

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **14 février 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Madame Chloé JOST**

Titre de la thèse : Influence du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés de sorption d'eau dans des matériaux polymères modèles pour l'industrie du câble

Résumé



Les élastomères à base d'Éthylène Propylène Diène Monomère (EPDM) sont utilisés dans les accessoires des réseaux de distribution d'électricité sous-terrain, où ils assurent l'isolation des jonctions de câbles. Leur structure chimique apolaire confère, entre autres, à ces polymères l'hydrophobicité nécessaire à cette application. Cependant, en conditions d'utilisation, ces matériaux sont soumis à des environnements à l'origine de vieillissements thermo-oxydants. La thermo-oxydation induit l'incorporation d'atomes d'oxygène dans les chaînes d'EPDM, entraînant la formation de fonctions hydrophiles et la modification des architectures, dont il est attendu qu'elles conduisent à des modifications du transport d'eau. Cette thèse a ainsi pour objectif d'étudier l'influence du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés de sorption d'eau dans les accessoires en EPDM afin d'une part, de connaître les conséquences du vieillissement sur ces propriétés et, d'autre part, de voir si ces dernières peuvent être considérées comme des marqueurs du vieillissement. Deux polymères modèles sans charges, l'un réticulé au soufre et l'autre réticulé au peroxyde ont été soumis à un vieillissement thermique accéléré sous air, à des températures de 90, 110 et 130 °C. La caractérisation de la composition chimique et de la mobilité des chaînes en relation avec l'architecture de ces matériaux a permis de

mettre en évidence l'apparition de fonctions oxydées et d'une réticulation prédominante des chaînes durant la thermo-oxydation. Enfin, la thermo-oxydation de l'EPDM réticulé au peroxyde s'est avérée être plus rapide que celle du système réticulé au soufre. Les propriétés de sorption d'eau ont ensuite été évaluées à 25 et 70 °C, à l'état initial et après différentes durées de vieillissement. Les résultats ont permis d'établir que l'oxydation et ses conséquences sur la structure macromoléculaire entraînaient une diminution de la vitesse de diffusion de l'eau dans l'EPDM, et une augmentation de la quantité d'eau sorbée à l'équilibre thermodynamique. Les isothermes de sorption d'eau des EPDM ont pu être modélisées à l'aide des équations de Park et de GAB qui ont permis de discuter des évolutions, en fonction du vieillissement, de la quantité d'eau sorbée en forte interaction avec le matériau et de la taille moyenne des clusters d'eau formés à haute activité. Dans une seconde partie, ces mêmes caractérisations ont été effectuées sur des EPDMs réticulés au soufre et chargés avec des quantités identiques de kaolin d'une part, et de noir de carbone d'autre part. Un mélange kaolin/noir de carbone où chaque charge est présente avec des quantités comparables aux matériaux monochargés a également été étudié. Il a été montré que l'ajout de kaolin entraînait une accélération de la dégradation de l'EPDM, ce qui n'est pas le cas lors de l'ajout de noir de carbone seul. Les études de sorption sur les matériaux chargés ont par ailleurs montré que l'ajout de charges conduisait à une diminution de la vitesse de diffusion d'eau due à un effet de tortuosité, et une augmentation de la quantité d'eau sorbée à l'équilibre due à la sorption d'eau sur la surface des charges. Après thermo-oxydation, comme pour le matériau sans charge, une diminution du coefficient de diffusion et une augmentation de la quantité d'eau sorbée à l'équilibre sont observées, même pour des taux d'oxydation faibles. Le suivi des propriétés de sorption d'eau constitue donc un marqueur de vieillissement pertinent pour les isolants en EPDM utilisés dans l'industrie du câble.

Mots-clés : vieillissement thermo-oxydant, sorption d'eau, diffusion d'eau, EPDM