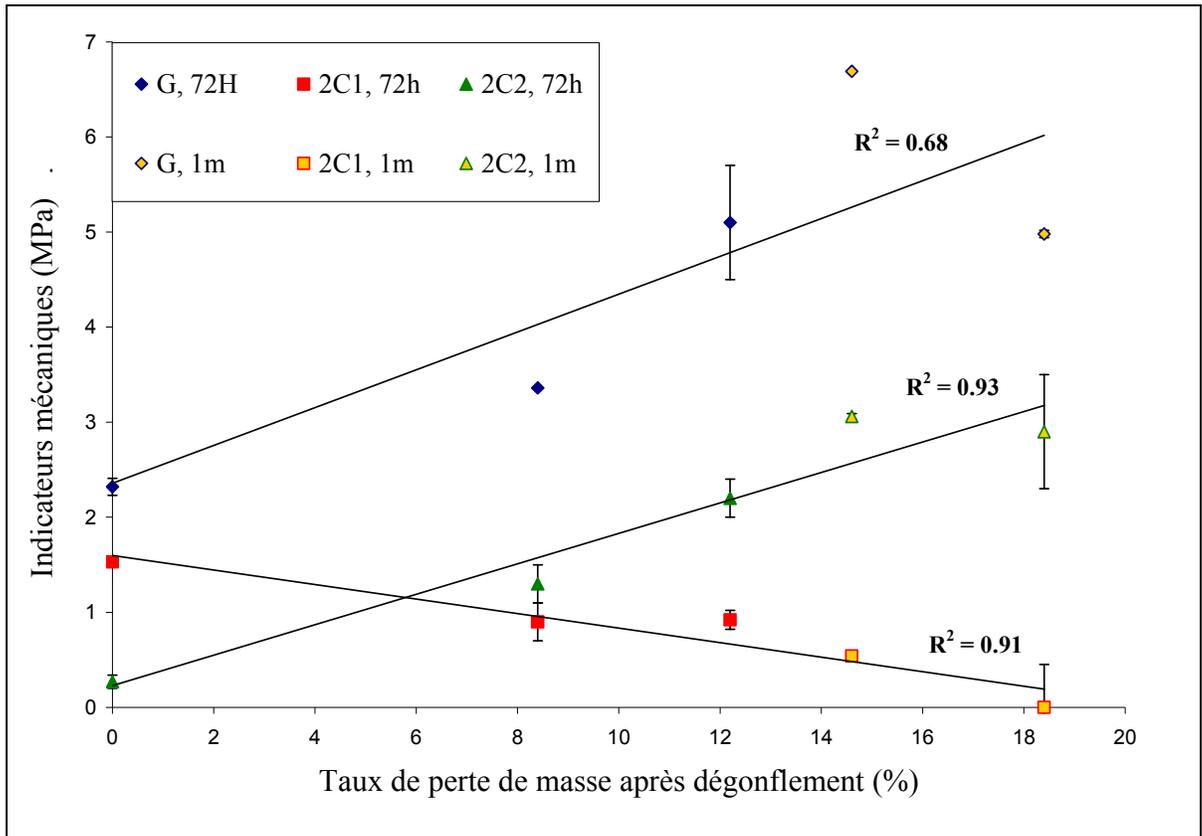


Figure 5.9 Variation du module de cisaillement G et des constantes C_1 et C_2 de Mooney-Rivlin pour les éprouvettes avant et après traitement pour des durées de gonflement de 72h et de 1 mois dans le cyclohexane et le chloroforme.

5.3 Conclusions

Les effets du gonflement par un solvant sur les propriétés physicochimiques et mécaniques du caoutchouc butyle ont été étudiés en utilisant cinq solvants organiques : le cyclohexane, le trichloroéthylène, le chloroforme, le dichlorobenzène et l'hexane. Les résultats des tests de traction réalisés sur des échantillons, avant et après les cycles de gonflement, ont été analysés en utilisant la théorie classique de l'élasticité des élastomères ainsi que le formalisme de Mooney-Rivlin. De plus des observations au microscope optique et des analyses infrarouges ont été effectuées sur les produits extraits par les solvants lors des cycles de gonflement.

Cette étude a montré que les propriétés du caoutchouc butyle ne sont pas recouvrées après un cycle de gonflement dans les cinq solvants utilisés. Il a été remarqué que ces changements irréversibles dépendent plus de la perte de masse après dégonflement total que du taux de gonflement atteint à l'équilibre. Cela indique que le processus de gonflement ne peut pas être décrit seulement en termes de taux de gonflement.

L'accroissement de la rigidité des échantillons ayant subi un cycle de gonflement a été attribué à une augmentation de la viscosité du matériau due à l'extraction de plastifiants. De même, ce gain en viscosité du butyle est sans doute à l'origine de l'accroissement de l'allongement résiduel des éprouvettes de traction après une déformation. En effet, à cause de la perte de mobilité due à l'augmentation de la viscosité du réseau polymère, les chaînes qui composent ce dernier, voient leur capacité de retourner à leurs conformations originelles après déchargement se réduire, les laissant partiellement en extension.

Les tests de gonflement à long terme, c'est-à-dire à temps de gonflement beaucoup plus long que le temps nécessaire pour atteindre le taux de gonflement maximal, ont montré que les effets du gonflement par un solvant sur les propriétés du caoutchouc butyle, dépendaient du temps passé en immersion dans le solvant. Ce temps d'immersion influence aussi bien le taux de matière extraite que le comportement mécanique du caoutchouc après dégonflement. D'autre part, cette étude démontre aussi que le fait d'avoir obtenu un taux de gonflement constant et permanent ne signifie pas pour autant que l'équilibre thermodynamique ait été atteint. En effet, le taux de dégradation ainsi que ses effets sur les propriétés mécaniques du matériau peuvent continuer à évoluer longtemps après que le taux de gonflement à l'équilibre ait été atteint.

Le gonflement par un solvant et ses effets sur les propriétés du butyle sont donc des phénomènes complexes dont la compréhension semble nécessiter une approche beaucoup plus approfondie que celles qui se basent uniquement sur les concepts de solubilité.

CHAPITRE 6

EFFET DE LA FRÉQUENCE DES CYCLES DE GONFLEMENT SUR LES PROPRIÉTÉS DU CAOUTCHOUC BUTYLE

6.1 Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons montré que suite à un cycle de gonflement /dégonflement, les propriétés mécaniques du butyle varient de façon irréversible à cause notamment de la dégradation physique de ce dernier qui incluse la perte de plastifiants. Cependant, les résultats obtenus montrent qu'il n'y a aucune relation entre les changements observés et le taux de gonflement obtenu à l'équilibre pour chacun des solvants. Ceci indique que ces variations ne sont pas dues à l'état de gonflement en lui-même mais plutôt à l'ensemble des phénomènes qui ont conduit à cet état de gonflement et de la façon dont ils se résorbent lors du dégonflement.

Si les changements de propriétés se produisent lors du processus de gonflement et de dégonflement, alors la multiplication des cycles de gonflement ainsi que leur fréquence pourraient avoir une influence sur les propriétés du matériau. Cette question revêt un intérêt capital pour les équipements de protection et particulièrement pour les gants de protection à haute performance, comme les gants en caoutchouc butyle, qui sont souvent exposés à répétition aux solvants chimiques de toutes sortes.

En effet la fréquence d'exposition à des solvants peut réduire de façon considérable la durée de vie de ce type d'équipements. En 1987 l'armée américaine a mené un programme de recherche afin d'évaluer la résistance de certaines combinaisons de protection en polymères utilisées contre les risques chimiques (Man. 1987). Ce dernier a montré qu'en augmentant la fréquence de mise en contact (fréquence d'éclaboussement) entre le matériau et les solvants, on réduit de façon considérable le temps de claquage des matériaux, c'est-à-dire, le temps mis par le solvant pour traverser la combinaison de protection et de rentrer éventuellement en contact avec la peau de l'utilisateur.

Cette section a donc pour objectif d'étudier l'influence de la fréquence des cycles de gonflement/dégonflement sur les propriétés résiduelles du caoutchouc butyle.

6.2 Protocole expérimental

Afin de pouvoir étudier l'effet de la fréquence des cycles de gonflement par un solvant sur les propriétés du caoutchouc butyle, des échantillons ont été découpés dans des gants en butyle de model Best 878 de 0.75mm d'épaisseur. Ces échantillons ont été soumis à plusieurs cycles de gonflement/dégonflement. Cependant afin d'éviter toute interférence entre nombre de cycles de gonflement et temps total de gonflement, ce dernier a été fixé et gardé constant pour l'ensemble des traitements.

La figure 6.1 illustre la procédure expérimentale développée pour étudier l'effet de la fréquence des cycles de gonflement. La durée totale de gonflement est fixée à deux heures.

Cette durée de deux heures d'immersion est donc répartie en un ou plusieurs cycles de gonflement de durées identiques, soit : un cycle de deux heures, deux cycles d'une heure, quatre cycles de 30 minutes et six cycles de 20 minutes. Après chaque période de gonflement, les échantillons sont séchés pendant 24 heures sous hotte aspirante à température ambiante. Le traitement terminé les échantillons sont laissés en séchage pendant toute une semaine sous hotte avant de commencer les mesures. L'ensemble des traitements est récapitulé dans le schéma de la figure 6.1.

Une fois les échantillons totalement secs, l'effet des quatre traitements sur le caoutchouc butyle a été étudié par le biais de mesure de la masse du matériau, de sa densité, de son enthalpie de dégradation, et de son comportement mécanique en traction uniaxiale. Chacune des mesures a impliqué la production de cinq répliques par condition.

Ces expériences ont été menées avec quatre solvants différents:

- un alcène : l'hexène;

- un alcane : l'hexane;
- un solvant chloré : le trichloroéthylène;
- un solvant aromatique : l'o-xylène.

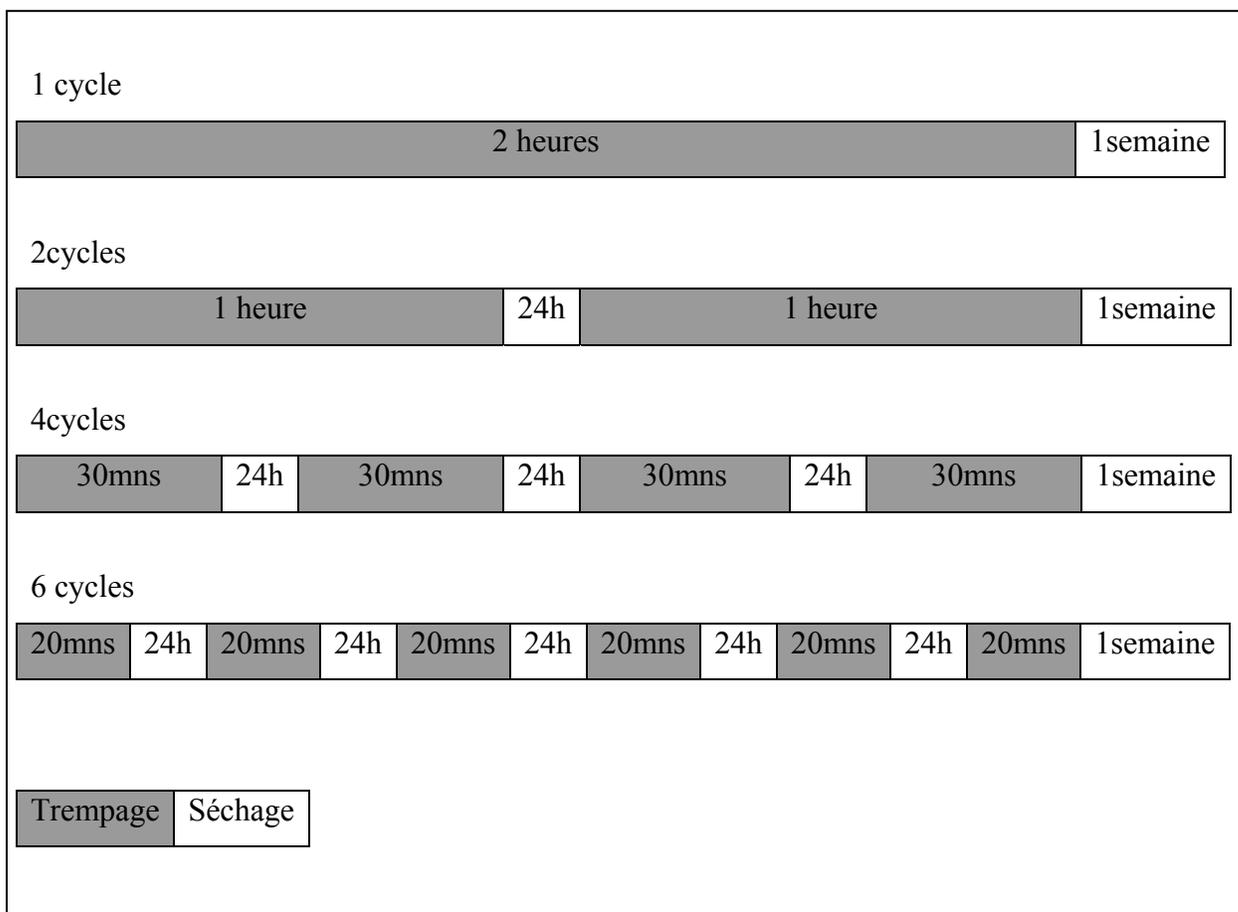


Figure 6.1 Schéma illustrant le déroulement des quatre différents traitements appliqués au polymère pour chacun des solvants sélectionnés.

Ces solvants ont été choisis pour leur facilité à pénétrer et à gonfler le caoutchouc butyle. Comme le montre la figure 6.2, après deux heures d'immersion, ces solvants ont tous permis d'atteindre un taux de gonflement maximal pour le butyle.

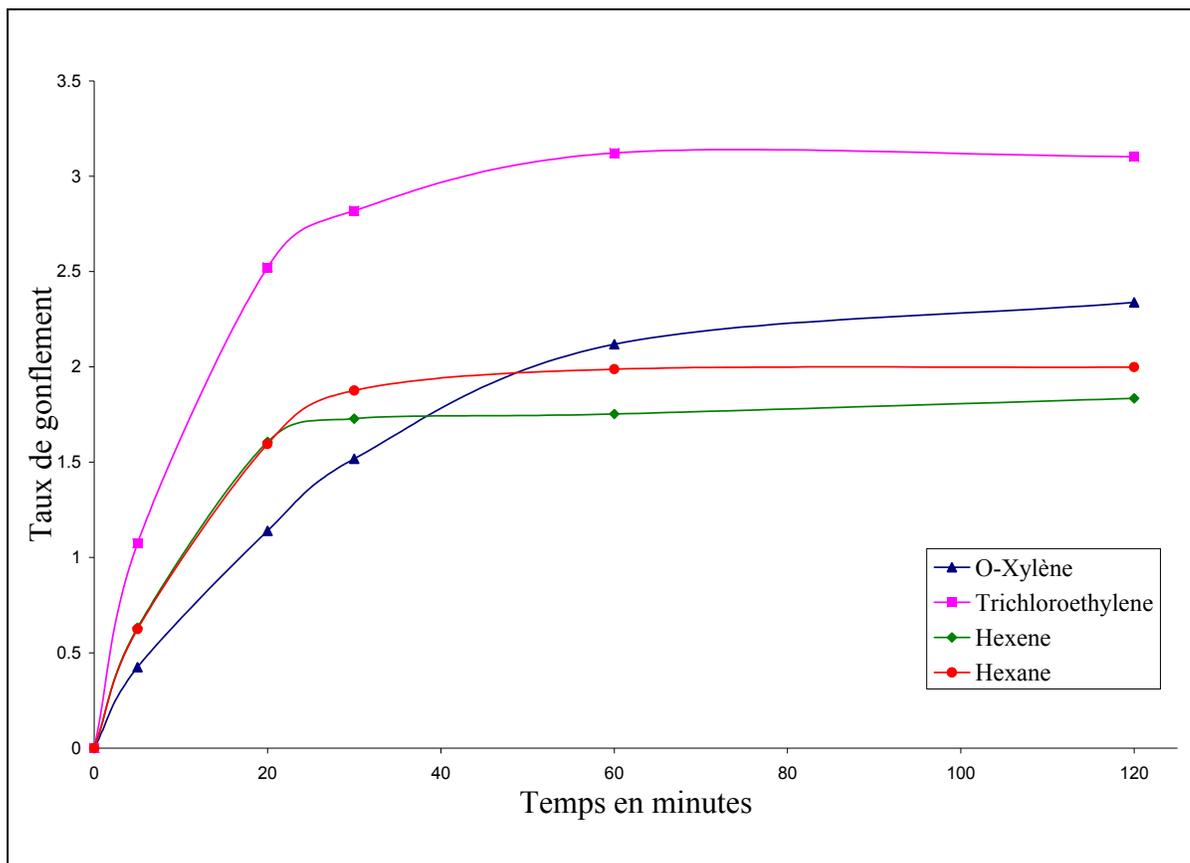


Figure 6.2 Évolution en fonction du temps du taux de gonflement du caoutchouc butyle dans les quatre solvants sélectionnés.

6.3 Effet des cycles de gonflement sur les propriétés physiques du caoutchouc butyle

Nous avons débuté cette nouvelle étude de la même façon que celle présentée dans le chapitre précédent, c'est à dire en analysant tout d'abord l'effet des différents traitements sur le taux de perte de masse des échantillons traités. Puis nous avons mesuré les conséquences de ce dernier sur la densité du matériau.

6.3.1 Effet sur la masse des échantillons

Deux types de forme d'échantillons ont été utilisés lors de ces travaux. Il s'agit d'une part d'éprouvettes de traction de forme normalisée ASTM (D-412) pour les tests mécaniques et d'autre part d'échantillons de forme carrée de deux centimètres de côté qui facilitent les mesures de densité. Ces derniers seront également utilisés pour effectuer les tests thermiques.

Les figures 6.3 à 6.6 montrent la variation du taux de perte de masse en fonction du nombre de cycles de gonflement/dégonflement pour chacun des quatre solvants sélectionnés.

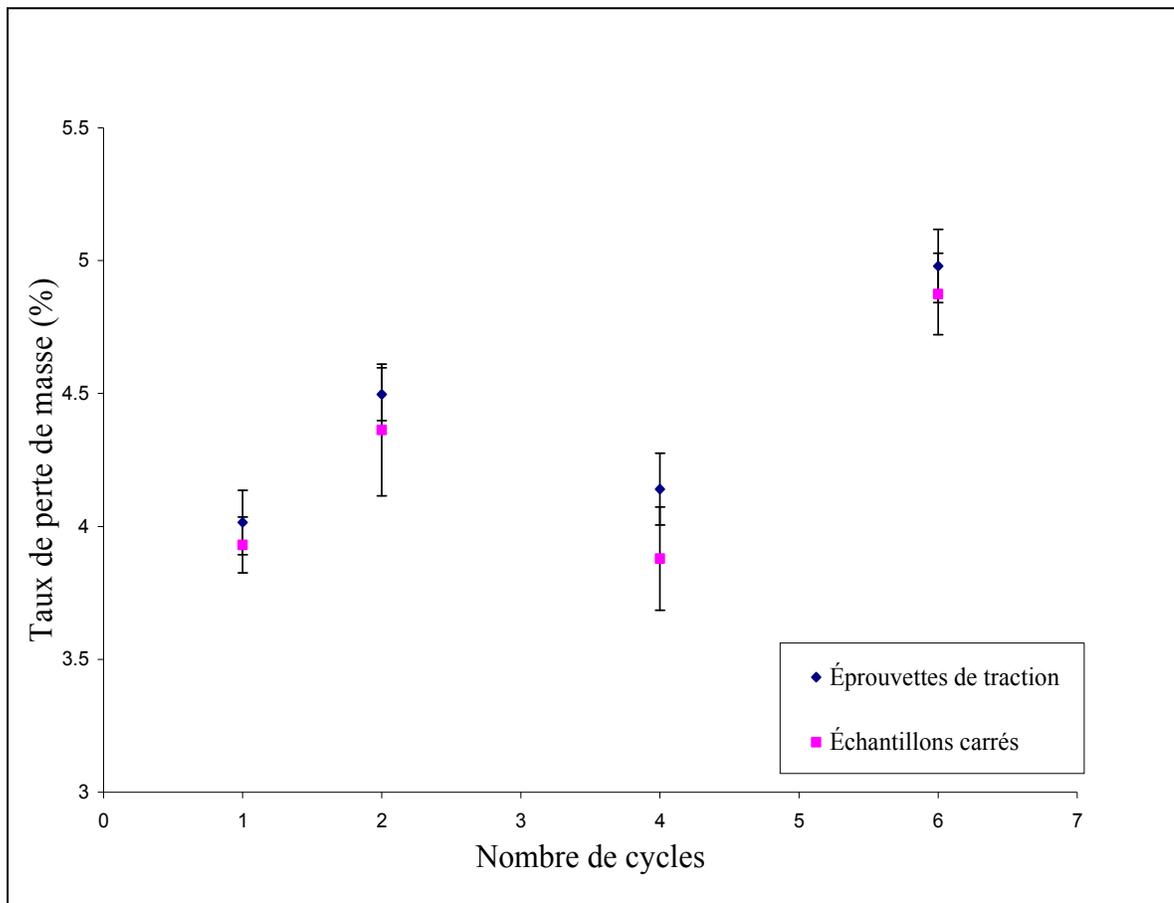


Figure 6.3 Variation du taux de perte de masse après les traitements dans l'hexane pour les échantillons de forme carrée et les éprouvettes de traction en fonction du nombre de cycles de gonflement/dégonflement.

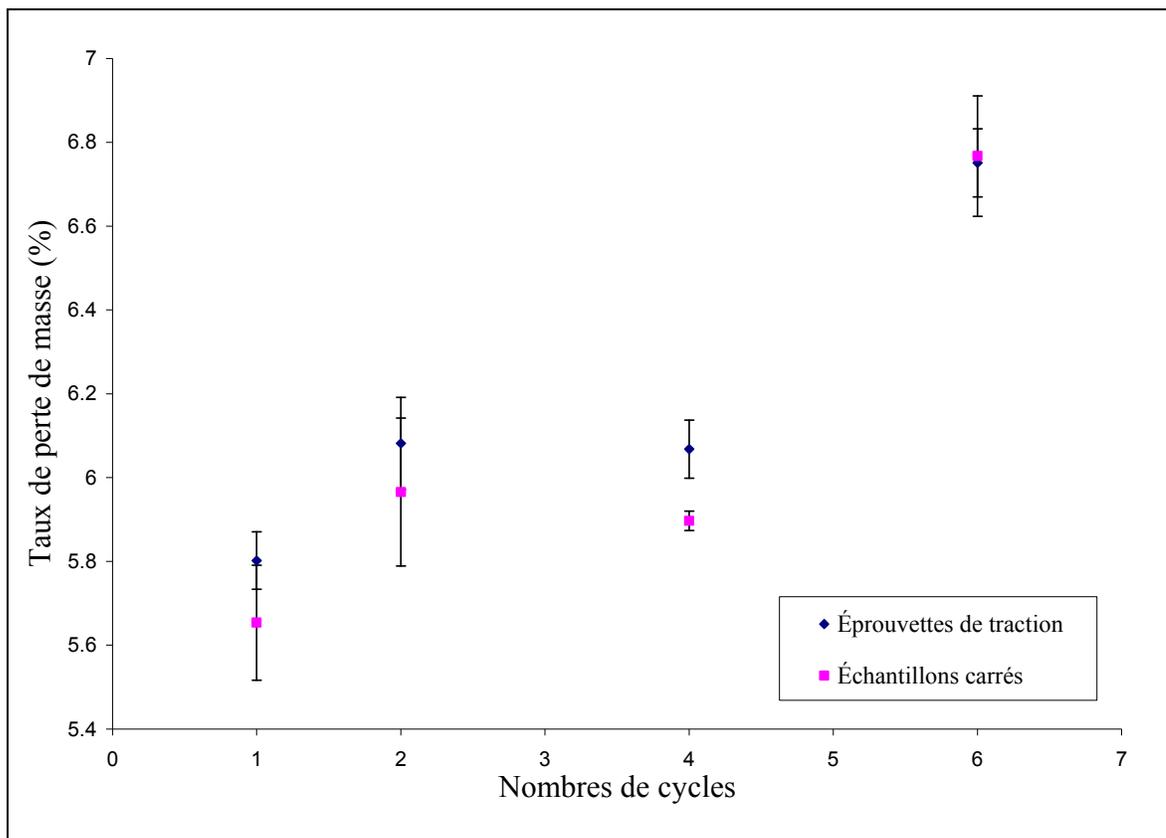


Figure 6.4 Variation du taux de perte de masse après les traitements dans l'hexène pour les échantillons de forme carrée et les éprouvettes de traction en fonction du nombre de cycles de gonflement/dégonflement.

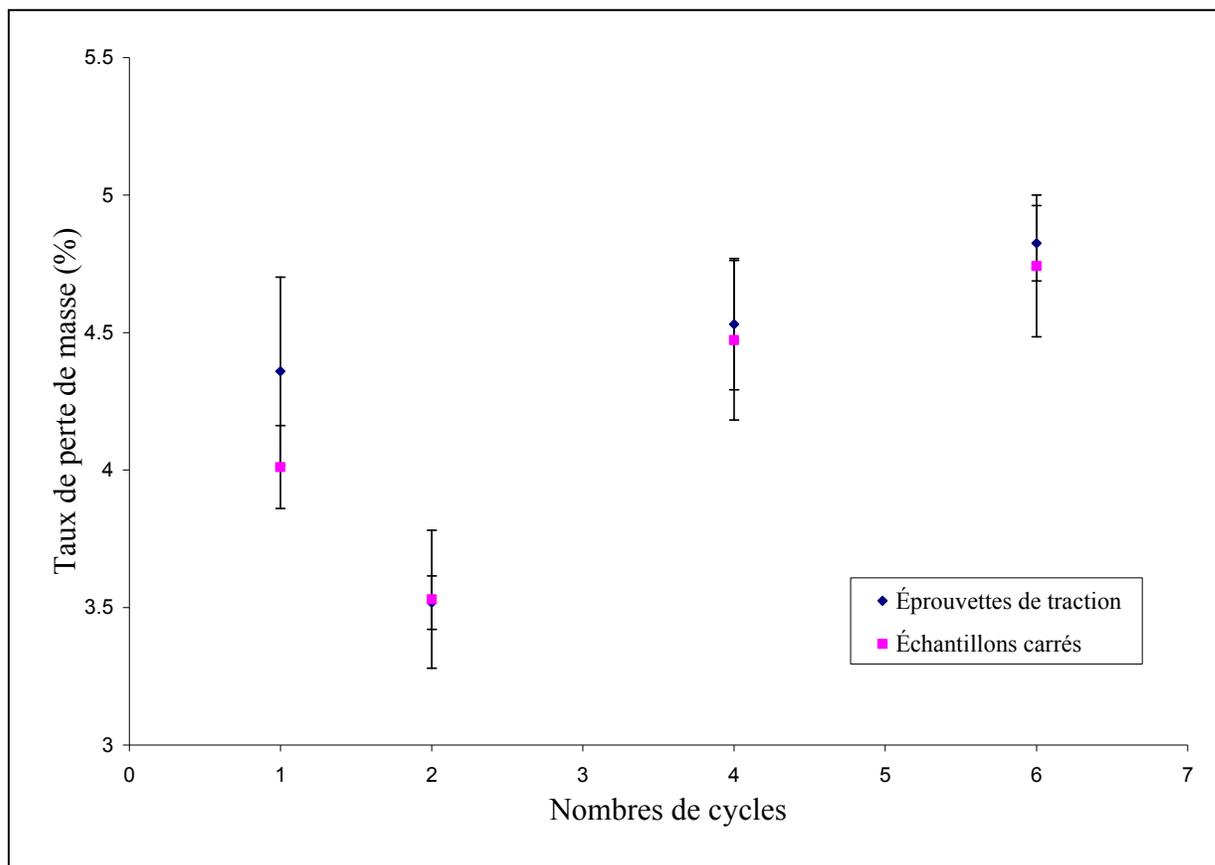


Figure 6.5 Variation du taux de perte de masse après les traitements dans le trichloroéthylène pour les échantillons de forme carrée et les éprouvettes de traction en fonction du nombre de cycles de gonflement/dégonflement.

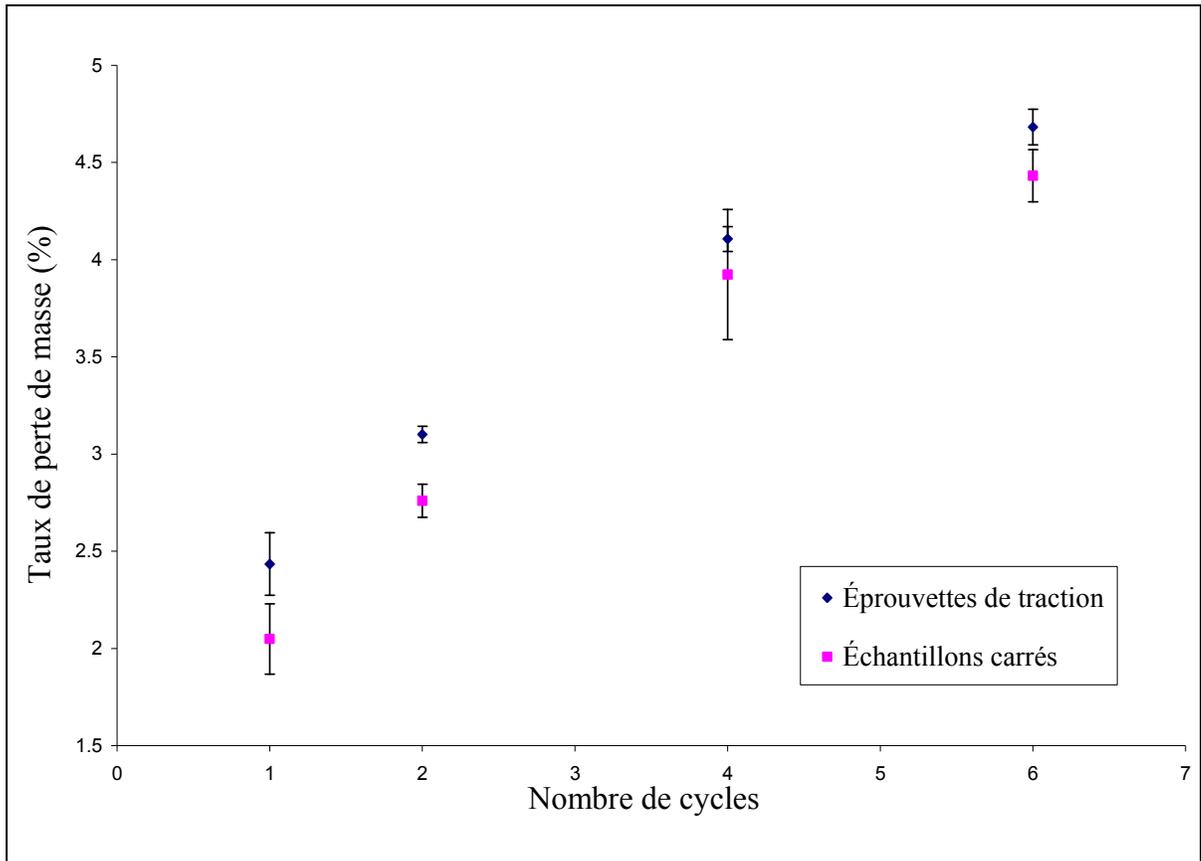


Figure 6.6 Variation du taux de perte de masse après les traitements dans le O-Xylène pour les échantillons de forme carrée et les éprouvettes de traction en fonction du nombre de cycles de gonflement/dégonflement.

Ces résultats montrent d'une part que le nombre de cycles de gonflement influence de façon importante le taux de perte de masse après traitement. Bien que la tendance ne soit pas toujours monotone, on voit que de façon générale le taux de perte de masse augmente globalement avec le nombre de cycles de gonflement. Ceci confirme le fait que la dégradation du matériau est due en grande partie au processus de gonflement. La répétition de ce processus amplifie le taux de dégradation du matériau.

D'autre part, bien que les écarts soient faibles, il semble que le taux de perte de masse diffère selon la forme des échantillons. En effet on remarque assez clairement que le taux de perte de masse est généralement plus élevé pour les éprouvettes de traction (en forme d'altère) que pour les échantillons de forme carrée. Or l'éprouvette de traction, grâce à sa faible section,

possède un rapport surface sur volume plus grand que les échantillons de forme carrée. Ceci semble indiquer que le flux de solvant lors de sa diffusion dans l'élastomère, lequel est contrôlé entre autres par le rapport surface sur volume de l'échantillon, affecte la quantité de matière extraite lors des différents traitements. En effet plus le rapport surface sur volume est élevée et plus le flux sera important.

6.3.2 Effet sur la densité des échantillons et discussions sur la nature des produits extraits lors des traitements

En utilisant un vernier et un pied à coulisse de précision, nous avons mesuré la variation des dimensions des échantillons de forme carrée après traitement. Cela nous a permis d'étudier l'impact de ces différents traitements sur la densité du caoutchouc butyle.

Les figures 6.7 et 6.8, montrent la variation de la densité du matériau respectivement en fonction du nombre de cycles de gonflement et en fonction du taux de perte de masse mesuré après chacun des traitements.

Comme le montre la figure 6.7, la fréquence de cycles de gonflement affecte la densité du matériau après traitement. Cependant, la variation de la densité du caoutchouc après traitement en fonction du nombre de cycles de gonflement ne semble pas monotone.

D'autre part, en observant la figure 6.8, on remarque que la variation de la densité semble être indépendante de la perte de masse. La densité étant le rapport de la masse de l'échantillon sur son volume, cela signifie que masse et volume ne varient pas de façon proportionnelle. Ce phénomène pourrait être attribué au fait que la densité du produit extrait varie en fonction du nombre de cycles de gonflement, c'est à dire que la nature ou du moins la composition des matières extraites lors des traitements change en fonction du nombre de cycles de gonflement.

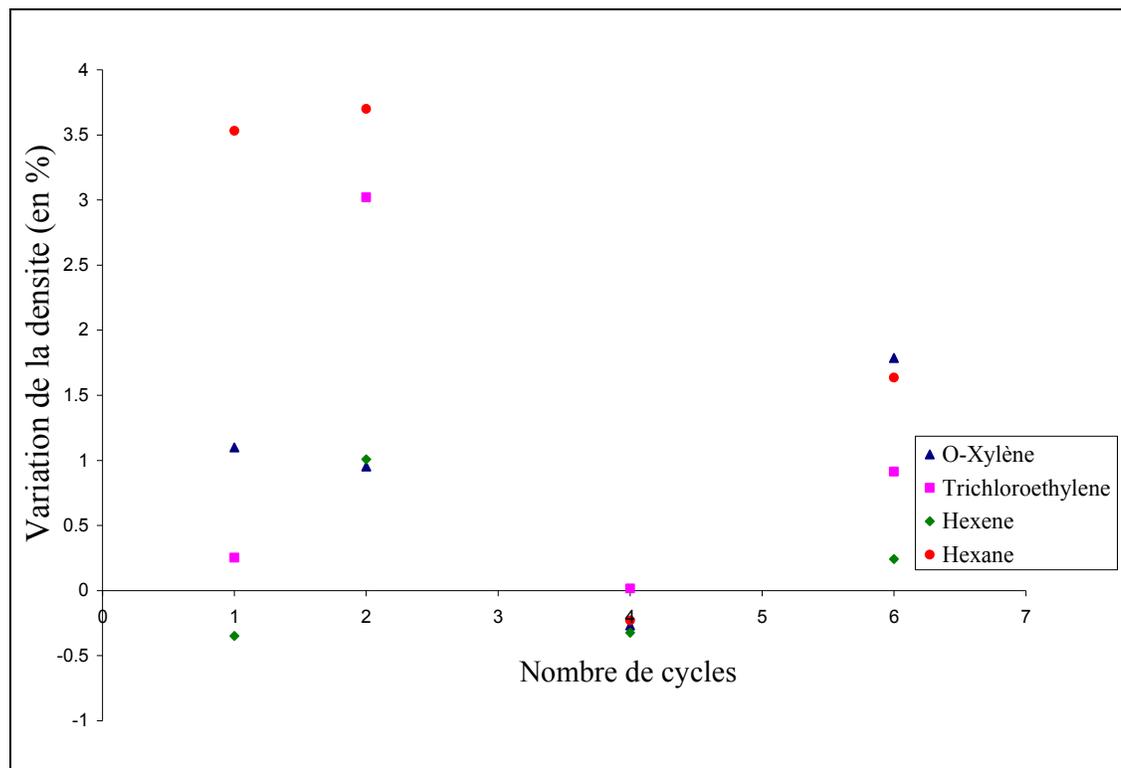


Figure 6.7 Variation de la densité du caoutchouc butyle en fonction du nombre de cycles de gonflement effectués dans les quatre solvants utilisés.

Afin de vérifier cette hypothèse nous avons effectué des analyses thermogravimétriques sur les différents échantillons avant et après traitement. Ces dernières ont permis entre autres, de déterminer la quantité de plastifiants présents dans chaque échantillon.

La figure 6.9 montre un exemple de spectre TGA/DTA obtenu pour un échantillon de butyle sous atmosphère d'azote :

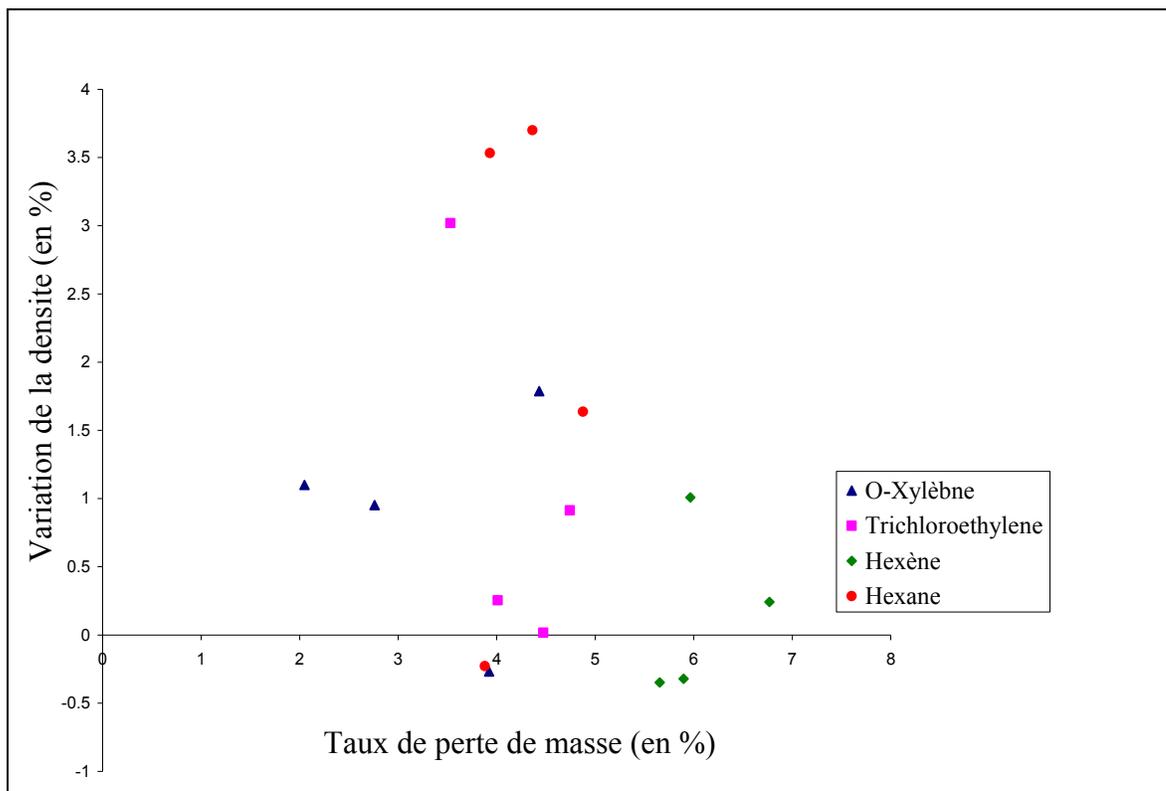


Figure 6.8 Variation de la densité du caoutchouc butyle en fonction du taux de perte de masse enregistré après traitements dans les différents solvants.

En effet comme le montre la figure 6.9 sous atmosphère d'azote le butyle pyrolyse entre 300°C et 450°C. Cependant, on constate une perte de masse entre 120 et 300 °C. Cette dernière est attribuable à la vaporisation des plastifiants. À l'aide de ces données nous avons pu calculer le taux de plastifiants présents dans chaque échantillon, puis le taux de plastifiants extraits après chaque traitement. Ces résultats sont présentés dans la figure 6.10. En utilisant ces valeurs nous avons calculé la teneur en plastifiant du résidu extrait après chacun des différents traitements. Afin de calculer le taux de plastifiant extrait lors de chacun des traitements nous avons utilisés la formule suivante:

$$P_{EXT} = P_{TOT} - (P_{REST} * M_{AS})$$

avec

P_{EXT} : Pourcentage massique de plastifiant extrait lors d'un traitement

P_{TOT} : Pourcentage massique de plastifiant dans l'échantillon non gonflé

P_{REST} : Pourcentage massique de plastifiant dans l'échantillon après traitement

M_{AS} : Masse de l'échantillon après traitement.

Les résultats sont présentés dans le tableau 6.1.

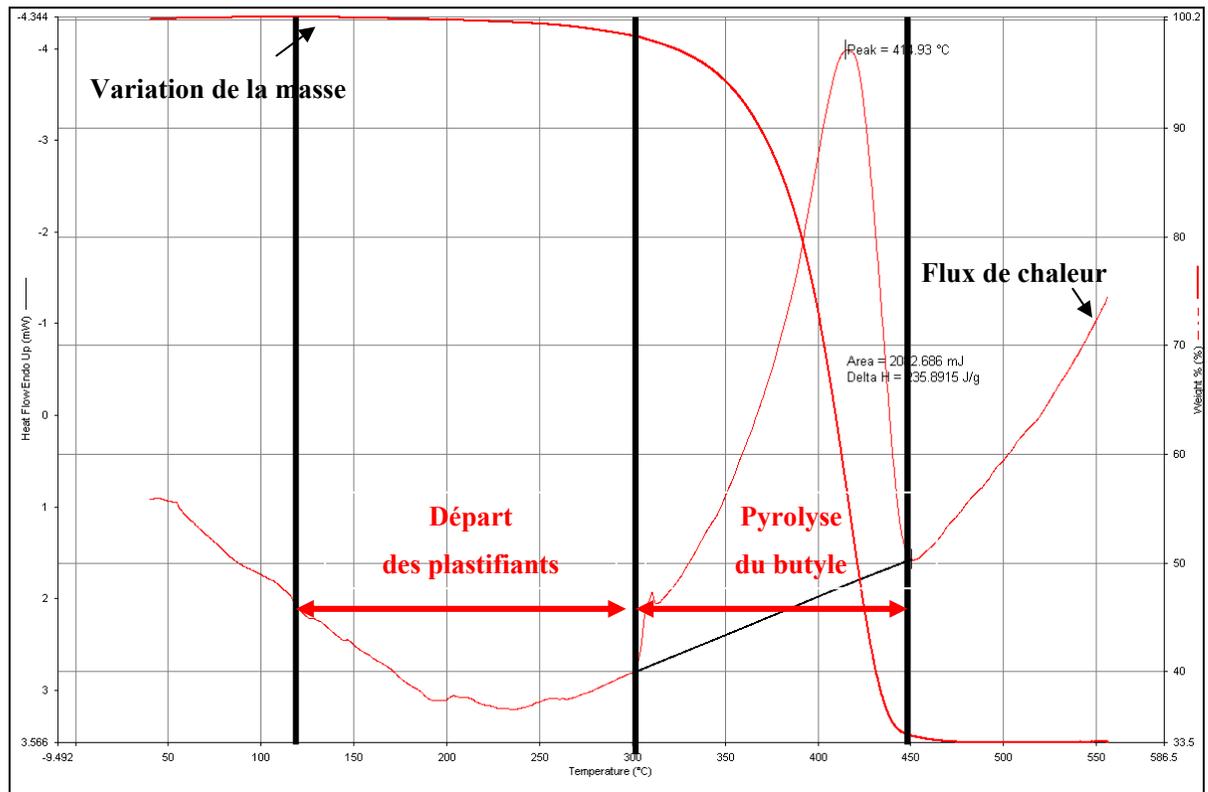
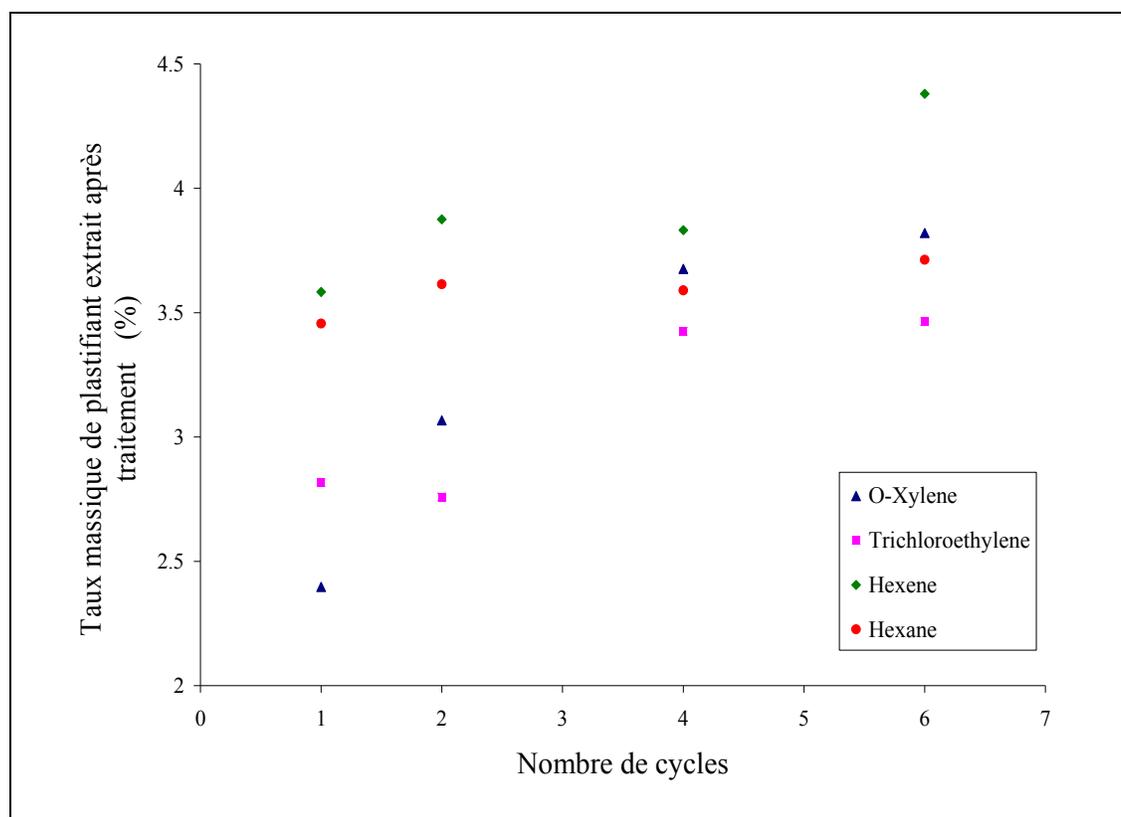


Figure 6.9 Variation de la masse et du flux de chaleur du flux de chaleur du caoutchouc butyle en fonction de la température, obtenue lors d'une analyse thermogravimétrique.

Tableau 6.1 Teneur en plastifiants (P_{EXT}) des résidus extraits après chacun des traitements

| Solvants | 1 cycle (%) | 2 cycles (%) | 4 cycles (%) | 6 cycles (%) |
|------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Hexène | 63.4 | 64.5 | 65 | 65.6 |
| Trichloréthylène | 70.3 | 78.2 | 76.5 | 73 |
| O-Xylène | 100 | 100 | 94.4 | 86.2 |
| hexane | 88 | 82.6 | 92.5 | 76.2 |

**Figure 6.10 Taux massique de plastifiant extrait à l'issu de chaque traitement.**

Ces résultats confirment que la composition des substances extraites varie en fonction de la nature du solvant et du nombre de cycles appliqués lors du traitement.

En effet, même si une grande partie de la perte de masse est attribuable au départ de plastifiants, d'autres composés sont également extraits du réseau. Comme cela a été montré

lors du chapitre précédent, ceux-ci sont en fait des fragments issus de la dégradation du réseau. La densité de ces divers composés n'étant pas la même, la densité des résidus extraits et donc celle du caoutchouc traité, ne varient pas de façon monotone en fonction de la masse.

6.4 Effet des cycles de gonflement/dégonflement sur les propriétés thermiques du caoutchouc butyle.

Les tests de dégradation thermique qui ont été effectués sur les échantillons, ont permis d'étudier la variation de l'enthalpie de dégradation du caoutchouc butyle avant et après chacun des traitements réalisés.

La figure 6.11 présente l'ensemble des résultats obtenus par les différents solvants en fonction du nombre de cycles. On remarque que l'enthalpie de dégradation du matériau est plus élevée après les différents traitements par rapport à l'échantillon non traité. Ceci signifie que l'énergie de cohésion augmente après traitement. Ce phénomène peut être attribué à l'extraction des résidus organiques du réseau (plastifiants, résidus de polymérisation). Cette purification accroît la densité des points de cohésion du système et donc l'énergie de cohésion.

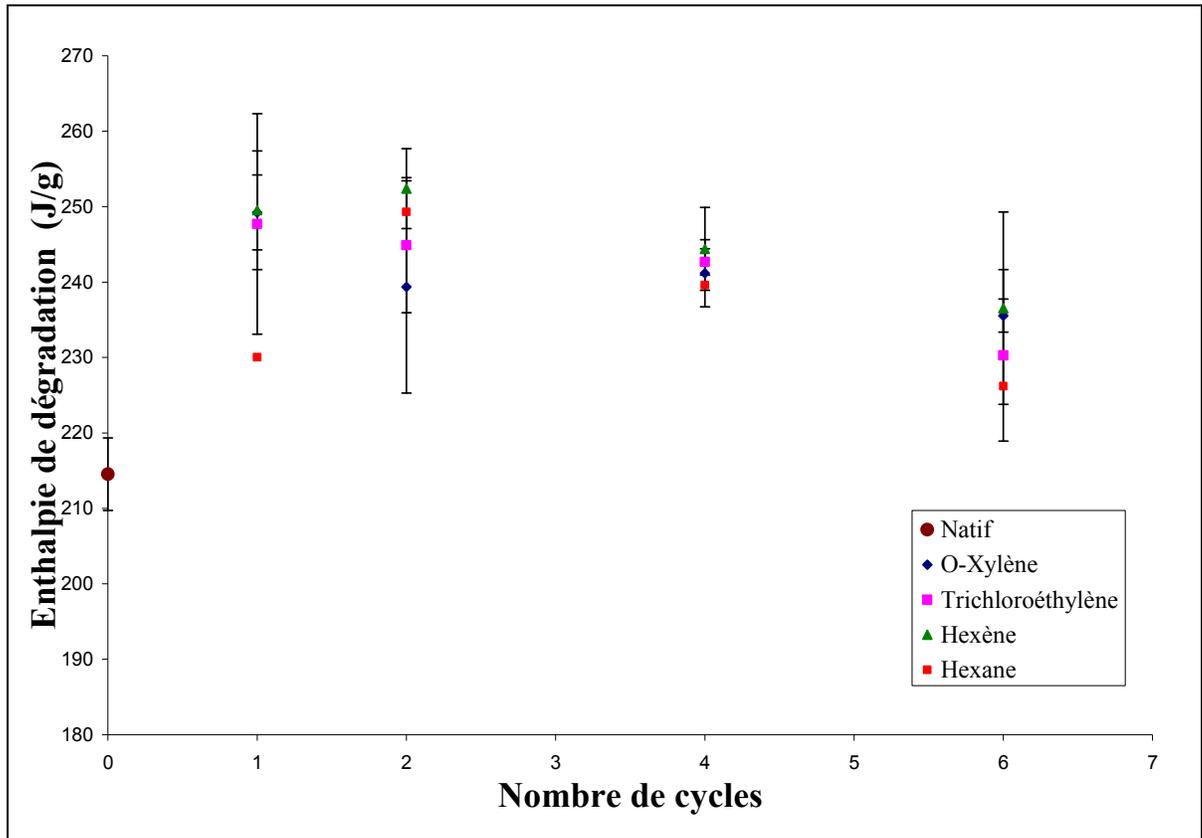


Figure 6.11 Variation de l'enthalpie de dégradation des échantillons de butyle en fonction des différents traitements.

Cependant si on considère uniquement les échantillons traités dans les solvants (figures 6.12 à 6.15), il semble que l'enthalpie de dégradation du matériau diminue quand la fréquence de gonflement augmente. Cette tendance se vérifie pour l'ensemble des solvants étudiés. Ceci indique que l'énergie de cohésion du matériau diminue quand le nombre de cycles de trempage augmente et donc que le taux de dégradation du matériau augmente avec la fréquence de gonflement.

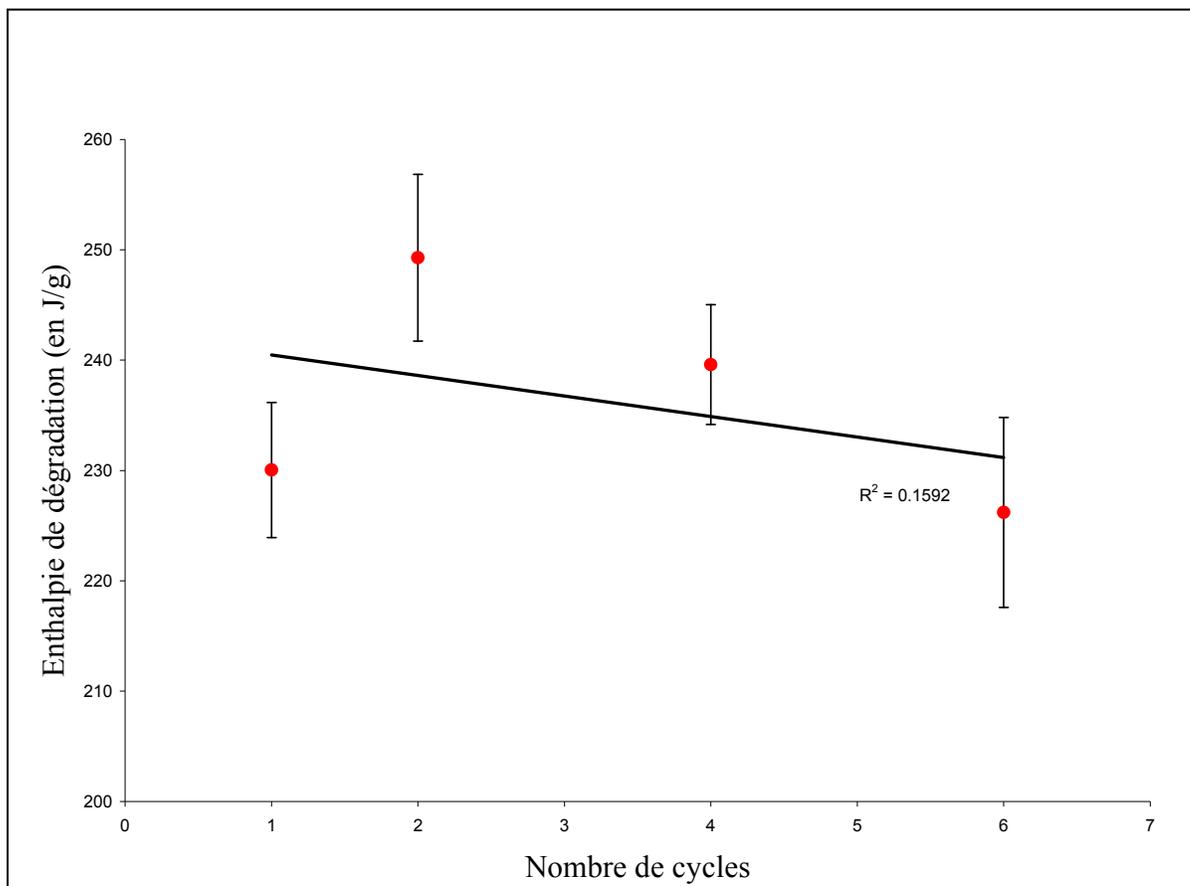


Figure 6.12 Variation de l'enthalpie de dégradation des échantillons de butyle en fonction des différents traitements dans l'hexane.

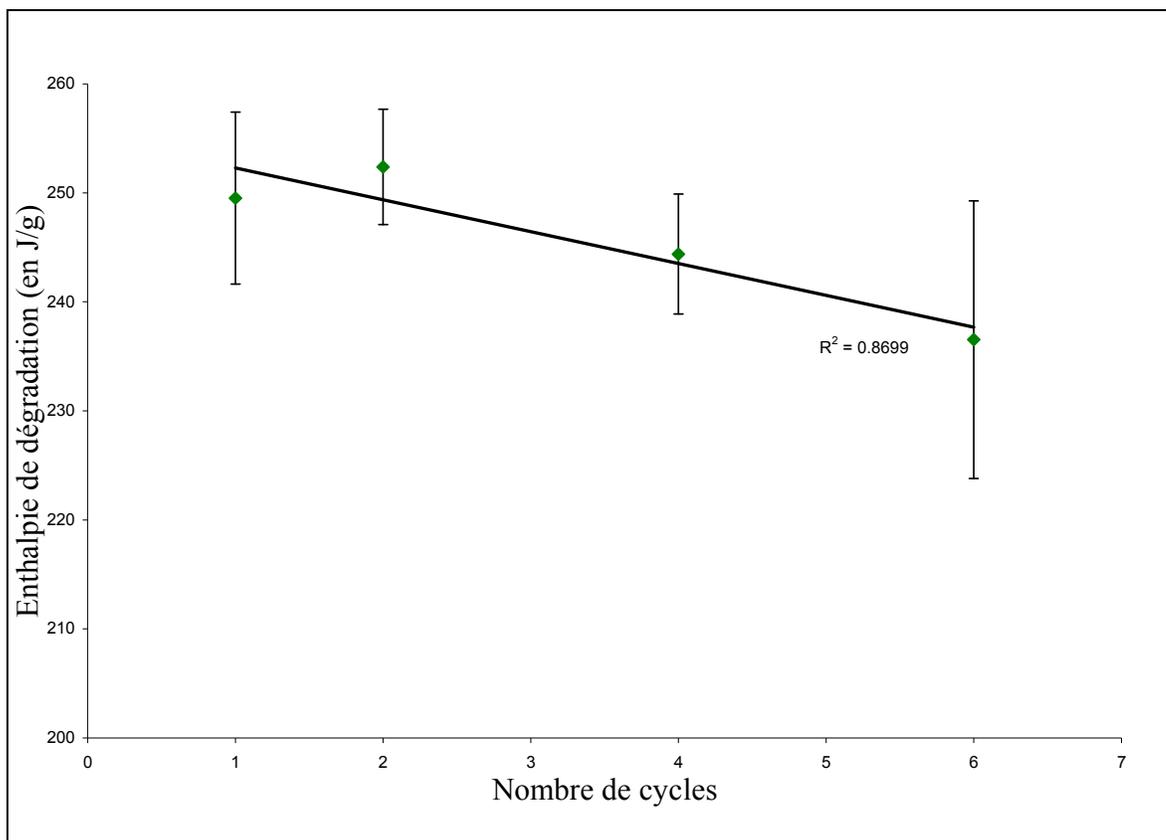


Figure 6.13 Variation de l'enthalpie de dégradation des échantillons de butyle en fonction des différents traitements dans l'hexène.

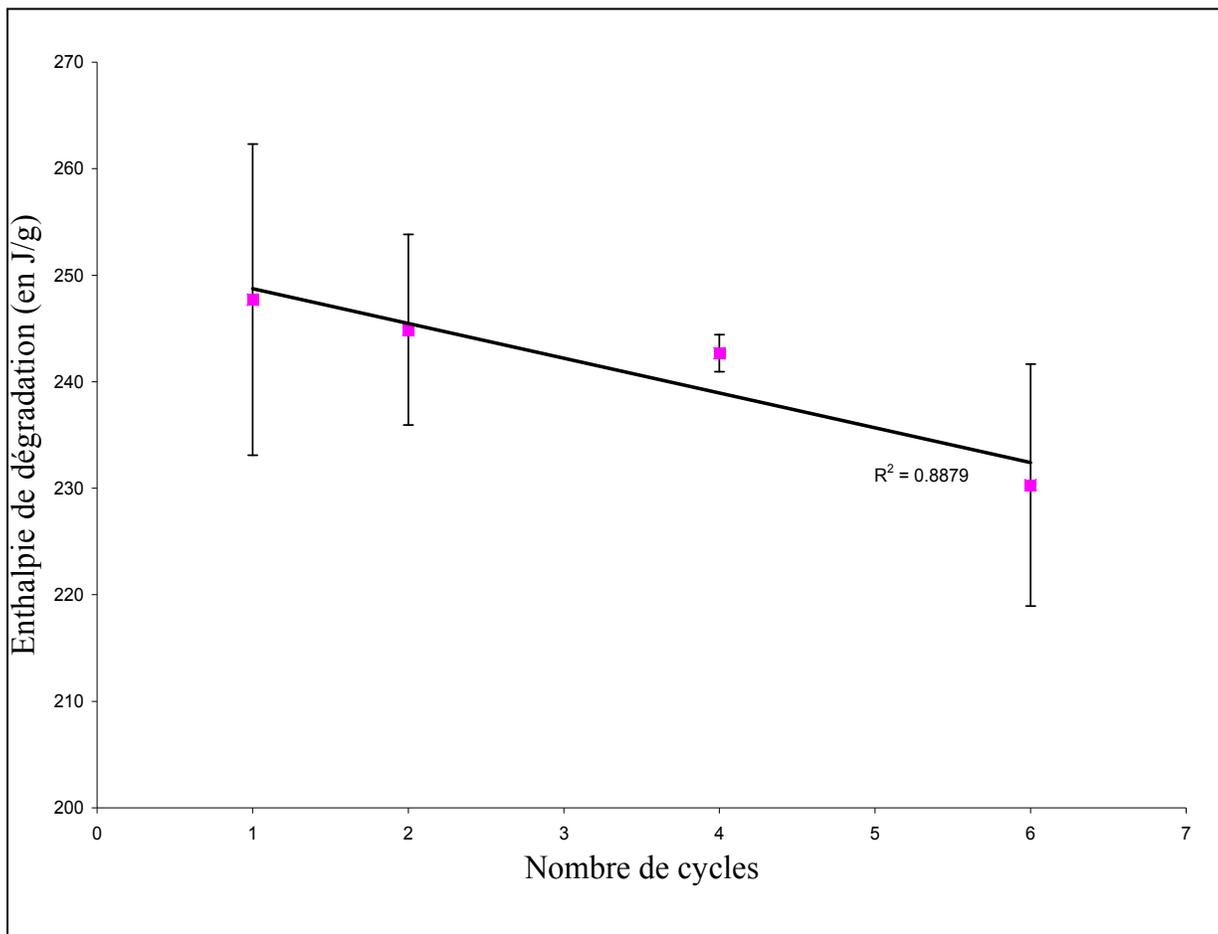


Figure 6.14 Variation de l'enthalpie de dégradation des échantillons de butyle en fonction des différents traitements dans le trichloroéthylène.

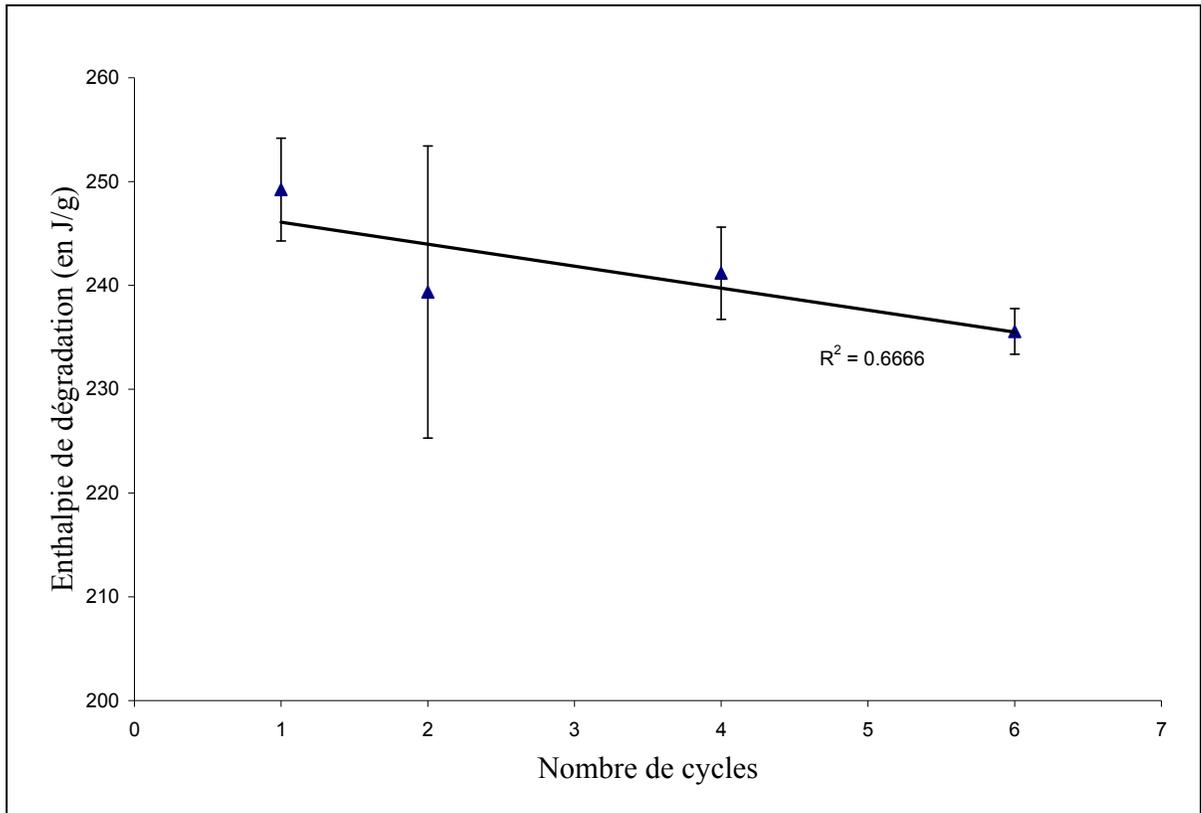


Figure 6.15 Variation de l'enthalpie de dégradation des échantillons de butyle en fonction des différents traitements dans le O-Xylène.

Afin de confirmer ces observations nous avons effectué des tests mécaniques pour voir s'il existe des corrélations entre les comportements thermiques et mécaniques du matériau avant et après traitements dans les divers solvants.

6.5 Effet des cycles de gonflement sur les propriétés mécaniques du caoutchouc butyle

6.5.1 Résultats des tests mécaniques

Des essais de traction unidirectionnels ont été menés sur les éprouvettes de traction. Ces tests ont été effectués avec la machine de traction Alliance R/F 200 présentée dans le chapitre 1. Ces derniers nous ont permis d'analyser l'évolution du comportement mécanique du

caoutchouc butyle avant et après traitements. Les figures 6.16 à 6.19 présentent les résultats qui ont été obtenus.

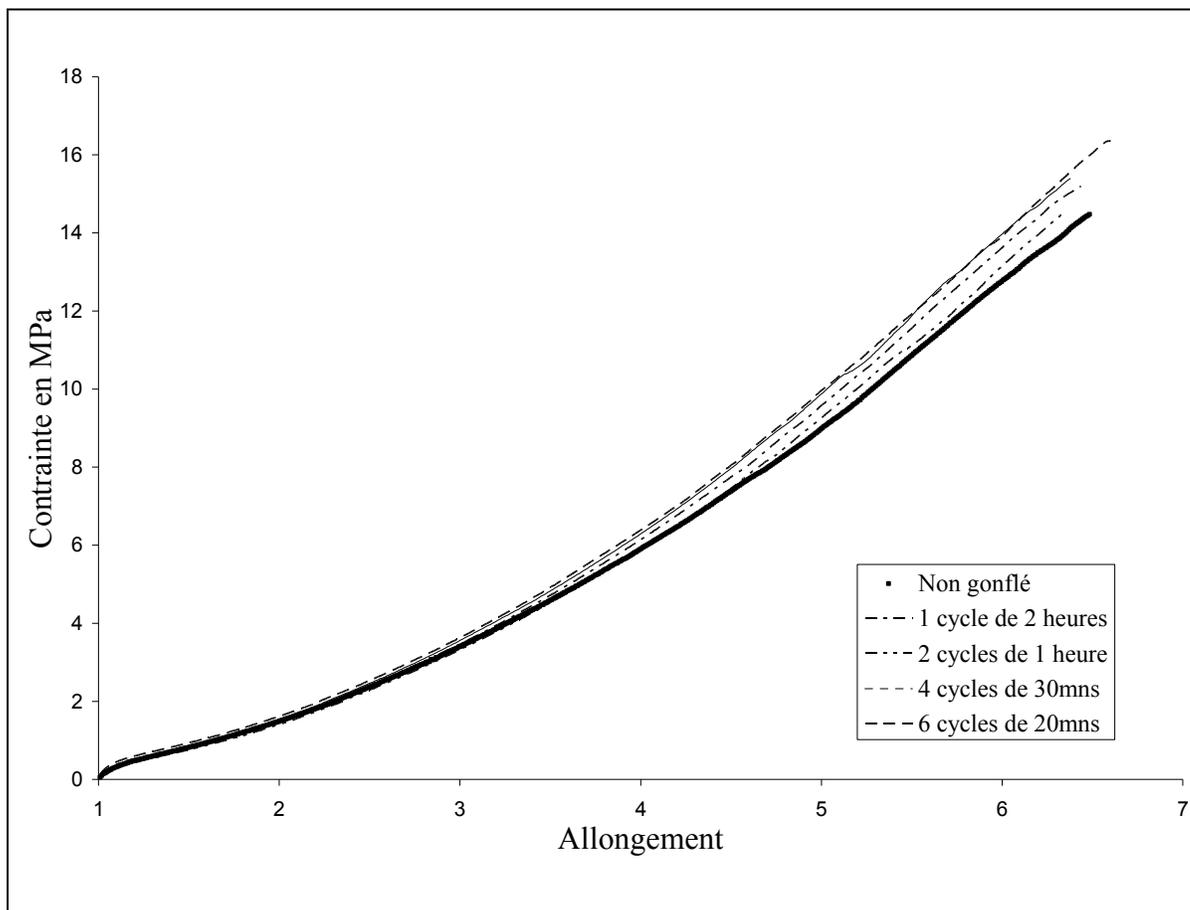


Figure 6.16 Évolution du comportement mécanique du caoutchouc butyle en fonction du nombre de cycles de gonflement dans le trichloroéthylène.

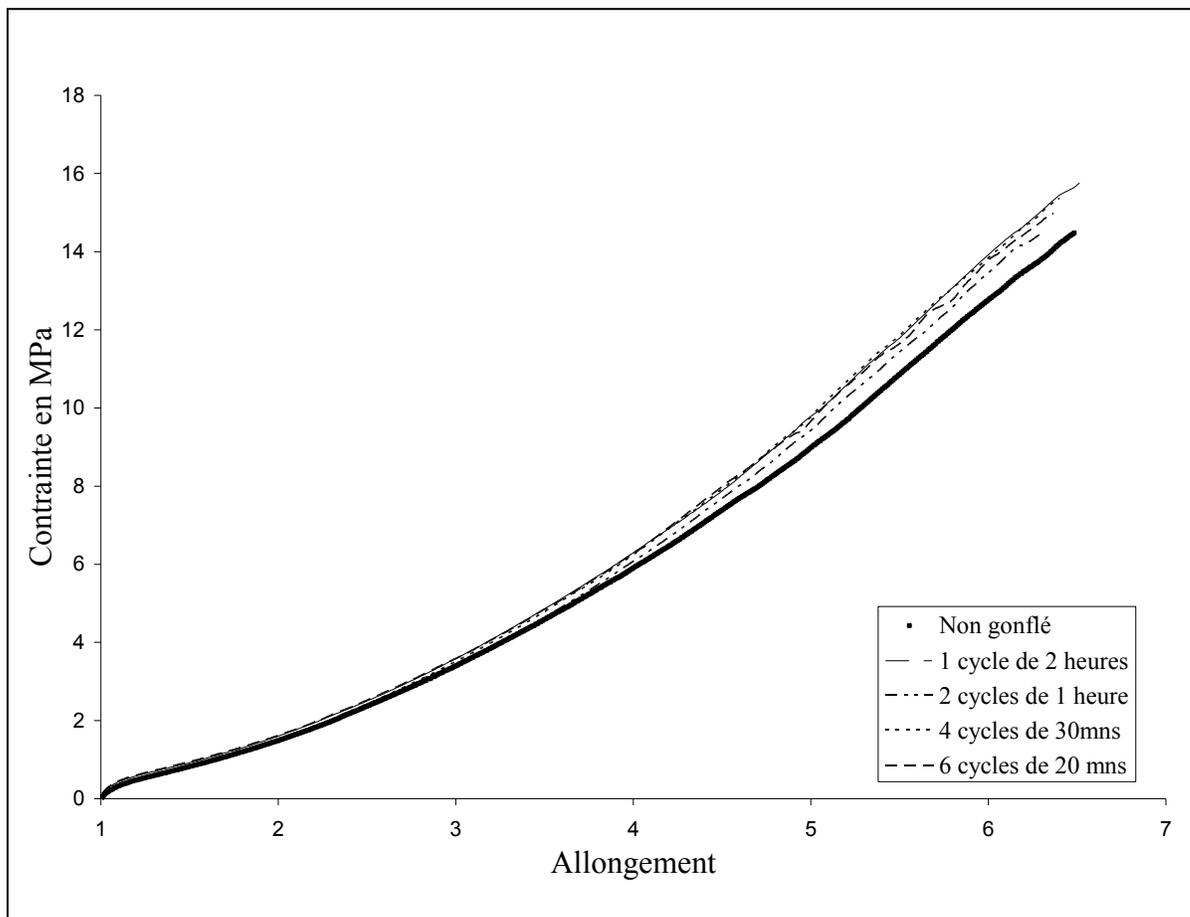


Figure 6.17 Évolution du comportement mécanique du caoutchouc butyle en fonction du nombre de cycles de gonflement dans l'hexène.

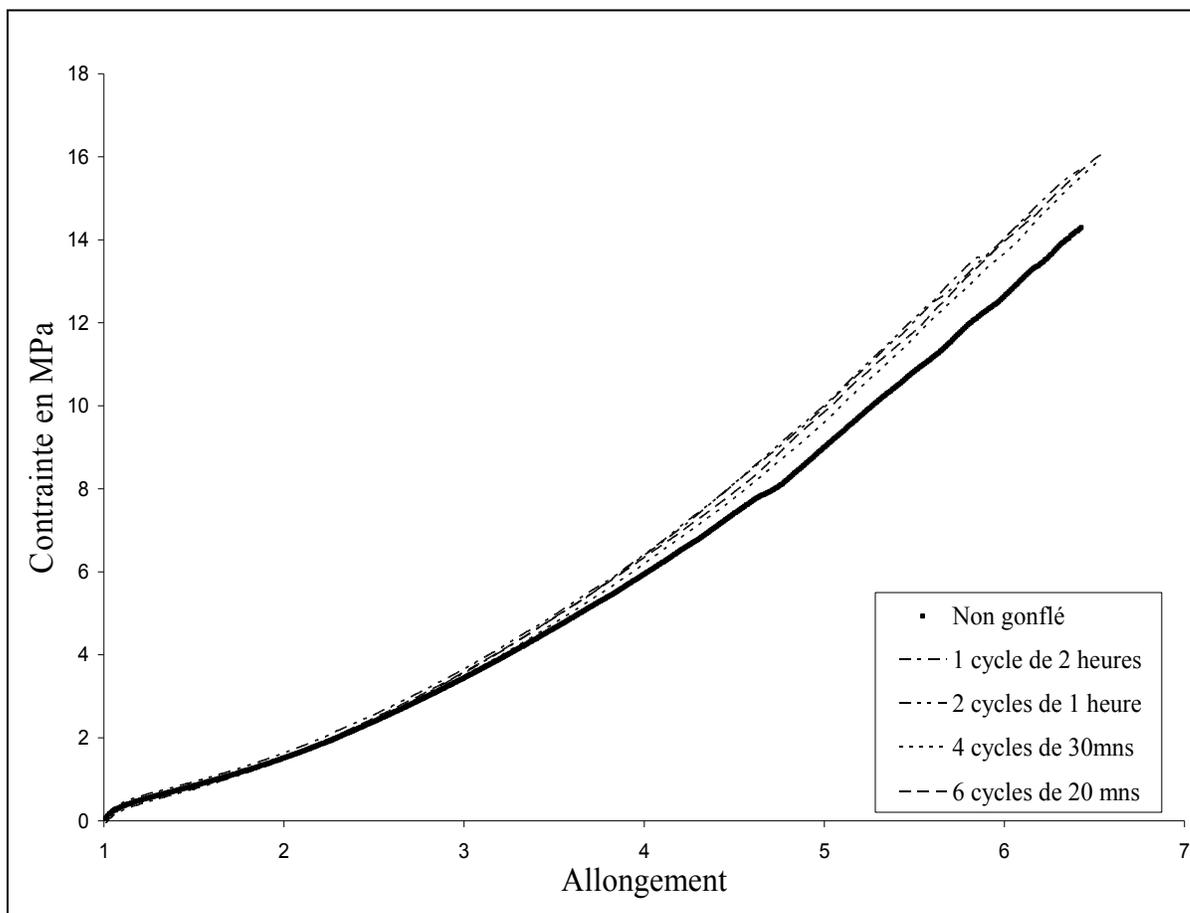


Figure 6.18 Évolution du comportement mécanique du caoutchouc butyle en fonction du nombre de cycles de gonflement dans l'hexane.

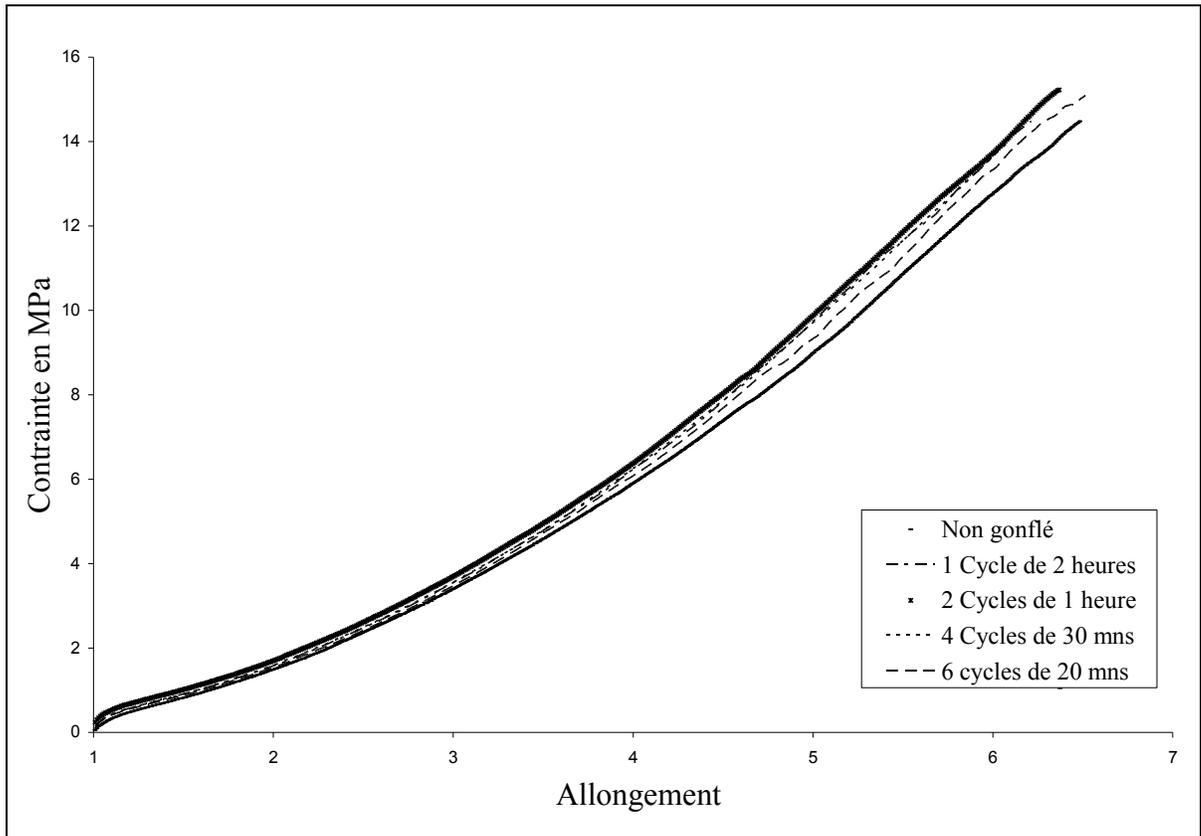


Figure 6.19 Évolution du comportement mécanique du caoutchouc butyle en fonction du nombre de cycles de gonflement dans l'O-Xylène.

6.5.2 Discussions

Les figures 6.16 à 6.19 montrent que les échantillons traités dans les solvants, sont légèrement plus rigides que les échantillons non traités. Ce comportement avait déjà été mis en évidence dans le chapitre 5. Cette rigidification augmente avec le taux d'allongement. Cependant il ne semble pas y avoir de relation directe entre l'ampleur de la rigidification observée et le nombre de cycles de gonflement. On voit clairement sur les figures 6.16 à 6.19 qu'il n'y a pas de différence significative entre le comportement mécanique des différents échantillons traités. D'ailleurs leurs courbes de contrainte-déformation sont quasiment confondues.

Un autre phénomène intéressant a été constaté après la rupture des échantillons de traction. En effet, tel que le montre la figure 6.20, pour les échantillons natifs, le faciès de rupture du caoutchouc butyle est de forme classique. En effet lors d'un essai de traction unidirectionnel, pour un élastomère, la fissure s'initie généralement à la surface de l'échantillon puis se propage dans la direction normale à la contrainte appliquée (sens transversal pour la photo). La figure 6.20 nous montre donc un faciès conforme à ce concept. On voit en effet une petite encoche (probablement le site d'initiation de la fissure) suivit d'un faciès unidirectionnel et rectiligne.

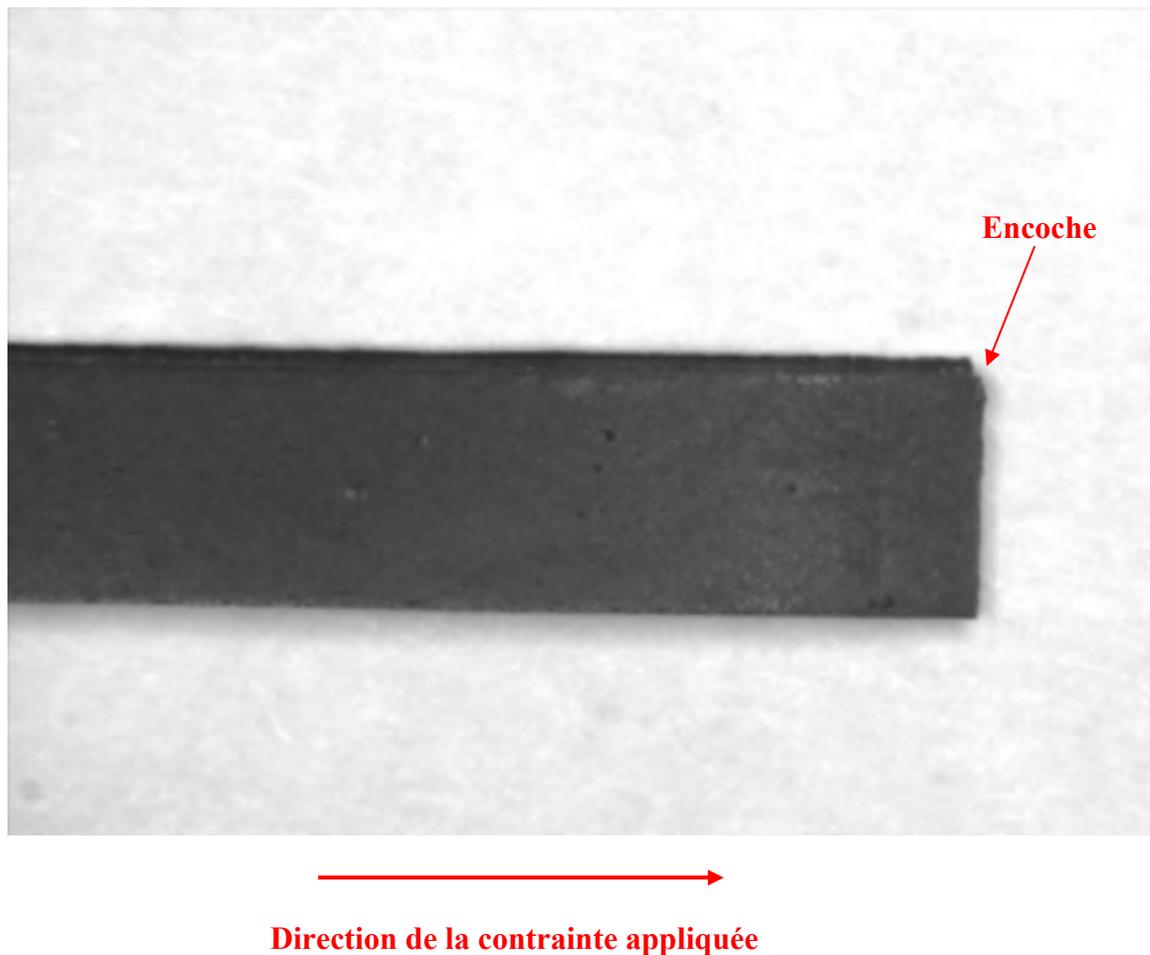


Figure 6.20 Faciès de rupture typique des échantillons natifs.

Par contre, dans le cas des échantillons traités, les faciès de ruptures, dont des exemples sont présentés dans les figures 6.21 et 6.22, ne répondent pas du tout à cette description. Bien qu'on suppose que la fissure s'initie, dans ce cas aussi, à la surface de l'échantillon, on constate que sa propagation se fait de façon chaotique. En effet après initiation, la fissure commence à se propager perpendiculairement à la contrainte comme le prévoit la théorie. Cependant elle change ensuite brutalement de direction et se met à se propager parallèlement à la contrainte appliquée. On constate aussi, sur les bords longitudinaux du faciès de rupture, la formation de franges. Ces dernières sont caractéristiques de l'apparition de fissures secondaires se propageant apparemment elles aussi dans le sens longitudinal (parallèle à la contrainte appliquée). La figure 6.22 montre qu'il y a même des cas d'éclatement où la propagation de la fissure provoque la projection de matière. Tout indique qu'il y a eu apparition de zones de faible ténacité au sein du matériau. Ces zones sont visiblement orientées dans le sens de la force de traction. Ce phénomène peut éventuellement être attribué à la formation de zones cristallines orientées dans le sens de la contrainte appliquée (cristallisation sous contrainte) (Xu et Mark 1993).

Cette cristallisation sous contrainte pourrait éventuellement être associée à l'extraction d'une partie des plastifiants et des autres additifs. Ce départ d'additifs peut favoriser les interactions entre les chaînes polymères de l'élastomère et faciliterait ainsi la formation de zones cristallines.

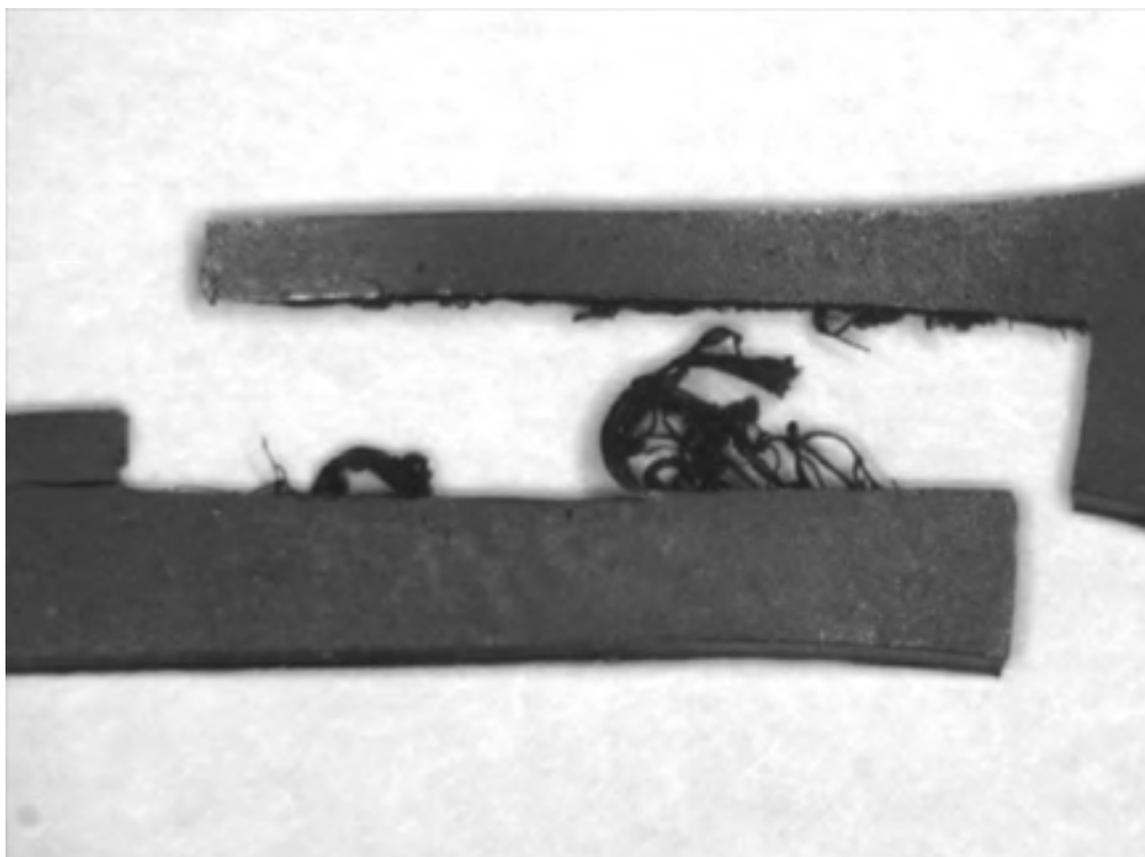


Figure 6.21 Faciès de rupture d'un échantillon traité.

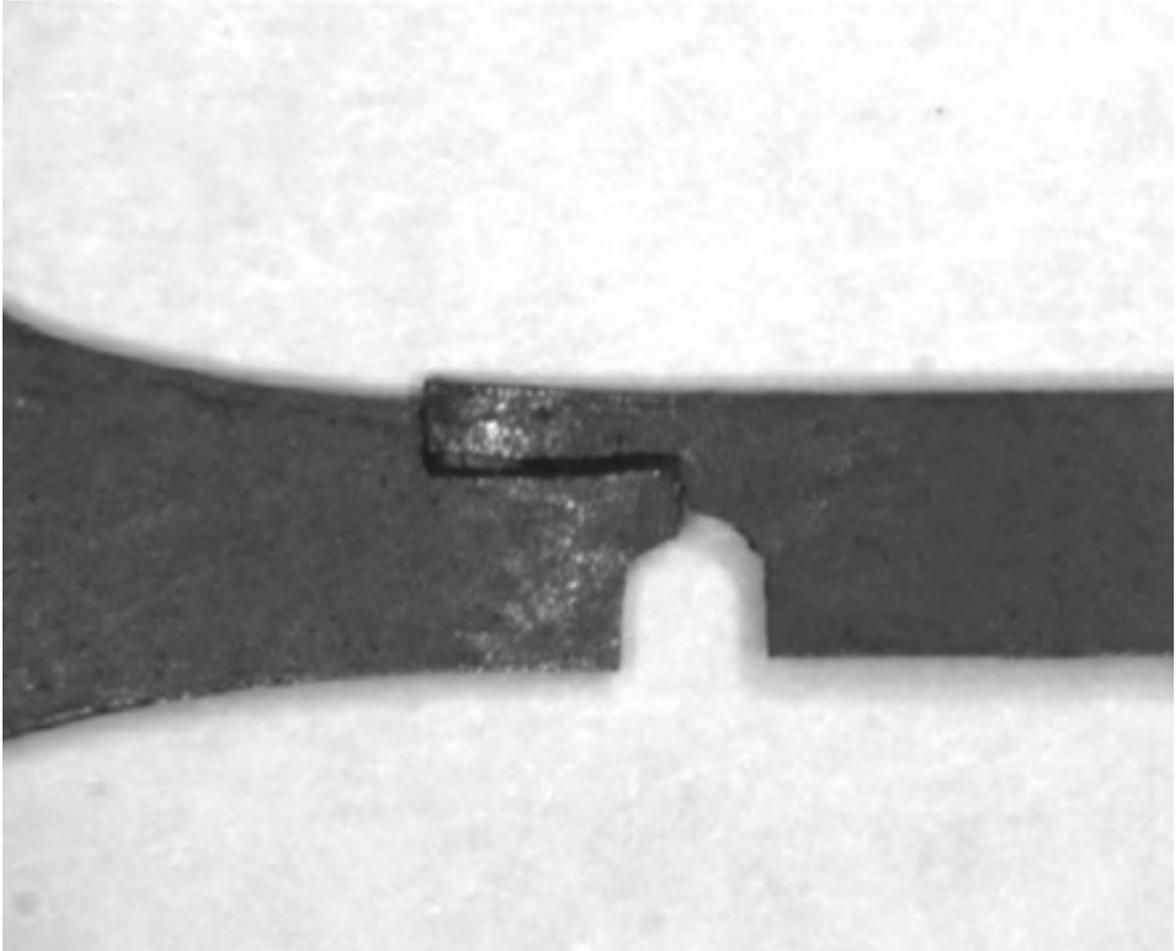


Figure 6.22 Faciès de rupture d'un échantillon traité.

Nous avons complété l'analyse du comportement mécanique du matériau en mesurant la variation de l'allongement à la rupture du polymère en fonction des différents traitements. La figure 6.23 présente les résultats obtenus pour les différents solvants en fonction des cycles de traitement.

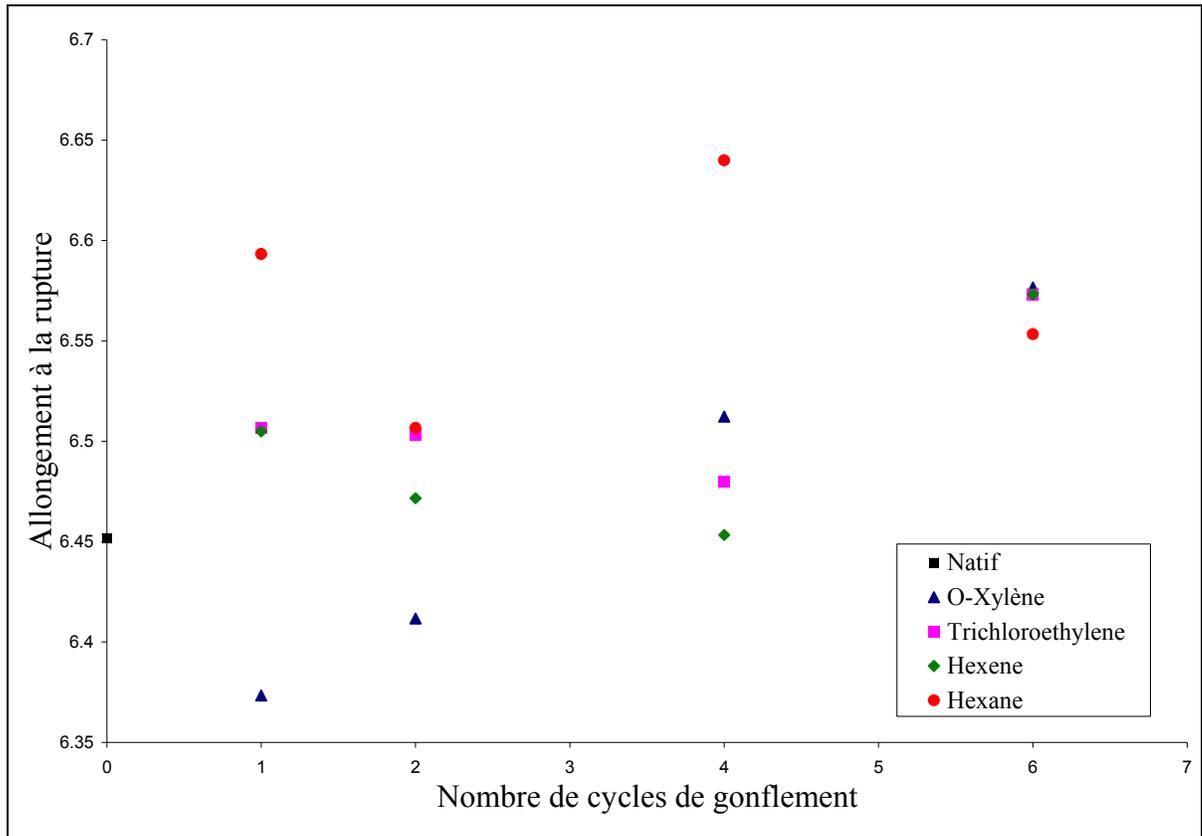


Figure 6.23 Variation de l'allongement à la rupture des différentes éprouvettes de traction avant et après traitements en fonction du nombre de cycles de gonflement dans les solvants sélectionnés.

Ce que nous remarquons, c'est qu'excepté pour le cas des traitements d'un et de deux cycles dans l'O-Xylène pour lesquels l'allongement à la rupture des échantillons traités est plus faible que celui des échantillons natifs, ce dernier est plus élevé pour tous les autres échantillons traités.

Ceci peut être attribué au fait que la perte de masse après dégonflement est due à deux phénomènes concurrentiels :

- D'une part le départ de plastifiants qui augmente la cohésion du système, ce qui aura pour conséquence de diminuer l'allongement à la rupture de l'élastomère.

- D'autre part la dégradation du réseau (rupture de chaînes, décohésion matrice-charge) qui diminue la cohésion du système et aura donc pour conséquence d'augmenter l'allongement à la rupture.

Ces processus se font simultanément. Par conséquent, la variation de l'allongement à la rupture dépendra de l'effet prépondérant.

Pour les deux premiers cycles de gonflement dans le O-Xylène on constate une diminution de l'allongement à la rupture ce qui signifie que c'est l'effet du départ de plastifiant qui est prépondérant lors de ces deux traitements. D'ailleurs si on revient au tableau 6.1, on remarque que dans ces deux cas 100% de la perte de masse est due au départ de plastifiants, ce qui confirme que c'est bien le phénomène prépondérant pour ces deux traitements.

Par contre, dans le cas des autres échantillons, on voit bien que l'allongement à la rupture augmente ce qui témoigne d'une prédominance de la dégradation du matériau lors de ces traitements.

Nous pensons que c'est à cause de ces phénomènes concurrentiels simultanés que la variation de l'allongement à la rupture en fonction du nombre de cycles de gonflement, est le plus souvent non linéaire, comme dans le cas du trichloroéthylène, de l'hexane et de l'Hexène.

Par contre dans le cas du Xylène on obtient une excellente corrélation entre l'allongement à la rupture et le nombre de cycles de gonflement d'une part (voir figure 6.24) mais aussi avec la perte de masse (6.25).

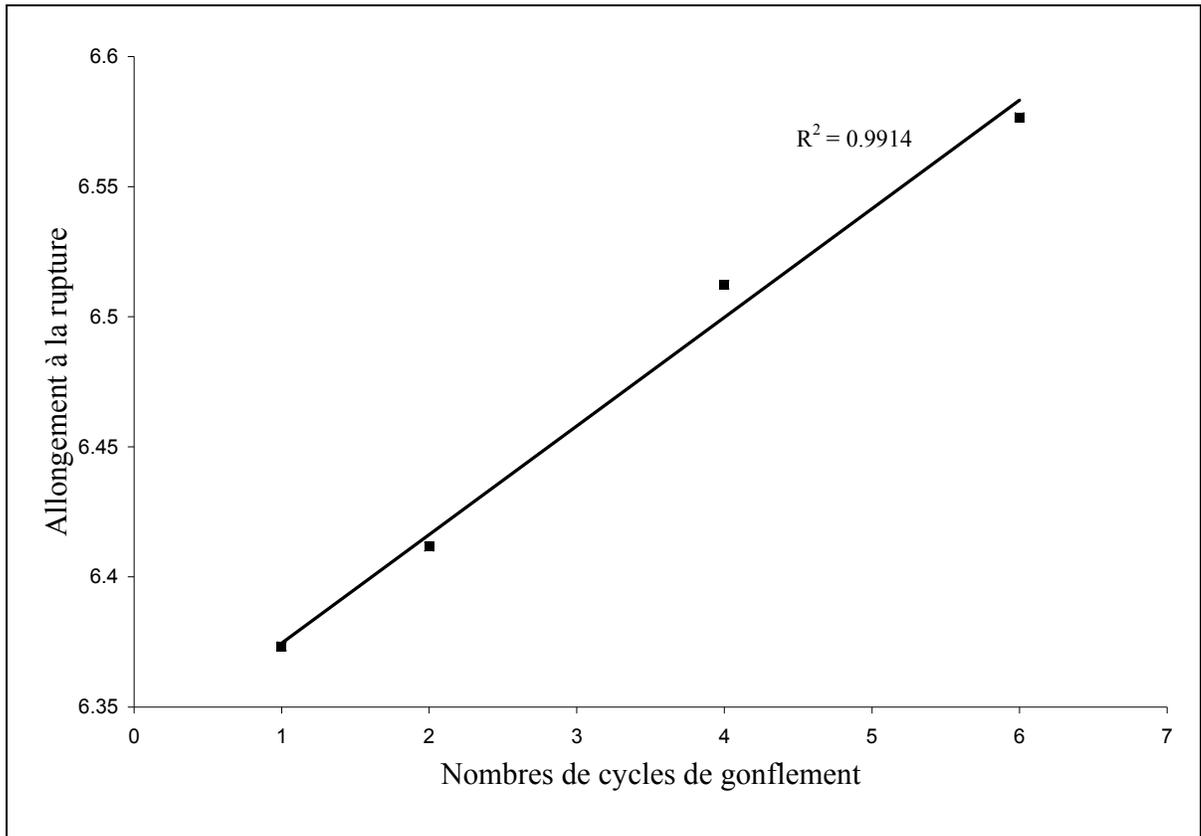


Figure 6.24 Variation de l'allongement à la rupture des éprouvettes de traction après traitements en fonction du nombre de cycles de gonflement effectués dans le O-Xylène.

Comme nous l'avons vu précédemment le xylène semble être un solvant qui ne génère pas de dégradation importante dans le réseau. D'ailleurs, lors des deux premiers traitements, c'est-à-dire ceux d'un cycle de deux heures de gonflement et de deux cycles d'une heure de gonflement, ce solvant n'a extrait que du plastifiant. Cela ne signifie pas forcément qu'il n'y a pas eu de dégradation, mais que cette dernière n'est pas importante.

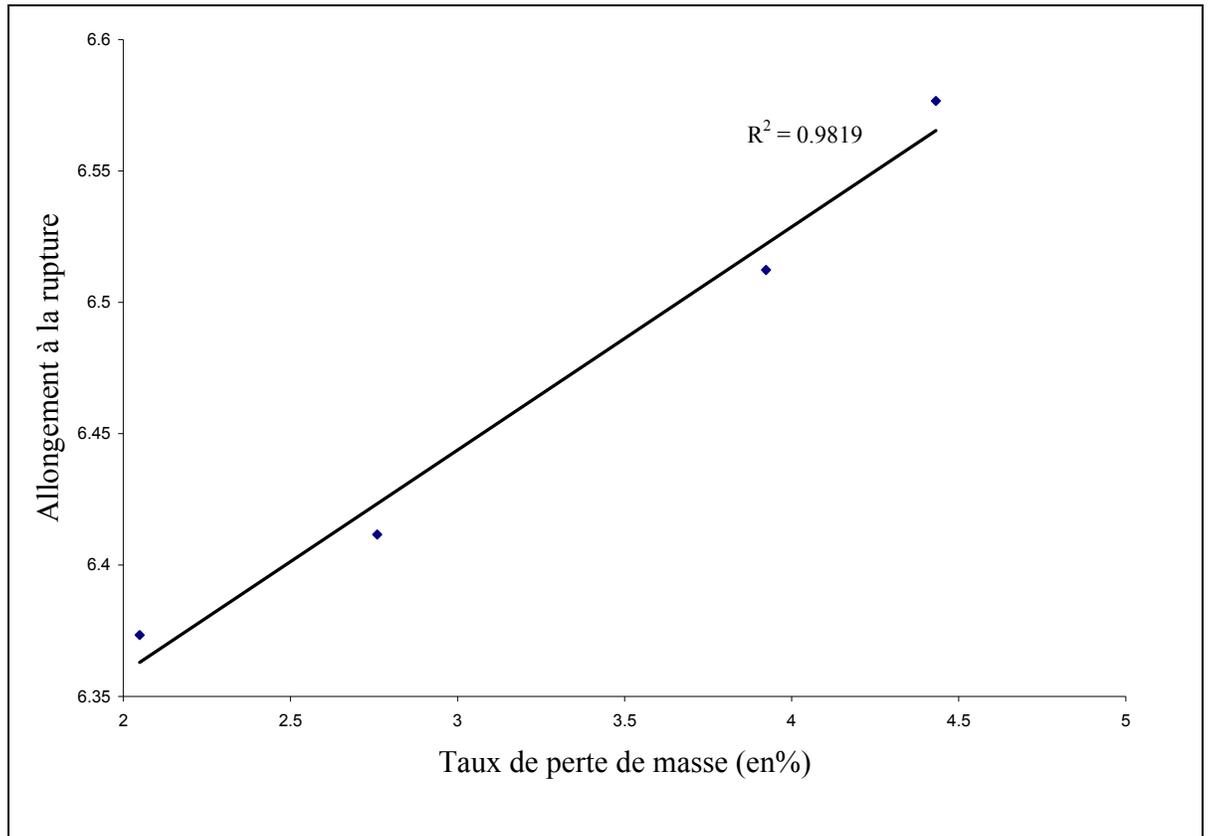


Figure 6.25 Variation de l'allongement à la rupture des éprouvettes de traction après traitements dans le O-Xylène en fonction du taux de perte de masse enregistré après traitements.

On peut donc supposer que l'endommagement généré par le xylène au sein du réseau, est essentiellement dû à la multiplication du nombre de cycles de gonflement et non au cycle de gonflement en lui-même, puisque même pour les deux cycles les plus longs (de deux et de une heure), il n'y a pas eu de dégradation importante. Cette hypothèse expliquerait la forte corrélation qui existe entre l'allongement à la rupture et le nombre de cycles de gonflement.

6.6 Effet des cycles de gonflement sur les propriétés barrières du caoutchouc butyle

6.6.1 Démarche et protocole expérimental

Les tests qui ont été effectués jusqu'à maintenant montrent que les cycles de gonflement dans des solvants peuvent endommager de façon irréversible le caoutchouc butyle. Les différents traitements réalisés modifient aussi bien les propriétés physiques, thermiques que mécaniques du polymère.

Or, comme cela a été expliqué dans le chapitre 1 de ce mémoire, le caoutchouc butyle est surtout utilisé pour ses excellentes propriétés barrières entre autre sa forte imperméabilité aux gaz. Cette étude serait donc incomplète sans une analyse de l'impact que peuvent avoir des cycles multiples de gonflement par un solvant sur les propriétés barrières du matériau.

Pour se faire nous nous proposons d'étudier l'évolution de la vitesse de gonflement du caoutchouc butyle dans le cyclohexane après que ce dernier ait subi différents traitements de cycles multiples de gonflement dans le même solvant (c'est-à-dire du cyclohexane).

Le protocole expérimental reste le même que celui décrit à la section 6.2. Cependant le temps total de gonflement a été ramené à une heure au lieu de deux et cette fois nous n'avons réalisé que les trois traitements suivants : 1 cycle de 1 heure, 2 cycles de 30 minutes, 4 cycles de 15 minutes. Ces derniers sont récapitulés dans le schéma suivant :

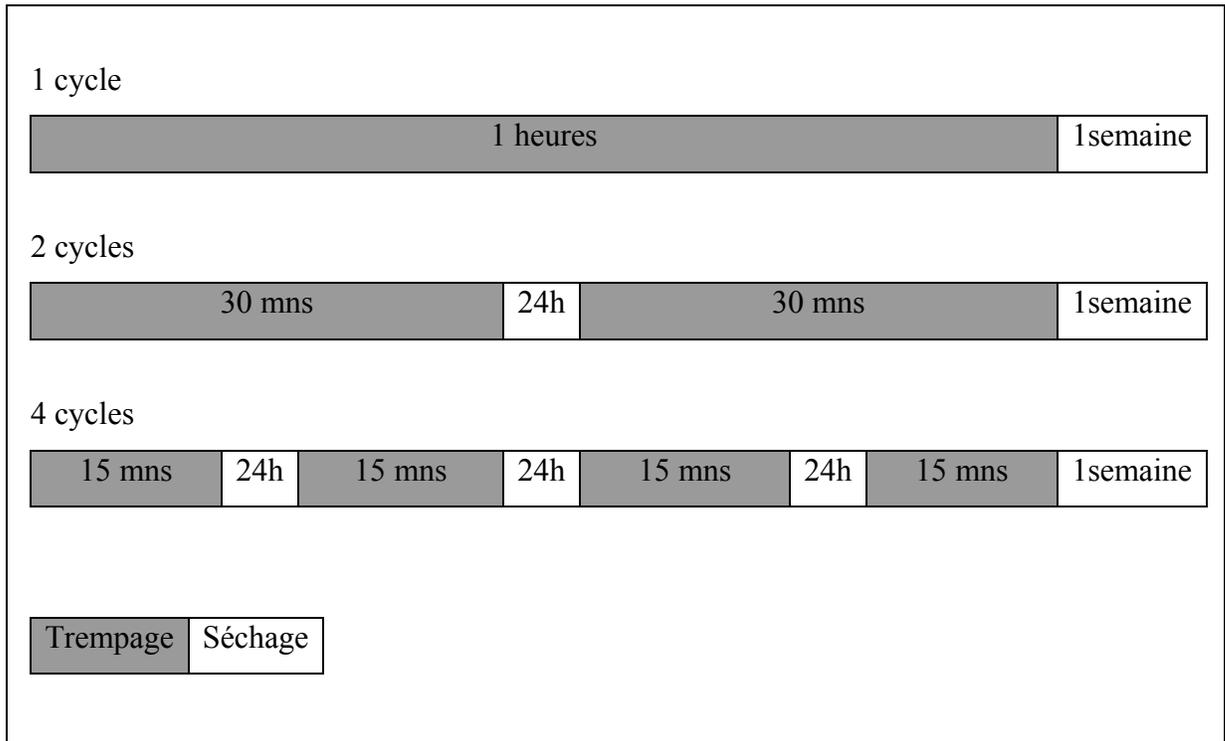


Figure 6.26 Schéma illustrant le déroulement des trois différents traitements appliqués au polymère dans le cyclohexane.

6.6.2 Résultats et discussions

Bien qu'elles soient faibles, nous avons aussi enregistré des pertes de masse après chacun des trois traitements dans le cyclohexane tel que le montre la tableau 6.2.

Tableau 6.2 Taux de pertes de masse enregistrés à la suite des trois traitements effectués dans le cyclohexane

| Traitement | 1 x 60 mns | 2 x 30 mns | 4 x 15 mns |
|----------------------------|------------|------------|------------|
| Taux de perte de masse (%) | 0.23 | 0.73 | 1.13 |

A la suite de ces traitements, nous avons soumis les échantillons à un gonflement supplémentaire dans le cyclohexane et nous avons mesuré le taux de gonflement atteint par chacun de ces derniers au bout de 10 minutes d'immersion dans le cyclohexane.

La figure 6.27 décrit la variation du taux de gonflement en fonction du nombre de cycles de gonflement effectués. La figure 6.28 décrit la variation de ce même taux de gonflement en fonction du taux de perte de masse après traitement.

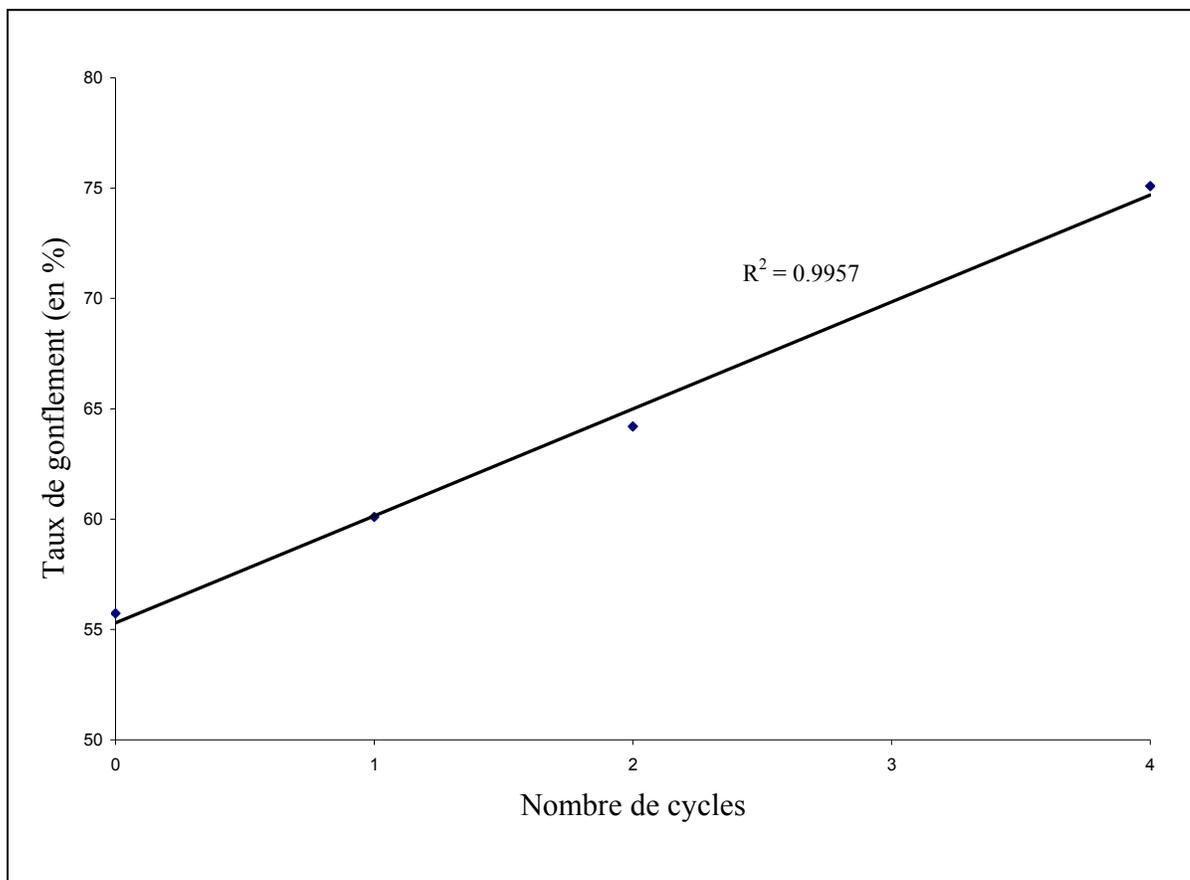


Figure 6.27 Variation du taux de gonflement des échantillons préalablement traités, après 10 minutes d'immersion dans du cyclohexane, en fonction du nombre de cycles de gonflement réalisés lors des traitements.

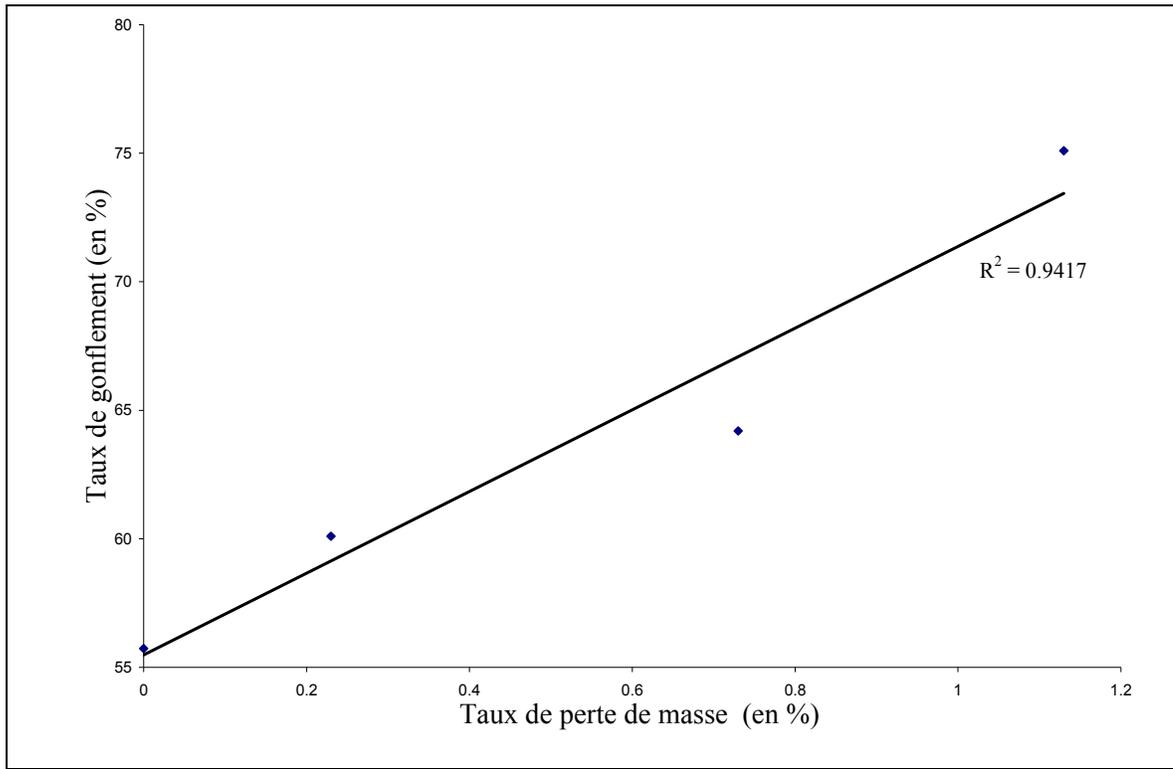


Figure 6.28 Variation du taux de gonflement, après 10 minutes d’immersion dans du cyclohexane, des échantillons préalablement traités, en fonction du taux de perte de masse enregistré après traitements.

La figure 6.27 montre clairement que le taux de gonflement, après dix minutes d’immersion dans le cyclohexane pour les échantillons soumis à des traitements de gonflement dans le cyclohexane, augmente avec le nombre de cycles de gonflement. La vitesse de gonflement augmente donc avec le nombre de cycles. Ceci indique que la diffusion du cyclohexane s’effectue plus facilement dans les échantillons préalablement traités. Ce phénomène prouve que les dégradations produites par les cycles multiples de gonflement dans l’élastomère modifient les propriétés barrières du matériau. La figure 6.28 montre d’ailleurs qu’il existe une très bonne corrélation entre le taux de gonflement après 10 minutes d’immersion et le taux de perte de masse après traitement. Tout semble donc indiquer que la diminution de la résistance du caoutchouc face au cyclohexane est due à la dégradation de la structure du polymère.

6.7 Conclusions

Au cours de ce chapitre nous avons étudié l'effet de la fréquence des cycles de gonflement sur les propriétés du caoutchouc butyle. Il avait déjà été montré dans le chapitre 5 que les propriétés mécaniques ainsi que les propriétés physiques du butyle changeaient de façon irréversible à la suite d'un cycle de gonflement dans un solvant. Ces nouveaux résultats permettent de confirmer ces premières conclusions. De plus, ils montrent que les propriétés thermiques ainsi que les propriétés barrières du matériau varient aussi de façon irréversible suite à un cycle de gonflement dans un solvant.

Nous avons constaté que la perte de masse après traitement dans les solvants augmentait globalement avec la fréquence de cycle de gonflement bien que cette tendance ne soit pas toujours monotone.

Un autre phénomène important qui a été observé est que la forme de l'échantillon traité a une influence sur le taux de perte de masse après dégonflement. Ceci signifie que le flux du solvant est un des facteurs qui contrôle la dégradation du polymère par les solvants.

D'autre part ces résultats montrent que la perte de masse après dégonflement s'accompagne d'une variation de la densité du caoutchouc butyle. Cependant aucune relation directe ne semble exister entre la fréquence des cycles de gonflement et la variation de la densité du matériau. Le même constat a été fait à propos de la variation de la densité du butyle en fonction du taux de perte de masse après dégonflement. Nous avons démontré que ces phénomènes étaient dus au fait que la composition de la substance extraite lors des traitements, qui comme nous l'avons vu dans le chapitre 5 est un mélange de plastifiants et de débris de butyle, varie en fonction du solvant et du nombre de cycles de gonflement (fréquence de gonflement).

Les analyses thermogravimétriques ont permis de comprendre que le gonflement du caoutchouc butyle par un solvant génère deux phénomènes simultanés et concurrentiels :

- Le départ de plastifiants qui va produire d'une part une diminution de la mobilité moléculaire au sein du réseau polymère, d'autre part une augmentation de la densité de points de réticulation du caoutchouc.
- La dégradation du réseau (rupture de liaisons chimiques et décohésion matrice-charge) qui produira une diminution de la densité de points de réticulation du caoutchouc.

Le premier phénomène conduit à une augmentation de la rigidité du matériau et une diminution de son allongement à la rupture. Le second conduit quant à lui à une diminution de la rigidité du matériau et à une augmentation de l'allongement à la rupture de ce dernier.

Au cours de ces travaux nous avons pu remarquer que certains solvants sont beaucoup plus sensibles à la fréquence de cycles de gonflement que d'autres. En effet le cyclohexane et le o-xylène ont des comportements linéaires et strictement monotones par rapport à la fréquence de cycles de gonflement alors que ce n'est généralement pas le cas pour les autres solvants. Nous pensons que cette différence est due au fait que certains solvants peuvent rompre des chaînes chimiques ou créer de la décohésion matrice-charge dans le matériau dès le premier cycle. Ensuite selon la quantité de dégâts que ce premier cycle aura causé, les cycles suivants viendront plus ou moins aggraver l'endommagement. Ce faisant la dégradation va certes augmenter globalement avec le nombre de cycles de gonflement, mais pas obligatoirement de façon linéaire. Pour les solvants qui ne possèdent pas une grande capacité à endommager le polymère, c'est la répétition du nombre de cycle en elle même qui créera l'endommagement du réseau. On peut penser que le ou les premiers cycles "fragilisent" le réseau tandis que les suivants dégradent par la suite le matériau. Cette hypothèse expliquerait la forte corrélation qui existe entre la fréquence de cycles de gonflement et leurs effets sur les propriétés du matériau pour le cyclohexane et le o-xylène.

La fréquence d'exposition d'un équipement de protection à un solvant constitue donc un facteur dégradant important qu'il serait nécessaire de prendre en compte dans l'étude de la durée de vie de ces matériaux. En particulier dans le cas des gants de protection contre les

risques chimiques, comme ceux en caoutchouc butyle qui sont régulièrement exposés à des solvants et d'autres types de contaminants toxiques.

CHAPITRE 7

DISCUSSIONS

7.1 Étude thermodynamique du phénomène de gonflement des élastomères par les solvants.

Au regard des résultats qui ont été obtenus lors de nos recherches, il devient évident que le gonflement des élastomères par les solvants, est un phénomène complexe qui implique des mécanismes de nature chimique, physique et mécanique. Son étude nécessite donc une approche pluridisciplinaire. Ceci explique peut être la raison pour laquelle les théories et les modèles de prédiction proposés jusqu'à maintenant manquent souvent de fiabilité. En effet, au cours de ces dernières décennies le gonflement des polymères par les solvants a généralement été vu comme un phénomène de nature essentiellement chimique dépendant majoritairement de l'affinité chimique entre le matériau et le solvant en question. Pourtant si on revient aux travaux de Flory (Treloar 2005), qui font d'ailleurs référence dans le domaine (Flory 1944; Flory 1946; Flory 1976; Flory 1983; Ballauff, Wu et al. 1984; Erman and Flory 1984), ce dernier explique que l'énergie libre de gonflement (ΔG_{GE}), créé lors de la mise en contact d'un élastomère réticulé et d'un solvant, s'exprime selon l'équation suivante :

$$\Delta G_{GE} = \Delta H_{GE} - T\Delta S_{GE} + W_{MOL} \quad (7.1)$$

ΔS_{GE} : Entropie de mélange avant réticulation de l'élastomère

ΔG_{GE} : Énergie libre de mélange

ΔH_{GE} : Enthalpie ou chaleur de mélange avant réticulation de l'élastomère

W_{MOL} : Variation d'énergie libre, par mole de liquide absorbée, associée aux déformations élastiques générées par l'expansion du réseau polymère après réticulation.

Comme tout évènement thermodynamique, le gonflement d'un polymère par un solvant se produira si et seulement si le bilan énergétique du système, solvant + soluté, est négatif. En d'autres termes le gonflement va se produire si $\Delta G_{GE} < 0$. Plus ΔG_{GE} sera faible, plus le taux de gonflement sera important.

Étudions donc l'influence de chacun des termes de l'équation sur ΔG_{GE} .

7.1.1 Influence de l'enthalpie (chaleur) de mélange ΔH_{GE}

Comme cela a été exposé dans la section 3.1, ΔH_{GE} est le terme qui représente et quantifie l'affinité chimique entre le solvant et le soluté. Plus cette affinité chimique sera faible, plus ΔH_{GE} sera élevé. De plus $\Delta H_{GE} \geq 0$.

ΔH_{GE} étant toujours positif, il constitue un facteur restrictif au phénomène de gonflement auquel il s'oppose. Il n'y aura donc gonflement que si et seulement si

$$\Delta H_{GE} < T\Delta S_{GE} - W_{MOL}$$

Par conséquent, l'étude de ΔH_{GE} revient en fait à évaluer la probabilité qu'un solvant ne puisse pas gonfler un polymère, c'est-à-dire qu'il ne puisse pas pénétrer le matériau en question. Dans le cas où le gonflement se produit, l'étude de ΔH_{GE} ne pourra en aucun cas prévoir ou prédire le taux de gonflement qui sera atteint puisque ce dernier n'est pas un paramètre moteur du phénomène. En d'autres termes le calcul de l'affinité chimique entre l'élastomère et le solvant ne peut pas permettre d'évaluer de façon fiable l'efficacité d'un solvant par rapport à un polymère.

7.1.2 Influence de l'entropie de mélange ΔS_{GE}

L'entropie de mélange permet de quantifier "l'état de désordre dans le matériau". Plus cet état de désordre sera important, plus ΔS_{GE} sera élevé. En pénétrant dans le polymère les molécules de solvant accroissent le volume libre autour des chaînes polymères en augmentant ainsi leur degré de liberté et de mobilité. C'est l'effet de plastification. La présence du solvant amplifie donc l'état de désordre dans le matériau. Or plus ΔS_{GE} augmente, plus ΔG_{GE} sera faible. L'entropie de mélange constitue donc un moteur thermodynamique pour le gonflement. Dans le cas des polymères non réticulés, il en est même l'unique (Tréolar 2005).

A cause de l'effet plastifiant des solvants, les polymères ont une tendance naturelle au gonflement. Ce qui explique pourquoi ce problème est si fréquent avec ces matériaux.

ΔS_{GE} peut être en sorte assimilable au pouvoir plastifiant du solvant. Plus ce dernier sera important et plus le taux de gonflement sera susceptible d'être élevé.

7.1.3 Influence de la variation d'énergie libre élastique par mole de solvant absorbée W_{MOL}

Étant donné sa définition, W_{MOL} peut être assimilée à l'effet de la réticulation de l'élastomère sur le phénomène de gonflement. Plus le taux de réticulation est important et plus le taux de gonflement sera faible. Bien qu'aucune étude n'a jamais été vraiment menée sur l'influence de ce terme sur le phénomène de gonflement, on peut raisonnablement penser que W_{MOL} est lui aussi un facteur restrictif et qu'il augmente avec le taux de réticulation. La logique voudrait aussi qu'il soit toujours positif. Cependant toute diminution de ce dernier constituerait un événement moteur pour le gonflement. Or étant donné qu'il a été démontré lors du chapitre 6 que le gonflement, en créant un phénomène de gonflement différentiel, réduisait le taux de réticulation du polymère on peut penser que durant le gonflement la variation de W_{MOL} est négative.

Selon cette hypothèse on aurait au cours du gonflement.

$$\Delta W^G_{\text{MOL}} \leq 0$$

Ceci expliquerait pourquoi, lors de cycles de gonflement multiples d'un élastomère par un solvant, les propriétés barrière de ce dernier se dégradent progressivement.

7.1.4 Étude de la capacité d'un solvant à modifier un élastomère au cours du gonflement de ce dernier

Définissons $\alpha(T)$ tel que :

$$\alpha(T) = T\Delta S_{\text{GE}} - W_{\text{MOL}} \quad (7.2)$$

$\alpha(T)$ représente la faculté pour un solvant à modifier le caoutchouc, tant au niveau de sa structure physicochimique qu'au niveau du comportement mécanique des chaînes polymères qui le composent.

Les résultats de cette étude nous ont permis d'identifier plusieurs mécanismes à travers lesquels les solvants peuvent faire varier $\alpha(T)$:

- L'extraction d'additifs dont un fort pourcentage de plastifiants;
- L'endommagement du réseau par gonflement différentiel;
- La plastification du réseau engendrée par les molécules de solvant.

Cependant la capacité pour un solvant à modifier un élastomère ne se résume pas à ces trois facteurs. En effet plusieurs auteurs, travaillant pour la plus part dans le domaine de la diffusion des liquides dans les polymères, ont découvert que certains solvants peuvent générer au sein des polymères des phénomènes beaucoup plus complexes, à travers lesquels

ils réussissent à bouleverser le comportement et la disposition des chaînes polymères qui compose le matériau (Crank and Park 1949; Crank 1953; Crank 1957; Crank 1968).

Ils parlent entre autres :

- De la capacité pour un solvant de modifier la configuration spatiale des chaînes (Crank 1957; Crank 1968) ;
- De la capacité de provoquer des phénomènes de relaxation moléculaire (Crank 1957; Crank 1968).

En prenant en compte tous ces paramètres, on prend alors conscience de la difficulté de pouvoir déterminer un modèle capable de prévoir le taux de gonflement qu'atteindra un polymère et particulièrement un élastomère en contact avec un solvant donné.

Toute fois il est fort probable que la plupart de ces facteurs ont un rapport direct avec la nature, la structure et le comportement chimique des molécules du solvant en question. Cela expliquerait pourquoi, comme il l'a été démontré dans la chapitre 3, la famille chimique à la quelle appartient le solvant est un paramètre important.

D'autre part quelques soient les capacités qui leur sont conférées par leur nature chimique, il faut que, une fois dans le polymère, la concentration en molécules de solvant soit localement suffisamment élevée pour pouvoir modifier le réseau. En d'autres termes il faut que les molécules de solvants démontrent une certaine forme de ``collaboration`` afin d'affecter les chaînes polymères de l'élastomère. En effet, comme on peut le voir sur la figure 7.1, une molécule isolée a beaucoup de mal à diffuser à travers un élastomère. Celle-ci ne peut généralement progresser que lorsqu'un espace se crée dans le réseau macromoléculaire, avançant ainsi par ``sauts``.

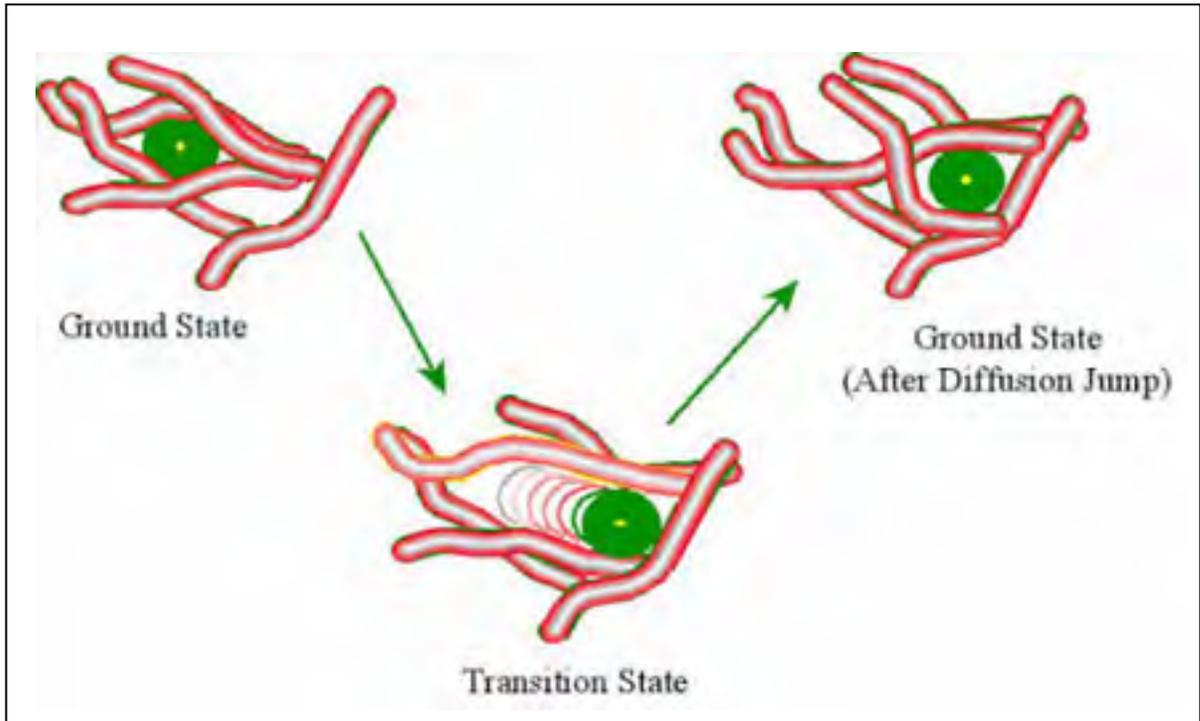


Figure 7.1 Diffusion d'un solvant dans une structure polymère.
Tirée de Group (Group 2009)

Dans un caoutchouc tel que le butyle où le réseau macromoléculaire est très dense et où la mobilité moléculaire est extrêmement faible, la capacité pour un solvant à pouvoir modifier le comportement mécanique et la disposition spatiale des chaînes du réseau revêt une importance primordiale. Ceci pourrait expliquer pourquoi les solvants ont plus de mal à diffuser dans un matériau quand ils sont sous forme de vapeur. Ceci permettrait de comprendre aussi la relation linéaire qui existe entre la pression de vapeur saturante des solvants d'une même famille et le taux de gonflement obtenu à l'équilibre pour le caoutchouc butyle.

En effet, plus un solvant est proche thermodynamiquement de sa phase vapeur, plus ses molécules ont tendance à se disperser et à agir de façon individuelle. Ce manque de cohésion diminuera leur capacité à agir collectivement sur le réseau macromoléculaire de l'élastomère, réduisant par là même la capacité du solvant à gonfler ce dernier.

7.2 Étude des phénomènes responsables de la dégradation du caoutchouc butyle lors d'un cycle de gonflement

Cette étude a montré que le gonflement d'un élastomère par un solvant peut entraîner des changements irréversibles aussi bien dans ses propriétés physiques, thermiques, mécaniques que ses propriétés barrières. Il a été aussi observé que ces changements étaient tous plus ou moins liés à la perte de masse après traitement, ce qui indique que ces variations sont la conséquence directe des dégradations survenues dans le matériau.

Il faut maintenant chercher à comprendre comment le gonflement d'un élastomère par un solvant peut créer de tels dégâts au sein de ce dernier. L'explication la plus probable est que les dégradations observées sont causées par un endommagement par gonflement différentiel. Ce phénomène a été décrit par Sombatsompop et Christodoulou (Sombatsompop and Christodoulou 1997) lors de leurs travaux sur le gonflement du caoutchouc naturel par des solvants.

En effet le gonflement est la conséquence du transfert d'une phase liquide (le solvant) dans une phase solide (le caoutchouc). Ce transfert ne se fait pas de façon homogène dans le matériau. C'est en fait un phénomène qui va s'étendre progressivement de la surface vers le centre du volume de l'élastomère, créant ainsi un gradient de concentration de solvant au sein du polymère. Du fait de cette répartition inhomogène du solvant dans le polymère, tant que l'équilibre ne sera pas atteint, le taux de gonflement en surface sera toujours plus élevé que celui au centre du volume. Nous aurons donc l'apparition de deux phénomènes opposés. En surface du fait de la forte concentration en solvant, on aura un gonflement. Donc à la surface l'élastomère sera dans un état d'expansion. Par contre au centre du volume qui n'a pas encore été atteint par le solvant, donc encore sec, le matériau va garder son volume initial et va se retrouver dans un état d'étirement à cause des forces d'extension créées par le gonflement de la surface. Réciproquement le caoutchouc sec au centre du volume va exercer des forces de contraction sur les couches en surface, qui se retrouvent ainsi dans un état de compression. Entre la surface en compression et le centre du volume en expansion, se formera alors une

zone de forte contrainte interne (figure 7.2). Dépendamment des caractéristiques du solvant, les contraintes internes générées par ce phénomène de gonflement différentiel peuvent être suffisamment élevées pour causer une décohésion matrice charge et même provoquer la rupture de chaînes polymère au sein de l'élastomère.

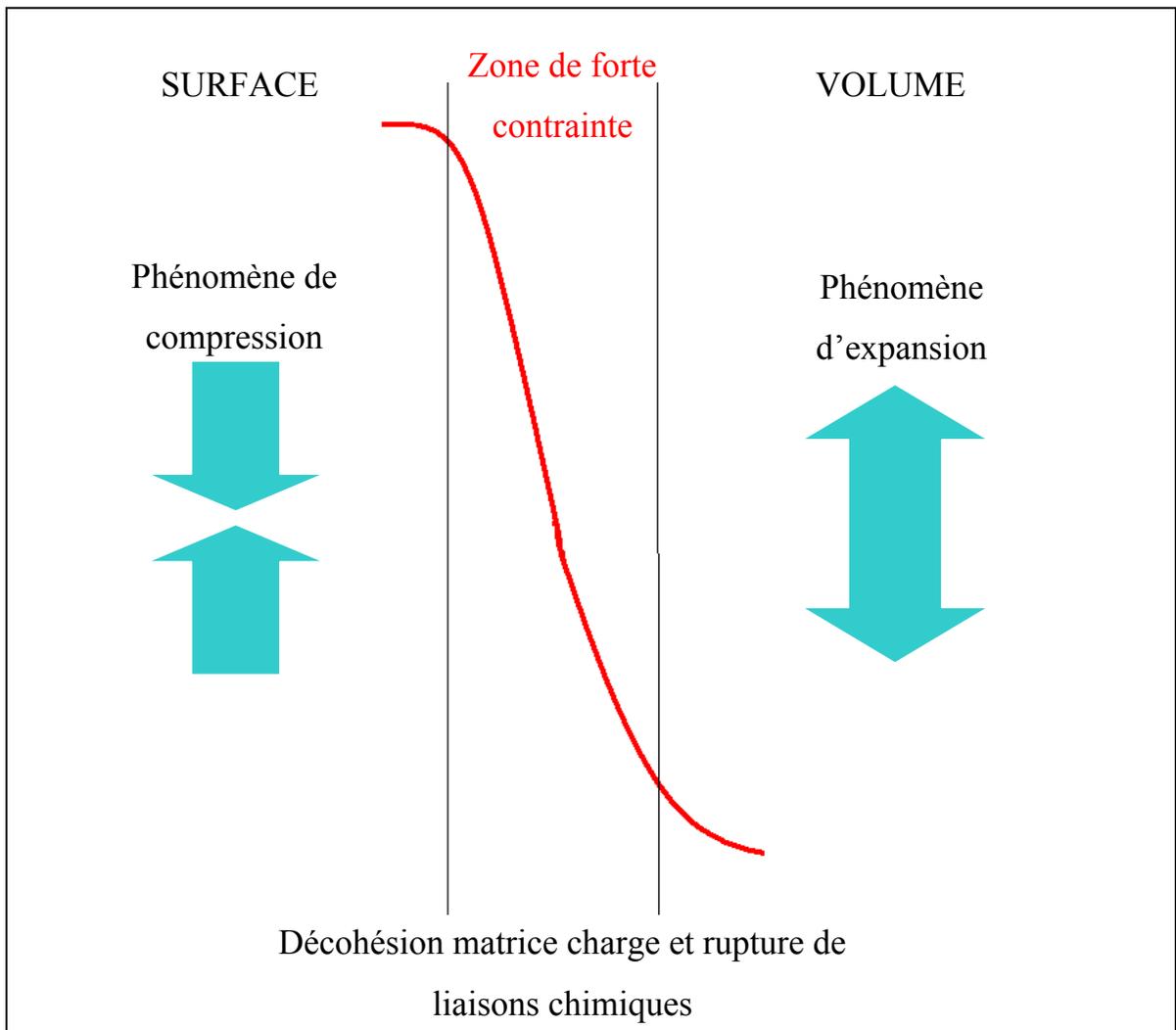


Figure 7.2 Schématisation du phénomène de gonflement différentiel et de la zone de forte contrainte qui est générée par ce dernier.

Ceci illustre donc la possibilité d'une contribution mécanique (par gonflement différentiel) aux changements irréversibles de certaines propriétés du butyle suite aux traitements de gonflement. Un tel phénomène d'endommagement mécanique de la structure du polymère se

trouve donc amplifié par l'application d'un nombre multiple de cycles de gonflement. Par ailleurs, ceci correspond bien aux résultats rapportés dans le chapitre 6.

7.3 Étude des paramètres qui contrôlent le taux de dégradation par gonflement différentiel

7.3.1 Identification des facteurs qui pourraient influencer le gonflement différentiel d'un polymère par un solvant

Le gonflement différentiel est vraisemblablement la cause principale des dégradations observées lors du gonflement du caoutchouc butyle par un solvant. Il est donc essentiel d'identifier les paramètres qui le contrôlent.

De façon purement intuitive, nous avons déterminé trois facteurs qui pourraient théoriquement avoir une influence sur la force du gonflement différentiel et donc contrôler la dégradation du polymère. Il s'agit :

- Du taux de gonflement maximal obtenu pour chaque solvant
En effet étant donné que le gonflement différentiel est produit par un gradient de taux de gonflement, le taux de gonflement maximal obtenu pour chaque solvant pourrait avoir une influence sur ce phénomène.
- La vitesse de gonflement
Pour les mêmes raisons qui viennent d'être citées ci-dessus, il semble que la vitesse de gonflement soit un paramètre qui pourrait influencer la force du gonflement différentiel. Cette dernière sera évaluée en comparant la valeur des pentes à l'origine des courbes de gonflement pour chacun des quatre solvants utilisés (voir figure 6.2).

- La vitesse de diffusion ou la vitesse de perméation des molécules du solvant
En effet il est évident que l'un ou l'autre de ces paramètres doit avoir une influence sur le phénomène de gonflement différentiel. Pour le moment ces paramètres seront évalués grossièrement en comparant le temps mis par le caoutchouc pour atteindre son taux de gonflement maximal dans chacun des solvants.

7.3.2 Étude préliminaire qualitative

Comme les paramètres que nous avons décidé d'étudier, ont été choisis de façon intuitive, nous allons commencer tout d'abord par évaluer de façon qualitative s'ils ont effectivement une influence significative sur le taux de dégradation du polymère. Pour ce faire nous allons d'abord mesurer le pouvoir de dégradation de chacun des quatre solvants utilisés dans le chapitre 6, en faisant la somme des taux de perte de masse enregistrés à l'issue de chacun des quatre traitements correspondant aux quatre fréquences de cycle de gonflement/dégonflement et ceci pour chaque solvant. Soit C_d la capacité de dégradation d'un solvant :

$$C_d = \sum_1^4 T_{PM}(i) \quad (7.3)$$

$T_{PM}(i)$: Taux de perte de masse enregistré à l'issue du traitement i

Après calcul, on obtient le tableau suivant :

Tableau 7.1 Capacité de dégradation des solvants utilisés dans le chapitre 6

| Solvants | $T_{PM}(1)$ | $T_{PM}(2)$ | $T_{PM}(3)$ | $T_{PM}(4)$ | C_d |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------|
| Hexane | 4.01% | 4.5% | 4.14% | 4.98% | 17.63% |
| Hexène | 5.8% | 6.08% | 6.07% | 6.75% | 24.7% |
| Trichloroéthylène | 4.36% | 3.52% | 4.53% | 4.83% | 17.24% |
| O-Xylène | 2.43% | 3.10% | 4.10 % | 4.68% | 14.31% |

Une fois les capacité de dégradation des solvants calculées, nous allons vérifier si il existe une quelconque relation entre le pouvoir de dégradation des solvants et l'un des trois facteurs identifiés précédemment. Ceci sera fait en classant simplement les solvants selon leur performance pour chacun des paramètres considérés, c'est-à-dire :

- La capacité de dégradation des solvants C_d ;
- La vitesse de gonflement;
- Le taux de gonflement maximal obtenu ;
- Le temps pris pour atteindre l'équilibre.

Les solvants seront donc classés de 1 à 4 en fonction de leurs performances, 1 étant le plus performant et 4 le moins performant. D'après la figure 6.2 et le tableau 7.1 on a qualitativement le classement suivant :

Tableau 7.2 Étude comparative préliminaire entre le pouvoir de dégradation des solvants (C_d) et les trois paramètres étudiés

| Solvants | Taux gonflement max | Vitesse de gonflement | Temps à l'équilibre | C_d |
|-------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-------|
| Hexène | 4 | 2 | 1 | 1 |
| Hexane | 3 | 2 | 2 | 2 |
| Trichloroéthylène | 1 | 1 | 2 | 2 |
| O-Xylène | 2 | 4 | 4 | 4 |

L'étude comparative montre qu'il ne semble pas exister de relation directe entre le pouvoir de dégradation des solvants (C_d) et leur taux de gonflement maximal d'une part et leurs vitesses de gonflement d'autre part. Par contre il apparaît clairement qu'il y a une relation entre la capacité de dégradation des solvants et le temps qu'ils mettent pour atteindre l'équilibre. En d'autres termes il y a une relation entre le pouvoir de dégradation des solvants et leur vitesse de diffusion ou de perméation à l'intérieur du polymère.

La figure 7.3 montre la variation de la capacité de dégradation des solvants en fonction du temps qu'ils mettent pour atteindre leur taux de gonflement à l'équilibre. Il semble que le pouvoir de dégradation des solvants soit lié au temps mis pour atteindre l'équilibre par une relation de type exponentielle telle que :

$$C_d = \beta + \exp(-\alpha X) \quad (7.4)$$

Où α et β sont deux constantes, X étant le temps mis par le solvant pour atteindre le taux de gonflement à l'équilibre :

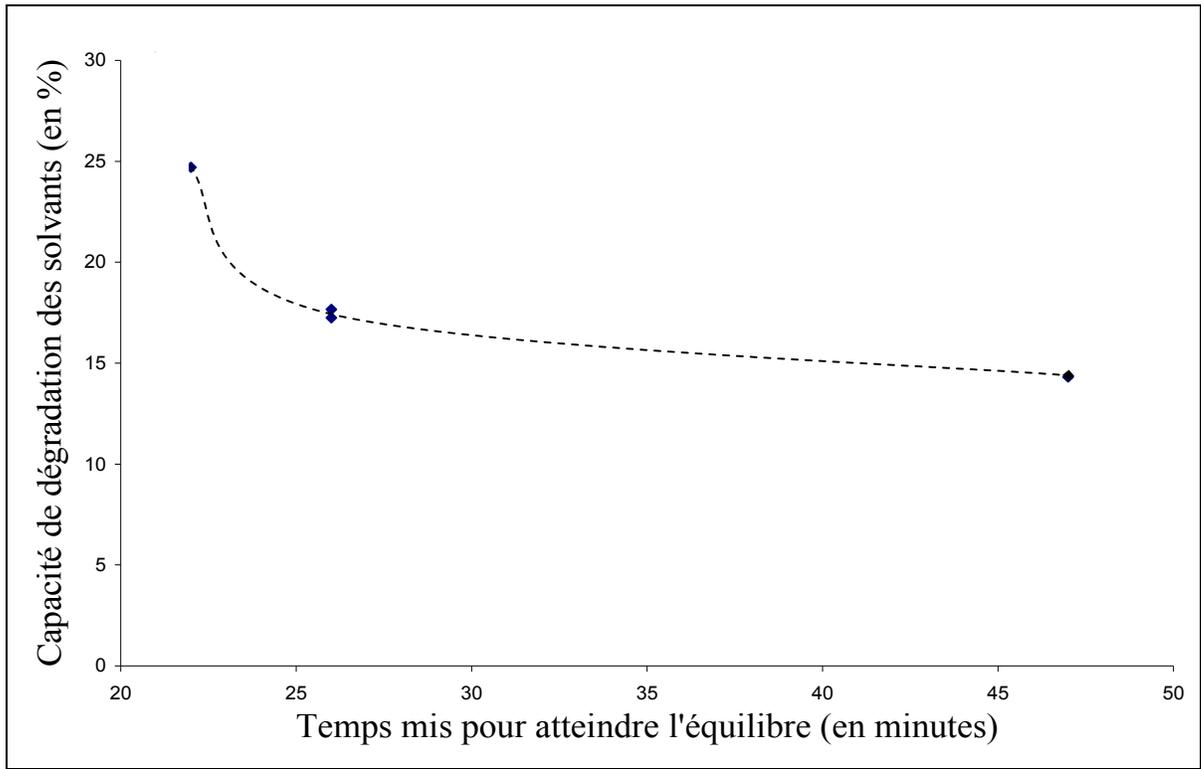


Figure 7.3 Variation de la capacité de dégradation des solvants en fonction du temps qu'ils mettent pour atteindre l'équilibre.

7.3.3 Étude de l'effet des paramètres de diffusion et de perméabilité sur la capacité de dégradation des solvants

L'étude préliminaire réalisée précédemment démontre qu'il semble exister un lien entre le pouvoir de dégradation des solvants et la vitesse de perméation des solvants ou encore avec leur vitesse de diffusion. Ces facteurs sont caractérisés par différentes valeurs.

Concernant la vitesse de perméation d'un solvant, cette dernière se caractérise par la mesure du temps de claquage du matériau et le calcul du taux de perméation du solvant. Quand une membrane en polymère est mise en contact avec un liquide, ce dernier diffuse à travers le matériau et ressort éventuellement par la paroi opposée. Le temps mis par le solvant pour traverser la membrane est appelé temps de claquage t_c . À ce temps de claquage est associé un taux de perméation τ_p . Le taux de perméation se mesure quand la perméation du solvant à

travers le matériau atteint un régime stationnaire. Ce dernier s'exprime en $\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ (G. Perron 2002).

La vitesse de diffusion elle est contrôlée par le coefficient de diffusion D qui s'exprime en $\text{cm}^2.\text{sec}^{-1}$.

Lors de leurs travaux sur la résistance des vêtements de protection aux mélanges de solvants industriels, G. Perron et al (G. Perron 2002) ont travaillé sur les gants en butyle Best 878 de 0,78 mm. Ils ont notamment mesuré le coefficient de diffusion, le temps de claquage et le taux de perméation de ces gants pour plusieurs solvants purs.

Ces auteurs ont déterminé le temps de claquage ainsi que le taux de perméation de chaque solvant en utilisant les méthodes de perméation décrites dans les normes ASTM F-739 et F-1407 (G. Perron 2002). La méthode F-739 utilise à une cellule de perméation composée de deux chambres; l'une dans laquelle se trouve le solvant liquide ou gazeux, l'autre est destinée à collecter les vapeurs du solvant une fois qu'elles ont traversé l'échantillon. On place le matériau à étudier entre les deux chambres, l'étanchéité étant assurée par des joints en Téflon. Les vapeurs du solvant sont amenées par le collecteur à un détecteur pour analyse. Dans la méthode de perméation gravimétrique, la cellule de perméation n'a qu'une chambre où se trouve le solvant liquide. La cellule de perméation contenant le solvant, est fermée par l'échantillon lui-même et est placée sur une balance possédant une grande sensibilité (au moins 1 mg de précision) et le passage du solvant à travers le matériau est suivi en fonction de la perte de masse enregistrée par la balance. Le temps de claquage est défini comme le temps écoulé entre le premier contact du solvant avec la paroi externe du matériau et la détection des premières traces du solvant à la paroi interne du matériau (G. Perron 2002).

Une autre méthode a été développée par ces auteurs, il s'agit de la ``méthode volumétrique''. La méthode volumétrique a été mise en place pour pouvoir étudier la perméation des solvants peu volatils. Elle consiste à placer un liquide dans une cellule fermée par une membrane et à mesurer le changement de volume de liquide en fonction du temps. Ces variations de volume

proviennent bien sûr de la diffusion du liquide dans la membrane mais aussi de la déformation de la membrane suite à son gonflement. À partir de ces variations de volume, les auteurs peuvent déterminer : le temps de claquage (t_c) et le taux de perméation à l'équilibre (τ_{pv}). La méthode volumétrique mesure la quantité de solvant qu'il faut rajouter pour compenser la variation du volume de solvant dans la cellule (G. Perron 2002). Le montage expérimental de la méthode volumétrique est décrit à la figure 7.4.

Les coefficients de diffusion sont eux déterminés par des mesures de cinétique de sorption. Un échantillon d'un film du polymère est exposé aux vapeurs d'un solvant à une pression connue et on enregistre l'augmentation de poids avec le temps.

L'équation décrivant ce processus de diffusion fickienne pour une pièce de polymère d'épaisseur e est (G. Perron 2002):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp(-D(2m+1)^2 \pi^2 t / e^2) \quad (7.5)$$

Où M_t et M_∞ sont respectivement, la masse à un temps t et la masse à un temps infini. On constate que le terme exponentiel décroît rapidement avec m . Si on définit une demi-vie telle que $t = t_{1/2}$ lorsque $M_t / M_\infty = 0,5$, alors on obtient l'approximation suivante :

$$\frac{1}{2} \cong 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t_{1/2}}{e^2}\right) \quad (7.6)$$

On calcule un D moyen à partir du graphique de M_t / M_∞ versus $t^{0,5}/e$ à $M_t / M_\infty = 1/2$ par la relation suivante:

$$D = \frac{0.04919e^2}{t_{1/2}^2} \quad (7.7)$$

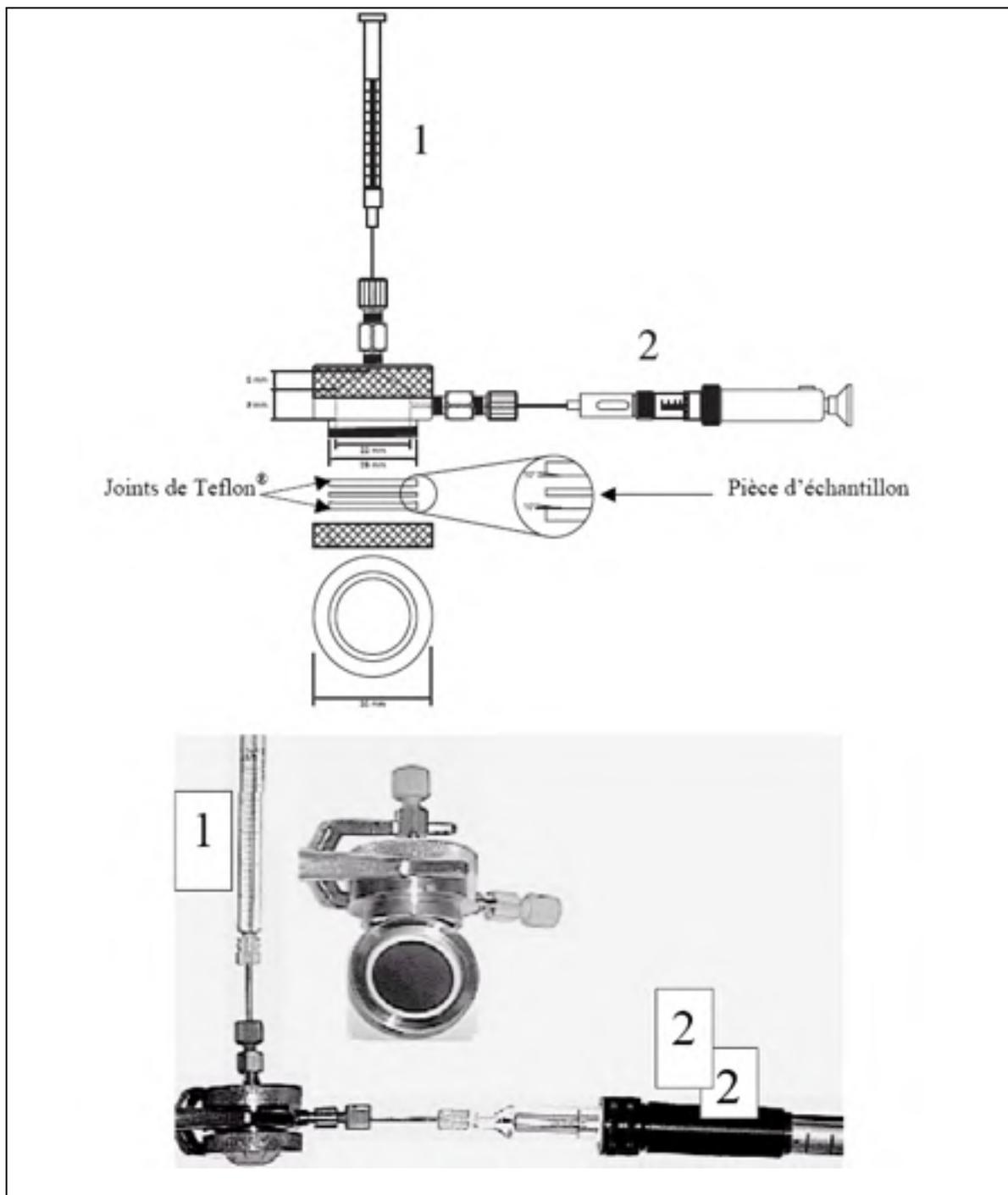


Figure 7.4 Représentation schématique et photographique de la cellule volumétrique. Les numéros 1 et 2 représentent respectivement la seringue de détection de niveau de solvant et la seringue de précision pour mesurer le volume du liquide qui traverse ou gonfle la membrane.

Tirée de Perron (G. Perron 2002)

En utilisant ces différentes techniques de mesure, G. Perron et al ont déterminé le temps de claquage par la méthode gravimétrique (t_{cG}) et la méthode volumétrique (t_{cV}), le taux de perméation par la méthode volumétrique (τ_{pv}) et la méthode gravimétrique (τ_{pg}) et le coefficient de diffusion par la méthode gravimétrique (D_G) et la méthode volumétrique (D_V) des gants en butyle Best-878 pour trois des quatre solvants que nous avons utilisé, c'est-à-dire : l'hexane, le xylène et le trichloroéthylène. Ces résultats sont présentés dans le tableau 7.3. Malheureusement l'hexène ne fait pas partie des solvants qui ont été utilisés par G. Perron et al lors de leur étude. La suite de notre étude qualitative ne se fera donc qu'avec les trois solvants cités précédemment.

Tableau 7.3 Paramètres de perméation de l'hexane, le trichloroéthylène et le O-Xylène pour les gants en butyle Best-878

| Solvants | t_{cG} (min) | t_{cV} (min) | τ_{pg} ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$) | τ_{pv} ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$) | D_G (10^{-7} $\text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$) | D_V (10^{-7} $\text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$) |
|-------------------|----------------|----------------|---|---|---|---|
| Hexane | 31 | 19 | 665 | 974 | 12.9 | 14.5 |
| Trichloroéthylène | 15 | 15 | 3570 | 4330 | 11.3 | 12.8 |
| O-Xylène | 28 | 26 | 665 | 1220 | 3.64 | 6.02 |

Nous allons maintenant étudier la variation du pouvoir de dégradation des solvants en fonction de chacun des six paramètres présentés dans le tableau, afin de voir s'il existe une relation entre la capacité de dégradation des solvants et l'un des paramètres de perméation des gants en butyle Best 878.

La variation de la capacité de dégradation des solvants en fonction de leurs temps de claquage calculé par la méthode gravimétrique et la méthode volumétrique pour les gants en butyle Best 878 est représentée à la figure 7.5 :

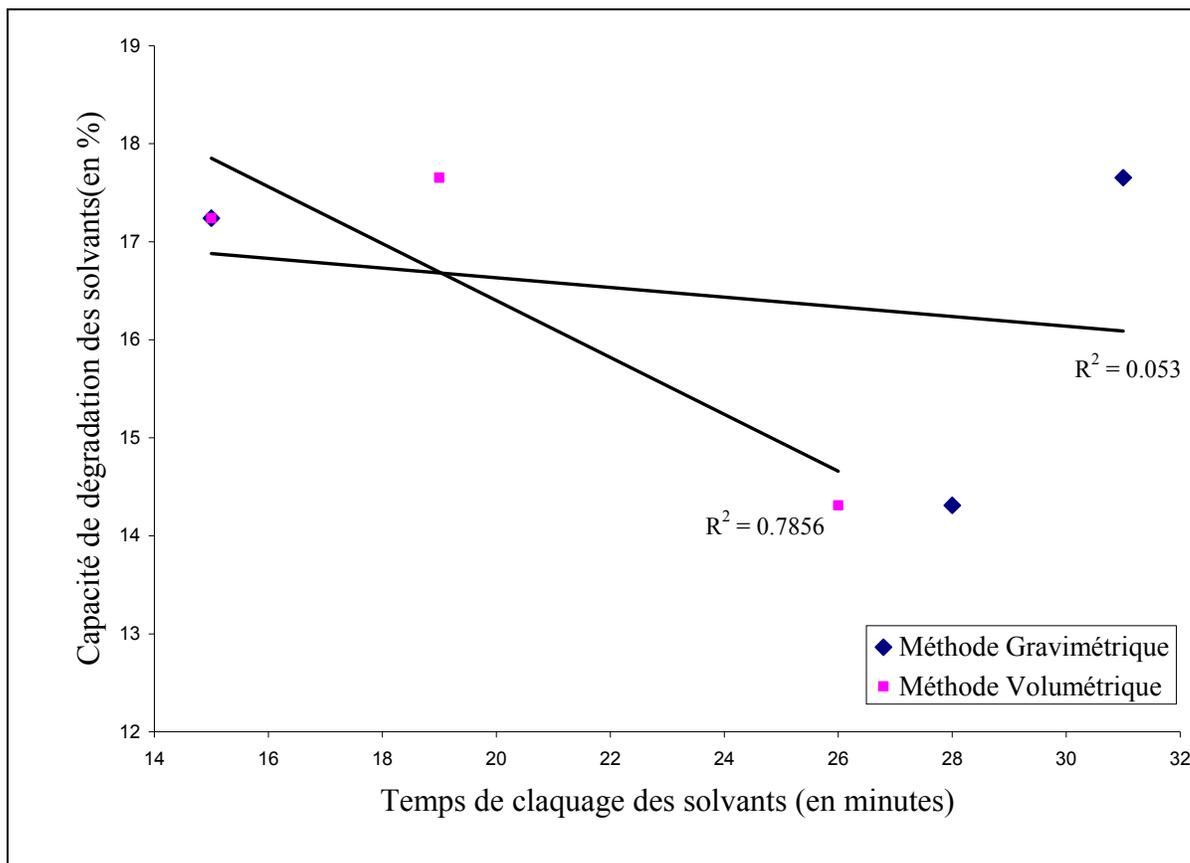


Figure 7.5 Variation de la capacité de dégradation des solvants en fonction de leurs temps de claquage calculés par la méthode gravimétrique et la méthode volumétrique pour les gants en butyle Best 878.

La variation de la capacité de dégradation des solvants en fonction de leur taux de perméation calculé par la méthode gravimétrique et la méthode volumétrique pour les gants en butyle Best 878 est représentée à la figure 7.6 :

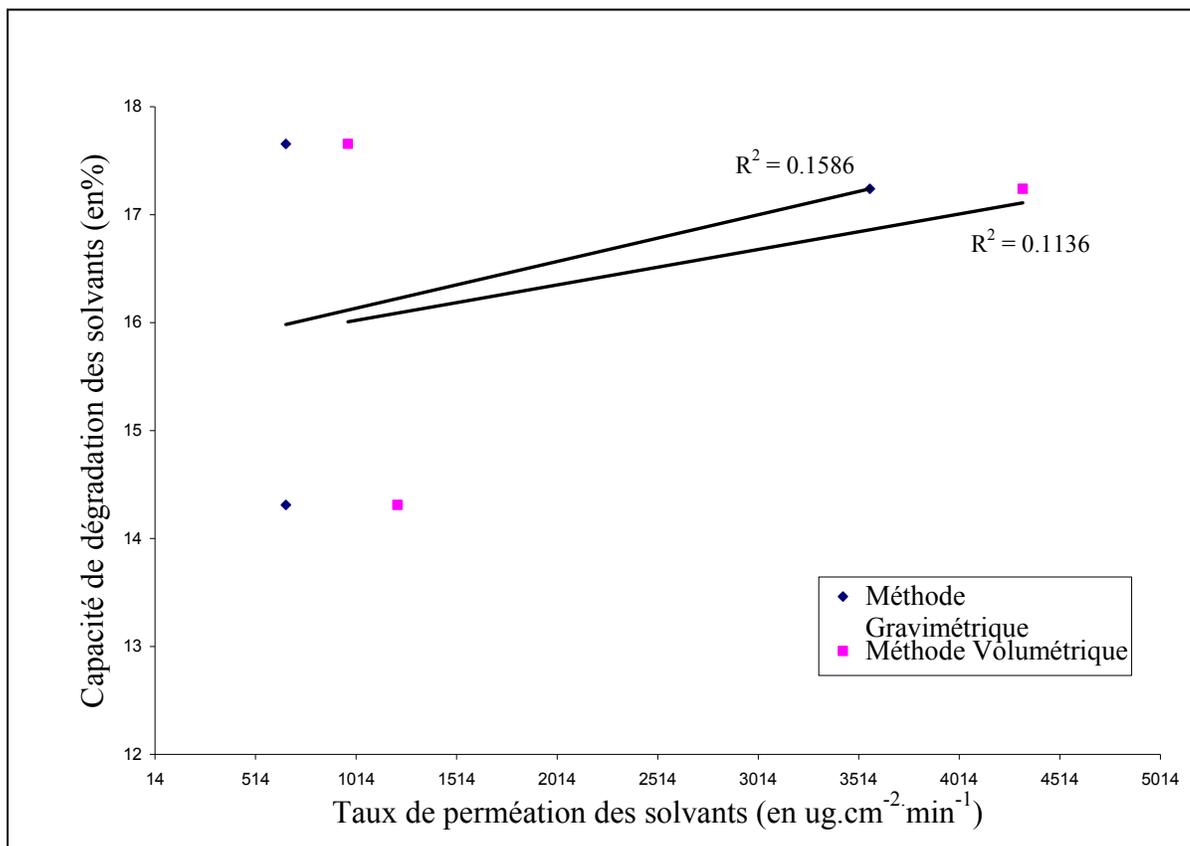


Figure 7.6 Variation de la capacité de dégradation des solvants en fonction de leurs taux de perméation calculés par la méthode gravimétrique et la méthode volumétrique pour les gants en butyle Best 878.

La variation de la capacité de dégradation des solvants en fonction de leur coefficient de diffusion calculé par la méthode gravimétrique et la méthode volumétrique pour les gants en butyle Best 878 est représentée à la figure 7.7 :

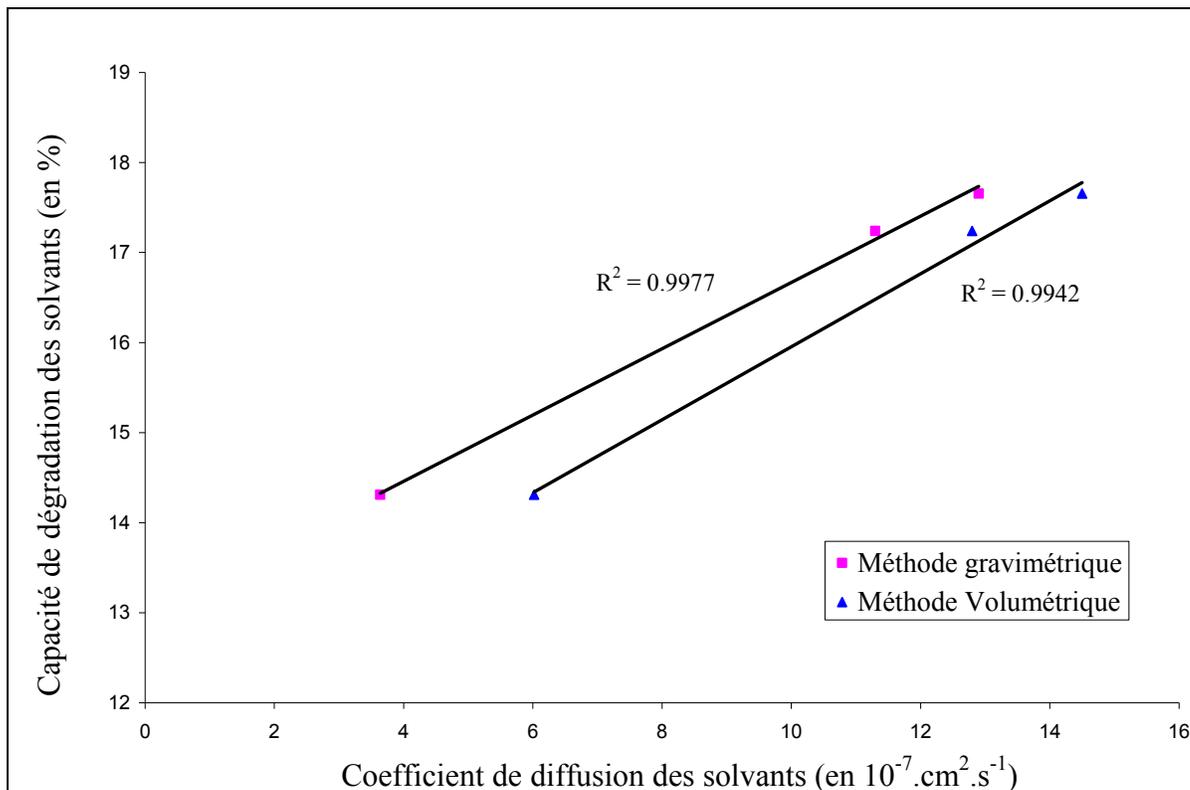


Figure 7.7 Variation de la capacité de dégradation des solvants en fonction de leurs coefficients de diffusion calculés par la méthode gravimétrique et la méthode volumétrique pour les gants en butyle Best 878.

Le tableau 7.4 montre les coefficients de corrélation (R_{Cd}) obtenu entre la variation de chacun des six paramètres étudiés et la variation de la capacité de dégradation des solvants :

Tableau 7.4 Coefficients de corrélation R_{Cd} (\sqrt{R}), obtenu entre la variation de chacun des six paramètres étudiés et la variation de la capacité de dégradation des solvants

| Paramètres | t_{cG} (min) | t_{cV} (min) | τ_{pg} ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) | τ_{pv} ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) | D_G ($10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$) | D_V ($10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$) |
|------------|----------------|----------------|---|---|---|---|
| R_{Cd} | -0.23 | -0.89 | +0.4 | +0.34 | +0.9988 | +0.997 |

Les coefficients de corrélation obtenus montrent de façon claire qu'il existe une relation entre les coefficients de diffusion des solvants dans les gants en caoutchouc butyle et leur capacité à dégrader le matériau. En effet que ce soit avec la méthode gravimétrique ou volumétrique on obtient des coefficients de corrélation très proches de un (100%). Néanmoins cette étude n'a été menée que sur trois solvants et les conclusions qui en découlent mériteraient d'être confirmées.

Il serait donc intéressant de vérifier si les résultats que l'on a obtenus pour les gants en butyle sont aussi valables pour la plaque en butyle que nous avons utilisée. Le problème est que nous ne disposons pas de données de perméabilité pour la plaque en butyle. Cependant si on compare les effets d'un solvant sur la plaque en butyle et sur le gant en butyle, bien qu'ils ne sont pas identiques, ils présentent une très bonne corrélation.

Lors des tests sur la plaque et sur les gants en butyle les solvants trichloroéthylène et hexane ont été tous les deux utilisés. Les données obtenues pour ces solvants à la fois pour la plaque en butyle et les gants Best 878 sont récapitulées dans le tableau 7.5.

Tableau 7.5 Comparaison des effets du trichloroéthylène et de l'hexane sur la plaque (P) et les gants (G) en caoutchouc butyle

| Solvants | S_{vP} (%) | S_{vG} (%) | S_{vP} / S_{vG} | C_{dP} (%) | C_{dG} (%) | C_{dP} / C_{dG} |
|-------------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|--------------|-------------------|
| Trichloroethylene | 225 | 312 | 0.72 | 13.9 | 17.24 | 0.80 |
| Hexane | 136 | 198 | 0.69 | 14 | 17.64 | 0.79 |

Ces résultats montrent que bien que les effets du trichloroéthylène et de l'hexane sur la plaque en butyle ne sont pas identiques, d'un point de vue quantitatif, à ceux mesurés sur les gants Best 878, on remarque cependant qu'ils montrent une certaine similitude et qu'il semble y avoir une bonne corrélation entre les effets des solvants sur la plaque en butyle et ces mêmes effets sur les gants Best 878. Cette corrélation est mise en valeur par le calcul du rapport des effets pour les taux de gonflement S_{vP} / S_{vG} et la capacité de dégradation des

solvants C_{dP}/C_{dG} qui sont très proches pour les deux solvants. On peut donc émettre l'hypothèse qu'il en est de même pour les coefficients de diffusion des solvants dans la plaque de butyle et les gants Best 878. Bien que les coefficients de diffusion des solvants ne doivent vraisemblablement pas être les mêmes pour la plaque en butyle et les gants best 878, on peut néanmoins supposer qu'il existe un rapport de proportionnalité entre ces valeurs. Et donc que l'étude de l'effet des coefficients de diffusion sur la capacité de dégradation des solvants pour la plaque en butyle peut être "extrapolée" à partir des mesures de coefficients de diffusion effectuées sur les gants Best 878.

Lors de leurs travaux G. Perron et al ont aussi étudié l'effet du chloroforme et du cyclohexane sur les gants Best 878. Ces deux solvants font partie de ceux que nous avons étudiés dans le cas de la plaque en butyle. Cela nous a permis d'analyser la variation du taux de dégradation de la plaque de butyle (taux de perte de masse après les trois jours d'immersion dans chacun des solvants) en fonction de la variation de la valeur des coefficients de diffusion pour le trichloroéthylène, l'hexane, le cyclohexane et le chloroforme, ces derniers ayant été mesurés sur les gants Best 878. Les résultats sont présentés dans la figure 7.8. Comme on peut le voir on obtient de très bons coefficients de corrélation aussi bien avec les mesures effectuées par la méthode gravimétrique que par la méthode volumétrique. Bien que ces résultats se basent sur l'hypothèse que les coefficients de diffusion des solvants dans les gants Best 878 sont proportionnels à ceux de la plaque en butyle, on peut dire qu'ils confirment le fait qu'il y a une étroite relation entre les coefficients de diffusions des solvants et leur capacité à dégrader le matériau.

Évidemment ce n'est pas le coefficient de diffusion en lui même qui va dégrader le matériau mais le flux de solvant qu'il va générer au sein du polymère. En effet selon la première loi de Fick (Fick 1855; G. Perron 2002) on a :

$$J = -D \frac{dc}{de} \quad (7.8)$$

Où J, le flux, est en $\text{mg cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ et D, le coefficient de diffusion, est en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Le signe négatif indique que la diffusion procède dans la direction de concentration plus faible.

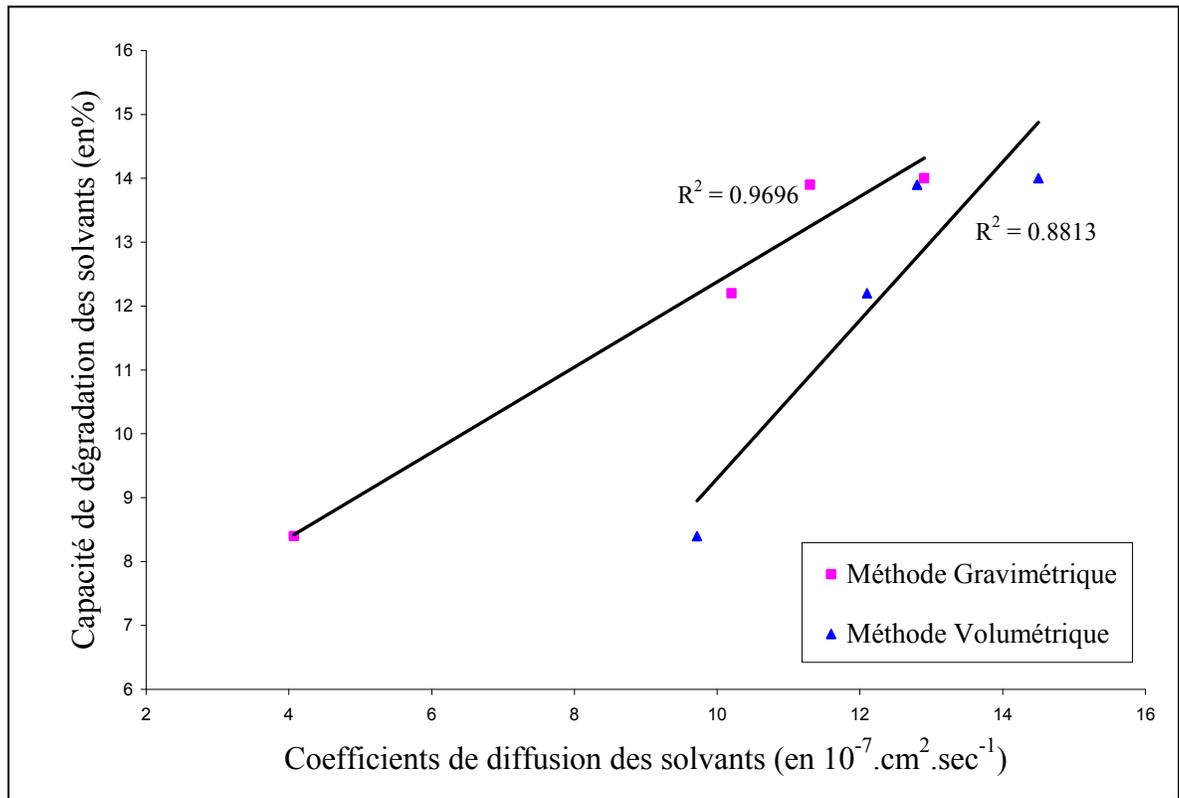


Figure 7.8 Variation de la capacité de dégradation des solvants pour la plaque en butyle en fonction de leurs coefficients de diffusion calculés par la méthode gravimétrique et la méthode volumétrique sur les gants Best 878.

Une façon plus connue de représenter la première loi de Fick (G. Perron 2002) est l'équation suivante :

$$J = -D \frac{(C_e - C_i)}{e} \quad (7.9)$$

Où C_e et C_i sont les concentrations du solvant respectivement à la paroi externe et interne du matériau e étant la distance entre les parois interne et externe. Lors d'un test de perméation, la concentration du solvant à la paroi interne du matériau est pratiquement nulle, la diffusion sera donc seulement proportionnelle à la concentration du solvant à la paroi externe. Les deux équations représentent la diffusion idéale, c'est-à-dire lorsque D est une constante indépendante de la concentration. Lorsque ces conditions sont réalisées, on parle d'un comportement fickien. Cependant cela n'est pas toujours le cas (Alfrey Jr. T 1966; Weisenberger LA 1990; Grinsted RA 1992; Masaro and Zhu 1999).

Lors du gonflement d'un élastomère par un solvant, le flux qui sera généré par la diffusion de ce dernier, peut éventuellement dégrader le matériau en engendrant un phénomène de gonflement différentiel. Cette hypothèse est confirmée par le fait que comme nous l'avons remarqué sur les figures 6.3, 6.4, 6.5 et 6.6 la forme et les dimensions des échantillons ont une influence sur la capacité de dégradation des solvants.

Finalement, il est logique que le flux des solvants et leur capacité à dégrader le matériau par gonflement différentiel soient liés. Puisque ces phénomènes dépendent tous les deux du gradient de concentration d'espèces entre la surface et le volume du matériau. Le flux dépend de ce gradient en termes de différence de concentration d'espèces entre les couches externes (surface) et les couches internes (volume), tandis que le gonflement différentiel en dépend en terme de différence de volume d'espèce entre couches externes et couches internes.

Ces résultats prouvent, encore une fois, l'importance de la diffusion dans tout ce qui concerne le gonflement des polymères par les solvants et ses conséquences sur les propriétés du matériau.

Cette étude a été menée en considérant que la diffusion des solvants dans les matériaux étudiés, est de type fickéen, ce qui est généralement le cas pour les élastomères. Cependant afin de mieux comprendre le phénomène de gonflement du caoutchouc butyle il serait intéressant de connaître le ou les modèles de diffusion que suivent les solvants au sein du

matériau (Vrentas JS 1991; Zhu XX 1992; Zhu XX 1993; Masaro and Zhu 1999). Cela pourrait permettre de comprendre entre autre comment les solvants modifient la disposition spatiale des molécules du réseau.

CONCLUSION

A l'heure où les polymères, et particulièrement les élastomères, sont de plus en plus utilisés dans notre société : l'aéronautique, l'aérospatial, les équipements de protection civile et militaire et même dans le génie civil, il devient nécessaire de comprendre et de prévoir la résistance de ces matériaux face aux facteurs environnementaux.

Parmi ces facteurs, la résistance des polymères face aux solvants et aux contaminants revêt une importance majeure, puisque, les polymères ont une tendance naturelle à absorber les solvants ou tout autre contaminant capable d'accroître l'entropie du matériau.

Le gonflement des élastomères par un solvant est donc un phénomène courant qui pourtant, peut avoir des conséquences graves sur les propriétés du matériau. Il faut donc se pencher sérieusement sur ce problème. Car il est évident que dans plusieurs de ces secteurs, la santé et la sécurité des utilisateurs dépendent étroitement de la résistance de ces matériaux face aux solvants.

Dans cette optique les résultats de nos recherches présentent un grand intérêt. En effet, ces travaux démontrent que bien que le gonflement soit un phénomène réversible, ses conséquences sur la structure physicochimique et les propriétés des élastomères ne le sont pas toujours. Comme les tests qui ont été réalisés sur le caoutchouc butyle le prouvent, le gonflement d'un élastomère par un solvant peut modifier de façon permanente l'ensemble des propriétés de ce dernier, affectant aussi bien les comportements physique, thermique, mécanique que les propriétés barrières du matériau.

Ces dégradations ne sont pas liées au taux de gonflement maximal atteint par l'élastomère dans chacun des solvants mais plutôt au taux de perte de masse enregistré après dégonflement total du matériau.

Une autre remarque importante qui a été faite lors de ces travaux est que le fait d'atteindre le taux de gonflement à l'équilibre ne veut pas forcément dire que l'état d'équilibre a été atteint. En effet comme nous l'avons démontré dans le chapitre 5, le système solvant-polymère peut continuer à évoluer pendant plusieurs jours après que le taux de gonflement se soit stabilisé, conduisant à une aggravation de la dégradation de la structure et des propriétés du polymère.

Par ailleurs la preuve a été faite dans le chapitre 6 que la fréquence de cycles de gonflement amplifie le taux de dégradation du polymère. Ceci nous a permis d'émettre l'hypothèse que ces dégradations sont la conséquence d'un phénomène d'endommagement par gonflement différentiel. La fréquence d'exposition d'un polymère à un solvant est donc un paramètre d'endommagement majeur. Il est important de la prendre en compte, surtout si le matériau en question est destiné à être régulièrement en contact avec des solvants ou autres contaminants chimiques, tels que : les gants, les bottes et tous les équipements de protection en polymère utilisés contre les risques chimiques. Il faudrait donc que, pour certains usages à hauts risques, les fabricants et surtout les utilisateurs favorisent l'emploi d'équipements de protection à usage unique.

Certes, le gonflement d'un élastomère par un solvant est un phénomène pluridisciplinaire et extrêmement complexe. Il sera difficile de mettre à jour l'ensemble des processus physiques, chimiques et cinétiques qui le composent. Cependant le gonflement reste un phénomène scientifique répondant à ce titre à une certaine logique mathématique. Comme nous l'avons proposé dans nos travaux, si on réussit à identifier les paramètres participant à cette logique, il deviendra peut être possible de déterminer la loi qui lie ces différents paramètres entre eux. Il est clair que cette loi dépendra de la nature du polymère. Cependant, il est probablement possible d'établir de façon empirique des tables qui permettront d'identifier clairement les risques que présentent les solvants pour les polymères les plus courants. En particulier pour ceux utilisés dans la confection d'équipements de protection contre les risques chimiques tels que le caoutchouc butyle.

Les travaux réalisés lors de cette étude ont permis de mieux comprendre le phénomène de gonflement du caoutchouc butyle par un solvant ainsi que ses conséquences sur les propriétés du matériau. Ils nous ont permis de réaliser que le gonflement des élastomères par les solvants n'est pas qu'un phénomène purement chimique mais plutôt un phénomène chimicomécanique où des paramètres mécaniques tel que la structure des chaînes moléculaire du polymère, la mobilité moléculaire de ces chaînes ainsi que l'énergie mécanique créée dans l'élastomère par la pénétration du solvant, ont une influence majeure.

Étant donné que l'on ne peut pas vraiment modifier la nature chimique des élastomères, si on veut améliorer la résistance de ces matériaux face aux solvants, cela revient en fait à améliorer la tenue de ces paramètres mécaniques en présence de solvants afin de diminuer au maximum la capacité qu'ont ces derniers à diffuser dans les polymères et à les gonfler.

Dans cette optique, ces travaux ont démontré que le meilleur moyen d'améliorer la résistance du caoutchouc butyle et des élastomères face aux solvants est d'augmenter d'une part l'énergie mécanique créée par l'élastomère lors de la pénétration du solvant (W_{MOL}), et d'autre part de réduire au maximum la mobilité moléculaire des chaînes polymères en présence de solvants. Les pistes que l'on propose pour atteindre cet objectif sont la recherche de nouveaux systèmes de réticulation afin d'optimiser W_{MOL} et le développement d'additifs spécifiques capables de réduire la mobilité des chaînes moléculaires des élastomères en présence de solvants.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ajaal, T. T. and R. W. Smith (2009). "Employing the Taguchi method in optimizing the scaffold production process for artificial bone grafts." *Journal of Materials Processing Technology* 209(3): 1521-1532.
- Alexis, J. and P. Alexis (1999). *Pratique industrielle des plans d'expériences : la qualité à moindre coût : l'approche Taguchi*. Paris, Paris : AFNOR.
- Alexis, J. (1995). *Pratique industrielle de la méthode Taguchi : les plans d'expériences*. Paris, Paris : Association française de normalisation.
- Alfrey Jr. T, Gume EF, Lloyd WG. (1966). *J Polym Sci Part C*(12): 249.
- Aminabhavi, T. M., S. B. Harogopad, et al. (1991). "Rubber - Solvent Interactions." *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* C31(4): 433-498.
- Ansell (2007). «AnsellPro.com Home: Ansell product catalog ». In le site de la compagnie Ansell consulté le 20 novembre 2009.
- Antony, J. (2001). "Simultaneous optimisation of multiple quality characteristics in manufacturing processes using Taguchi's quality loss function." *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 17(2): 134-138.
- Arenz, R. J. and R. F. Landel (1977). "A note on comparison of gaussian statistical and Mooney-Rivlin theories of rubber elasticity." *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 15: 193-195.
- Baban, C. F., M. Baban, et al. (2008). Reliability improvement of deformation tools with the Taguchi robust design. 54th Annual Reliability and Maintainability Symposium, RAMS 2008, January 28, 2008 - January 31, 2008, Las Vegas, NV, United states, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.
- Bakhshandeh, G. R. and J. E. Stuckey (1992). "Reduction of molecular chain ends in natural rubber vulcanisates." *Iranian Journal of Polymer Science and Technology (English Edition)* 1(1): 25-31.
- Ballauff, M., D. Wu, et al. (1984). "Phase equilibria in liquid crystalline systems. Part I. Synthesis and liquid crystalline properties of oligomers of the p-oxybenzoate series." *Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics* 88(6): 524-530.

- Barton, A. F. M. (1990). CRC handbook of polymer liquid interaction parameters and solubility parameters. Boca Raton, Flor., CRC Press.
- Beerbower, A. (1973). "Environmental Capability of Liquids, in Interdisciplinary Approach to Liquid Lubricant Technology." NASA Publication SP-318: 365–431.
- Bel'skii, V. E. (2002). "The use of saturated vapor pressure at standard temperature in correlations of physicochemical properties." Russian Chemical Bulletin, International Edition 51(11): 2008-2013.
- Bestglove (2009). «Show a best glove: Chemrest chemical guide ». In le site de la compagnie Best gloves en ligne. Consulté le 20 novembre 2009.
- Braden, M., D. Latham, et al. (2005). "Observations on the swelling of cross-linked poly(dimethylsiloxane) networks by solvents." European Polymer Journal 41(12): 3069-3071.
- Bristow, G. M. and W. F. Watson (1958). "Cohesive energy densities of polymers." Faraday Society -- Transactions 54(431): 1731-1747.
- Chan, C.-M., T.-M. Ko, et al. (1996). "Polymer surface modification by plasmas and photons." Surface Science Report 24(1-2): 1-54.
- Chen, J. C., Y. Li, et al. (2009). "Taguchi-based Six Sigma approach to optimize plasma cutting process: An industrial case study." International Journal of Advanced Manufacturing Technology 41(7-8): 760-769.
- Clough, R. L. (2001). "High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 185(1-4): 8-33.
- Crank, J. (1953). "A theoretical investigation of the influence of molecular relaxation and internal stress on diffusion in polymers" Journal of polymer science 11(2): 151-168.
- Crank, J. (1957). "Diffusion with rapid irreversible immobilization." Faraday Society -- Transactions 53(416): 1083-1091.
- Crank, J. and G. S. Park (1949). "Evaluation of diffusion coefficient for chloroform in polystyrene from simple absorption experiments." Faraday Society -- Transactions 45(Part 3): 240-249.
- Crank, J. a. G. S. P. (1968). Diffusion in polymers. London;New York, London ; New York : Academic Press.

- Datta, S., A. Bandyopadhyay, et al. (2008). "Grey-based taguchi method for optimization of bead geometry in submerged arc bead-on-plate welding." *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 39(11-12): 1136-1143.
- De J. Van Coevorden, C. M., A. R. Bretones, et al. (2009). "A new implementation of the hybrid taguchi GA: Application to the design of a miniaturized Log-Periodic Thin-Wire antenna." *Applied Computational Electromagnetics Society Journal* 24(1): 21-31.
- Defense, A. (2009). «Personal protective equipment: le gant moulé AirBoss (AMG) ». In site de Airboss-Defense. Consulté le 20 novembre 2009.
- Desclozeaux B., Laverdière F, et al (1999). ``Dossier Couplage`` en ligne. 51p. Consulté le 10 septembre 2009.
- Dolbow, J., E. Fried, et al. (2004). "Chemically induced swelling of hydrogels." *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 52(1): 51-84.
- Encarta (2009). "Loi de Gauss." in le site de l'Encyclopedie Encarta en ligne. Consulté le 6 octobre 2009.
- Erman, B. and P. J. Flory (1984). "Equation of state theory of mixtures and the polymer-solvent interaction parameter" *Polymer Communications (Guildford, England)* 25(5): 132-133.
- Evitherm. (2008). "Calorimetric Methods: The three types of calorimeters", In le site de la compagnie Evitherm. Consulté le 25 novembre 2009
- Exxonmobil (2002). `` ExxonMobil : Butyl Polymers: ChemicalPharmaceutical packaging`` In le site de la compagnie ExxonMobil en ligne.
http://www.exxonmobilchemical.com/Public_Products/Butyl/Butyl_Polymers/Worldwide/Btl_ProductFrontPage.asp. Consulté en mars 2006
- Fedors, R. F. (1974). "A Method for Estimating both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids." *Polym. Eng. Sci* 14(2): 147–154, 472.
- Fick, A. (1855). *Ann. Physik, Leipzig* 170: 59.
- Fisher, R. A. (1922). "On the mathematical foundations of theoretical statistics." *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 222: 309–368.
- Fisher, R. A. (1925). "Theory of statistical estimation." *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 22: 700-725.

- Fisher, R. A. (1925.). *Statistical Methods for Research Workers*. Edinburgh, Oliver and Boyd.
- Fisher, R. A. (1935). *The Design of Experiments*. London, Oliver and Boyd.
- Flory, P. J. (1944). "Network Structure and the Elastic Properties of Vulcanized Rubber." *Chem. Rev.* 35(1): 51-75.
- Flory, P. J. (1946). "Effects of molecular structure on physical properties of butyl rubber." *Industrial and Engineering Chemistry (Industrial Edition)* 38(4): 417-436.
- Flory, P. J. (1976). "Statistical thermodynamics of random networks" *Proceedings of The Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* 351(1666): 351-380.
- Flory, P. J. (1983). ``Theory of liquid crystallinity in polymers``. *Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society: Papers presented at the Washington, DC Meeting., Washington, DC, USA, ACS, Div of Polymer Chemistry.*
- G. Perron, JE. Desnoyers, J. Lara (2002). *Résistance des vêtements de protection aux mélanges de solvants industriel-Développement d'un outil de sélection*. Montréal, IRSST. R-305.
- Giasson, R. (2009). "Spectroscopie infrarouge Présentation de cette technique, théorie et applications." *Enligne*. p 16, http://www.wuestgroup.com/wuest/CHM1302%202005/CHM%201302_2005_Part%201_Giasson.pdf Consulté le 24 mai 2010.
- Gloves (2009). "Isolator gloves: Butyl Glove." In le site de la société Isolator Glove . Consulté le 9 septembre 2009.
- Grinsted RA, C. L., Koenig JL. (1992). *Macromolecules* 25: 1235.
- Group (1997). "Gas and Liquid Diffusion in Membranes: Membrane permselective processes." In le site du Mauritz Research Group. <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/diffuse.html>. Consulté le 20 août 2009.
- H. H. Willard, L. L. Merritt Jr., J. A. Dean et F. A. Settle Jr. (1981). *Instrumental Methods of Analysis*. New York, Wadworth Publishing Co.
- H. Okuno, T. Nishida et. T. Uragami (1995). *J. Polymer Sci. Part B, Polym. Phys.* 33: 299.
- Hansen, C. M. (2000). *Hansen solubility parameters a user's handbook*. Boca Raton, Fla., CRC Press.

- Hansen, C. M. (2002). "On predicting environmental stress cracking in polymers." *Polymer Degradation and Stability* 77(1): 43-53.
- Hansen, C. M. and A. Beerbower (1971). *Solubility Parameters*, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York, Standen, A.
- Harrabi, L., P. I. Dolez, et al. (2008). "Characterization of protective gloves stiffness: Development of a multidirectional deformation test method." *Safety Science* 46(7): 1025-1036.
- Hartley, G. S. and J. Crank (1949). "Some fundamental definitions and concepts in diffusion processes." *Faraday Society -- Transactions* 45(321): 801-818.
- Hildebrand, J. H. and R. L. Scott (1964). *The solubility of nonelectrolytes*. New York, Dover.
- International, S. (2007). "Soucy:Product :defense." In le site de la compagnie Soucy international en ligne.
<http://www.soucygroup.com/english/applications/defence/defence.htm>. Consulté le 16 Novembre 2009.
- Jipa, S., M. Giurginca, et al. (1996). "Thermo-oxidative behaviour of halobutyl and butyl elastomers." *Polymer Degradation and Stability* 54(1): 1-6.
- Jonquieres, A., D. Roizard, et al. (1994). "Use of Empirical Polarity Parameters to Describe Polymer Liquid Interactions - Correlation of Polymer Swelling with Solvent Polarity in Binary and Ternary-Systems." *Journal of Applied Polymer Science* 54(11): 1673-1684.
- Kloczkowski, A., M. A. Sharaf, et al. (1994). "Computer simulations on filled elastomeric materials." *Chemical Engineering Science* 49(17): 2889-2897.
- Kontou, E. (1994). "Stress-softening effects in elastomeric networks." *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 13(8): 756-766.
- Kuo, Y., T. Yang, et al. (2008). "The use of a grey-based Taguchi method for optimizing multi-response simulation problems." *Engineering Optimization* 40(6): 517-528.
- Kurt, M., E. Bagci, et al. (2009). "Application of Taguchi methods in the optimization of cutting parameters for surface finish and hole diameter accuracy in dry drilling processes." *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 40(5-6): 458-469.

- Licinio, P. and A. V. Teixeira (1998). Relaxation of ideal polymer networks. Summer School on Elasticity and Viscoelasticity: Nonlinear Instabilities in Fluids and Solids, 14-26 July 1997 Philosophical Magazine B (Physics of Condensed Matter: Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties, UK, Taylor & Francis.
- Luo, W.-B., C.-H. Wang, et al. (2007). "Time-stress equivalence: Application to nonlinear creep of polypropylene." *Journal of Central South University of Technology (English Edition)* 14(1 SUPPL.): 310-313.
- Makitra, R., H. Midyana, et al. (2005). "Computational study of the process of polymer swelling in organic solvents." *Journal of Physical Organic Chemistry* 18(8): 825-832.
- Makitra, R. G., E. A. Zaglad'ko, et al. (2004). "Solvent effect in swelling of butyl rubber and polybutadiene." *Russian Journal of Applied Chemistry* 77(2): 323-326.
- Man., V. L. (1987). "Permeation of Protective Clothing Materials: Comparison of Liquid Contact, Liquid Splashes and Vapors on Breakthrough Times " *American Industrial Hygiene Association Journal* 11(6): 551 – 555.
- Mark, J. E. (1975). "Constants $2C_1$ and $2C_2$ in phenomenological elasticity theory and their dependence on experimental variables." *Rubber Chemistry and Technology* 48(3): 495-512.
- Mark, J. E. (1982). "Experimental determinations of crosslink densities." *Rubber Chemistry and Technology* 55(3): 762-768.
- Mark, J. E. (2003). "Some recent theory, experiments, and simulations on rubberlike elasticity." *Journal of Physical Chemistry B* 107(4): 903-913.
- Mark, J. E., R. Abou-Hussein, et al. (2005). "Some simulations on filler reinforcement in elastomers." *Polymer* 46(21): 8894-8904.
- Masaro, L. and X. X. Zhu (1999). "Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids." *Progress in Polymer Science (Oxford)* 24(5): 731-775.
- McCrum, N. G., C. P. Buckley, et al. (1988). *The elastic properties of rubber. Principles of Polymer Engineering.* Oxford University Press, Oxford University Press,.
- McCrum, N. G., C. P. Buckley, et al. (1997). *Principles of Polymer Engineering.* New York, Oxford University Press.
- McKenna, G. B., K. M. Flynn, et al. (1988). "Mechanical and swelling behaviour of crosslinked natural rubber: Consequences of the Flory-Rehner hypothesis." *Polymer Communications (Guildford, England)* 29(9): 272-275.

- McKenna, G. B., K. M. Flynn, et al. (1990). "Swelling in crosslinked natural rubber. Experimental evidence of the crosslink density dependence of χ ;" *Polymer* 31(10): 1937-1945.
- N. Vahdat (1993). *J. Appl. Polym. Sci.* 50: 1833.
- N. Vahdat, H. Taylor, et A. Alsayegh (1992). *J. Appl. Polym. Sci.* 44: 1233.
- Nguyen, C. T. and T. Vu-Khanh (2009). Mechanics and mechanisms of puncture by medical needles. *Mesomechanics 2009*, June 24, 2009 - June 26, 2009, Oxford, United kingdom, Elsevier Ltd.
- Nguyen, C. T., T. Vu-Khanh, et al. (2009). "Puncture of elastomer membranes by medical needles. Part II: Mechanics." *International Journal of Fracture* 155(1): 83-91.
- North (2005). « Chemical resistance guide ». En ligne. 8p.
<http://www.ehs.ufl.edu/Lab/CHP/North.pdf>. Consulté le 4 septembre 2009.
- Okuzono, T. and M. Doi (2008). "Effects of elasticity on drying processes of polymer solutions." *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* 77(3): 030501 (4 pp.).
- Onazato, F. S. a. K. (1982). *J. Applied Polym. Sci.* 27: 4229.
- Pillet, M. (1992). *Introduction aux plans d'experiences par la methode Taguchi*. Paris, Paris : Editions d'Organisation Universite.
- Pillet, M. (1997). *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi*. Paris, Paris : Éditions d'Organisation.
- Priss, L. S. (1981). "Molecular origin of constants in the theory of rubber-like elasticity considering network chains steric interaction." *Pure & Applied Chemistry* 53: 1581-1596.
- Rivlin, R. S. (1948). "Large elastic deformations of isotropic materials III. Some simple problems in cylindrical polar co-ordinates." *Royal Society of London -- Philosophical Transactions Series A* 240(823): 509-525.
- Rivlin, R. S. and D. W. Saunders (1951). "Large elastic deformations of isotropic materials -- VII. Experiments on the deformation of rubber." *Royal Society of London -- Philosophical Transactions Series A* 243(865): 251-288.
- Roland, C. M. (1989). "The Mullins effect in crosslinked rubber." *Journal of Rheology* 33(4): 659-670.

- Roy, R. K. (2001). Design of experiments using the Taguchi approach : 16 steps to product and process improvement. New York, N.Y., New York, N.Y. : J. Wiley and Sons.
- Seymour, R. B. (1987). Polymers for engineering applications. Metals Park, Ohio, ASM International.
- Seymour, R. B. (1990). Engineering polymer sourcebook. New York, N.Y. Montréal, McGraw-Hill.
- Singh, A., B. D. Freeman, et al. (1998). "Pure and mixed gas acetone/nitrogen permeation properties of polydimethylsiloxane [PDMS]." *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 36(2): 289-301.
- Smallwood, I. M (1996). Handbook of organic solvent properties. London New York, Arnold; Halsted Press: xxi, 306 p.
- Sombatsompop, N. (1998). "Swelling characteristics of some natural rubber based elastomers." *Progress in Rubber and Plastics Technology* 14(4): 208-225.
- Sombatsompop, N. and K. J. Christodoulou (1997). "Penetration of aromatic hydrocarbons into natural rubber." *Polymers & Polymer Composites* 5(5): 377-386.
- Souvay, P. (2002). Plans d'expériences : méthode Taguchi. Paris Saint Denis La Plaine, France, Paris : Agence française de normalisation.
- Treloar, L. R. G. (2005). The physics of rubber elasticity. Oxford New York, Clarendon Press; Oxford University Press.
- Vrentas JS, Vrentas. CM. (1991). *J Appl Polym Sci* 42: 1931.
- Vu-Khanh, T. and M. El Majdoubi (2009). "Entropy change with yielding and fracture of polypropylene." *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 51(2): 111-116.
- Vu, T. B. N., T. Vu-Khanh, et al. (2005). "Progress in the characterization of the cutting resistance of protective materials." *Journal of ASTM International* 2(5): 399-413.
- Vu Thi, B. N., T. Vu-Khanh, et al. (2009). "Mechanics and mechanism of cut resistance of protective materials." *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 52(1): 7-13.
- Wagner, M. H. (1994). "Origin of the C_2 term in rubber elasticity." *Journal of Rheology* 38(3): 655-679.
- Weiner, J. H. and J. Gao (1990). "Intrinsic chain stress model for the Mooney effect in swollen networks." *Macromolecules* 23(6): 1860-1865.

- Weisenberger LA, Koenig. JL. (1990). *Macromolecules* 23: 2445.
- Weng, W.-C., F. Yang, et al. (2007). "Electromagnetics and antenna optimization using Taguchi's method." *Synthesis Lectures on Computational Electromagnetics* 18: 1-95.
- Wu, S.-J., S.-W. Shiah, et al. (2008). "Parametric analysis of proton exchange membrane fuel cell performance by using the Taguchi method and a neural network." *Renewable Energy* 34(1): 135-144.
- Yaws, C. L. (2003). *Yaws' handbook of thermodynamic and physical properties of chemical compounds physical, thermodynamic and transport properties for 5,000 organic chemical compounds*. Norwich, N.Y., Knovel.
- Xu, P. and J. E. Mark (1993). "Strain-induced crystallization in stretched polyisobutylene elastomers." *Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society* 34(2): 556.
- Zellers, E. T. (1993). "Three-dimensional solubility parameters and chemical protective clothing permeation. I. modeling the solubility of organize solvents in viton gloves." *Journal of Applied Polymer Science* 50(3): 513-530.
- Zellers, E. T., D. H. Anna, et al. (1996). "Critical analysis of the graphical determination of Hansen's solubility parameters for lightly crosslinked polymers." *Journal of Applied Polymer Science* 62(12): 2069-2080.
- Zellers, E. T., D. H. Anna, et al. (1996). "Improved methods for the determination of Hansen's solubility parameters and the estimation of solvent uptake for lightly crosslinked polymers." *Journal of Applied Polymer Science* 62(12): 2081-2096.
- Zhou, W., D. Heesom, et al. (2007). *Enhancing user-centered design by adopting the Taguchi philosophy*, Beijing, China, Springer Verlag.
- Zhu XX, Macdonald PM. (1992). *Macromolecules* 25: 4345.
- Zhu XX, Wang F., Nivaggioli T, Winnik MA, Macdonald PM. (1993). *Macromolecules* 26: 639