



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

École Nationale Supérieure des Mines de Nancy

Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie (SI2M)

ÉCOLE DOCTORALE :  
Énergie, Mécanique, Matériaux (EMMA)

## THÈSE DE DOCTORAT

# Évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques de composites à base caoutchoucs lors du photo-vieillessement

Présentée et soutenue publiquement le 08/11/2011

pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'INPL**

(Mention : Sciences des Matériaux)

par

**Grégory MERTZ**

### **Composition du jury :**

Roland SEGUELA  
Florence DELOR-JESTIN  
Sophie PEETERBROECK  
Bruno FAYOLLE  
Abdesselam DAHOUN  
David RUCH  
Fatima HASSOUNA

Rapporteur (INSA de Lyon)  
Rapporteur (Université de Clermont-Ferrand)  
Examineur (Materia Nova)  
Examineur (ENSAM Paris)  
Directeur de thèse (Ecole des Mines de Nancy)  
Co-directeur de thèse (CRP Henri Tudor)  
Membre invité (CRP Henri Tudor)



## *Remerciements*

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire de Physique et plasticité du département SI2M de l'école des Mines de Nancy et de l'unité des Matériaux du département Advanced Materials and Structures (AMS) du CRP Henri Tudor de Luxembourg.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mes directeurs de thèse à savoir Monsieur le Professeur Abdesselam Dahoun et plus particulièrement à Monsieur David Ruch, responsable du département AMS pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse et pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ce travail.

Je remercie également Madame Fatima Hassouna, chercheur au département AMS pour m'avoir encadré rigoureusement tout au long de ces années.

Je voudrais également remercier le Fond National de la Recherche (FNR) luxembourgeoise pour son soutien financier.

Pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail en tant que rapporteurs, je remercie vivement Monsieur le Professeur Roland Seguela, Directeur de Recherche à l'INSA de Lyon et Madame Florence Delor-Jestin, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand. J'exprime également ma sincère gratitude envers Madame Sophie Peeterbroeck, chercheur à Matéria Nova et, Monsieur Bruno Fayolle, chercheur à ENSAM de Paris, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je souhaite également remercier Monsieur Philippe Leclère, chercheur à l'Université de Mons, pour son implication dans la caractérisation par AFM. Ainsi que Madame Sophie Peeterbroeck, chercheur à Matéria Nova, pour son aide quant à l'élaboration des matériaux vulcanisés.

Je souhaite ensuite remercier Monsieur Frédéric Addiego, chercheur au département AMS pour sa disponibilité, son aide de dernière minute ainsi que ses corrections apportées à mon manuscrit. Que soit également remercié Monsieur Régis Vaudemont, Ingénieur au département AMS pour son aide inestimable et son implication pour la caractérisation mécanique de mes échantillons.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont apporté leur aide et leur soutien.

## *Remerciements*

D'un point de vu personnel, je ne saurais oublier mes amis de tous les jours, Julien, Cédric, Rony, Thierry, l'ensemble des doctorants, les personnes du labo carac, ainsi que Stéphanie et Claude Becker qui ont été les premiers à me faire découvrir le monde de la recherche et qui ont une part non négligeable quant à la réalisation de cette thèse.

A tous, Merci...



# Tables des matières

<b><u>Introduction générale .....</u></b>	<b><u>1</u></b>
---	-----------------

## **Chapitre 1: Synthèse bibliographique**

<b><u>Partie 1 : Les élastomères.....</u></b>	<b><u>11</u></b>
---	------------------

1.1) Rappel historique sur les caoutchoucs .....	11
1.2) Présentation du polybutadiène (PB) et du styrène butadiène rubber (SBR).....	13
1.3) Mise en forme et vulcanisation .....	15
1.4) Les additifs.....	18
1.5) Propriétés et applications des élastomères.....	19

<b><u>Partie 2 : Vieillessement des caoutchoucs lors du photo-vieillessement.....</u></b>	<b><u>20</u></b>
---	------------------

2.1) Les différents types de vieillessement .....	20
2.2) Cas particulier du vieillessement UV-visible en présence d'oxygène.....	21
2.3) Photo-oxydation du Polybutadiène et du Styrène Butadiène Rubber .....	24
a) Polybutadiène (PB).....	24
b) Styrène Butadiène Rubber (SBR).....	28
2.4) Effet des charges sur le mécanisme de photo-oxydation de la matrice .....	29
a) Le dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	30
b) Les colorants organiques .....	35

<b><u>Conclusions.....</u></b>	<b><u>39</u></b>
--------------------------------	------------------

## Chapitre 2 : Partie expérimentale

<b>1) Matériaux .....</b>	<b>45</b>
1.1) Les matrices .....	45
1.1.1) Polybutadiène (PB).....	45
1.1.2) Styrène Butadiène Rubber (SBR).....	46
1.2) Les charges d'intérêts .....	46
1.2.1) Le dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	46
1.2.2) Le colorant organique orange ou DAP .....	47
<b>2) Les différentes formulations .....</b>	<b>51</b>
2.1) Echantillons non vulcanisés .....	52
2.2) Echantillons vulcanisés .....	53
<b>3) Mise en œuvre .....</b>	<b>54</b>
3.1) Echantillons non vulcanisés .....	54
3.2) Echantillons vulcanisés .....	56
<b>4) Dispositif de photo-vieillissement : <i>Suntest</i> .....</b>	<b>56</b>
<b>5) Analyses physico-chimiques .....</b>	<b>58</b>
5.1) Spectrophotométrie infrarouge à transformée de fourrier .....	58
5.2) Spectrophotométrie UV-visible .....	59
5.3) Spectroscopie Raman.....	60
5.4) Analyse calorimétrique différentielle .....	61
5.5) Chromatographie d'exclusion stérique .....	61

5.6) Microscope électronique à balayage .....	62
5.7) Fraction de gel.....	62
<b><u>6) Détermination des profils d'oxydation .....</u></b>	<b>63</b>
6.1) Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier couplé à un microscope optique .....	63
6.2) Microscopie à Force Atomique.....	65
<b><u>7) Analyses des propriétés mécaniques .....</u></b>	<b>68</b>
7.1) A faible déformation : Analyse Mécanique Dynamique .....	68
7.2) A grande déformation : Essai de traction – Test d'élongation jusqu'à rupture .....	69

### **Chapitre 3 : Etude de la photo-oxydation des systèmes non vulcanisés**

<b><u>Introduction.....</u></b>	<b>77</b>
<b><u>1) Etude de la photo-oxydation des matrices PB, SBR5 et SBR23.....</u></b>	<b>78</b>
1.1) Photo-oxydation de la matrice polybutadiène (PB) .....	78
a) Analyse par IR .....	78
b) Analyse par UV-visible .....	84
c) Cinétique de photo-oxydation.....	85
1.2) Photo-oxydation de la matrice styrène butadiène rubber (SBR) .....	88
Conclusions .....	91
<b><u>2) Photo-oxydation en présence de charges : Effet du dioxyde de titane de type rutile (TiO<sub>2</sub>) et d'un colorant (DAP) .....</u></b>	<b>92</b>
2.1) Influence du TiO <sub>2</sub> .....	92



a) Analyse par IR .....	92
b) Cinétique de photo-oxydation .....	94
2.2) Influence du DAP .....	96
a) Analyse par IR .....	96
b) Analyse par UV-visible .....	98
c) Cinétique de photo-oxydation.....	99
d) Effet du DAP versus effet du TiO <sub>2</sub> .....	102
<b><u>Conclusions.....</u></b>	<b>106</b>

#### **Chapitre 4 : Etude de la photo-oxydation du système SBR23 vulcanisé**

<b><u>Introduction.....</u></b>	<b>113</b>
<b><u>1) Evolution des propriétés chimiques.....</u></b>	<b>114</b>
1.1) Photo-oxydation de la matrice SBR23 vulcanisée.....	114
a) Analyse par IR .....	114
b) Analyse par UV-visible .....	121
c) Cinétique de photo-oxydation.....	122
1.2) Photo-oxydation en présence de charges : Influence du TiO <sub>2</sub> et du DAP .....	122
a) Analyse par IR .....	122
b) Analyse par UV-visible .....	123
<b><u>2) Etude des profils de dégradation.....</u></b>	<b>125</b>
2.1) Analyse par microscopie FT-IR .....	125

2.2) Analyse par AFM.....	128
2.3) Corrélation entre profils micro FT-IR et AFM .....	135
<b><u>3) Evolution des propriétés mécaniques .....</u></b>	<b><u>137</u></b>
3.1) Faible déformation .....	137
3.2) Grande déformation .....	148
<b><u>4) Evolution des morphologies.....</u></b>	<b><u>159</u></b>
<b><u>5) Bilan .....</u></b>	<b><u>162</u></b>
<b><u>Conclusions.....</u></b>	<b><u>164</u></b>
<b><u>Conclusion générale et perspectives .....</u></b>	<b><u>167</u></b>
<b><u>Bibliographie .....</u></b>	<b><u>173</u></b>



# INTRODUCTION GÉNÉRALE



Au cours de leurs utilisations, les polymères et en particulier les caoutchoucs, matériaux constituant les matrices de notre étude, sont assujetties à divers agressions émanant de leur milieu environnant. Deux facteurs sont particulièrement néfastes vis-à-vis de ces matériaux, en l'occurrence la présence de l'oxygène et des rayonnements UV-visibles. L'action conjuguée de ces deux sources de contraintes conduisent à des phénomènes de dégradation des chaînes macromoléculaires encore appelé mécanisme de photo-oxydation se traduisant par une perte des propriétés d'usages du matériau. Au cours de l'irradiation, la structure chimique du matériau devient évolutive et se caractérise par la formation d'une couche oxydée à sa surface, liée à la diffusion de l'oxygène et à la pénétration des rayonnements UV-visibles. Cette couche dégradée se définit par une épaisseur d'environ quelques dizaines de micromètres et des propriétés intrinsèques différentes du cœur du matériau. Ainsi, la modification structurale n'ayant lieu qu'à l'extrême surface du matériau, l'impact sur la perte des propriétés fonctionnelles au cours de l'irradiation n'est pas évident à définir et ne représente que peu d'études dans la littérature. Ceci est d'autant plus complexe pour des caoutchoucs vulcanisés.

Afin de mettre en évidence l'influence de la couche oxydée sur la perte des propriétés mécaniques au cours de l'irradiation de matériaux vulcanisés, nous avons fait le choix de travailler sur des films minces.

L'effet de la présence de deux charges sur la nature chimique de la couche oxydée et les propriétés mécaniques des composites a été également investigué. Il s'agit du dioxyde de titane de type rutile ( $\text{TiO}_2$ ), couramment employé lors d'étude fondamentale et par les industriels, et une charge organique, en l'occurrence un colorant orange de la famille des disazopyrazolones, que nous appellerons DAP pour tout le restant de l'étude. Nous avons porté notre choix sur cette charge organique car l'influence des colorants organiques sur le comportement photo-chimique de la matrice polymère est très peu documentée alors qu'ils font partie intégrante de nombreux composites.

Dans ce contexte, nous avons opté pour une approche multi-techniques en employant différentes techniques de caractérisation telles que les analyses de surface, les profilages chimiques et nano-mécaniques ainsi que les tests mécaniques à faible et grande déformation, afin d'obtenir des informations complémentaires. Approche qui se veut également multi-échelles, car elle nous permettra d'avoir accès aux propriétés microstructurales de la couche oxydée mais également aux propriétés mécaniques représentatives de l'ensemble du matériau.

A travers cette démarche, nous nous sommes focalisés sur deux objectifs principaux :

- mettre en évidence un lien entre modification de l'architecture chimique du matériau et la perte des propriétés mécaniques dans le cadre de matériaux vulcanisés complexes puis étudier l'influence des deux charges sur les relations structure chimique / propriétés mécaniques lors du photo-vieillessement,
- apporter notre contribution quant à la compréhension des mécanismes de photo-oxydation des composites vulcanisés et notamment l'influence de ces additifs et leur devenir au cours de l'irradiation.

Le présent manuscrit s'articule autour de quatre chapitres et sera structuré de la façon suivante :

La première partie (Chapitre I) constituera l'étude bibliographique, ayant pour but de dresser un bilan sur les connaissances acquises sur le photo-vieillessement des élastomères, en particulier ceux contenant le motif diènes. Mais également l'influence sur les propriétés mécaniques ainsi que l'effet des charges et leurs conséquences sur les mécanismes de dégradation.

La seconde partie (Chapitre II) sera consacrée à présenter les matériaux étudiés, leurs caractéristiques physico-chimiques, la mise en forme des composites ainsi que les conditions de photo-vieillessement. Enfin, les techniques expérimentales nécessaires à la caractérisation de ces matériaux au cours de l'irradiation sont présentées.

Dans la troisième partie (Chapitre III), l'étude du mécanisme de photo-oxydation en présence d'oxygène de matériaux composites à base de polybutadiène (PB) et de styrène butadiène rubber (SBR) non vulcanisés sera décrite. Une attention particulière est accordée à l'effet du DAP et à celui du  $\text{TiO}_2$  sur les mécanismes et les cinétiques de photo-vieillessement des matrices polymères.

Cette première étude permettra de dégager des cinétiques d'oxydation ainsi que des mécanismes de comportement photo-chimique de composites PB et SBR n'ayant subi aucune vulcanisation. Cette étude servira de base à la compréhension de l'effet de l'irradiation UV-visible sur des systèmes vulcanisés plus complexes. Les matrices PB et SBR non chargées sont définies comme les matériaux de référence.

Enfin, la dernière partie (chapitre IV) sera dédiée à l'étude de composites SBR vulcanisés en présence de charges. Le processus de photo-oxydation des polymères étant gouverné par la pénétration de la lumière et par la diffusion de l'oxygène, une hétérogénéité a lieu au sein de l'épaisseur du matériau irradié. Ainsi, lors de l'irradiation, il y a formation d'une couche oxydée à la surface du matériau. Afin de caractériser cette couche oxydée nous avons eu recours à des techniques de profilage particulière telles que la microscopie Infra-Rouge et la microscopie à force atomique. De plus, nous avons caractérisé l'évolution des propriétés mécaniques au cours du photo-vieillessement par DMA et par des tests de traction jusqu'à rupture puis reliée cette dernière avec la formation d'une couche oxydée.





# CHAPITRE 1

SYNTHÈSE

BIBLIOGRAPHIQUE



## Sommaire

<b>Partie 1 : Les élastomères.....</b>	<b>11</b>
1.1) Rappel historique sur les caoutchoucs .....	11
1.2) Présentation du polybutadiène (PB) et du styrène butadiène rubber (SBR).....	13
1.3) Mise en forme et vulcanisation .....	15
1.4) Les additifs.....	18
1.5) Propriétés et applications des élastomères.....	19
<b>Partie 2 : Vieillissement des caoutchoucs lors du photo-vieillissement.....</b>	<b>20</b>
2.1) Les différents types de vieillissement .....	20
2.2) Cas particulier du vieillissement UV-visible en présence d'oxygène.....	21
2.3) Photo-oxydation du Polybutadiène et du Styrène Butadiène Rubber .....	24
a) Polybutadiène (PB).....	24
b) Styrène Butadiène Rubber (SBR).....	28
2.4) Effet des charges sur le mécanisme de photo-oxydation de la matrice .....	29
a) Le dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	30
b) Les colorants organiques .....	35
<b>Conclusions.....</b>	<b>39</b>



### **Partie 1 : Les élastomères**

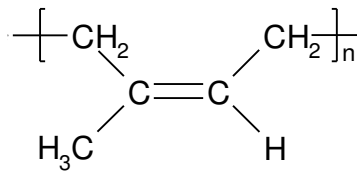
#### 1.1) Rappel historique sur les caoutchoucs

Christophe Colomb fut probablement le premier européen à découvrir le caoutchouc, matière utilisée par les aztèques pour la confection de balle employée dans un jeu assez semblable au tennis actuellement. Les peuples du soleil, en l'occurrence les mayas et les aztèques, l'offraient en sacrifice à leurs divinités et, selon leurs croyances leur permettait de guérir la toux. Le caoutchouc était également utilisé en tant qu'ingrédient culinaire ou pour confectionner des « vêtements » afin de protéger les nourrissons du froid. Le peuple des Maïnas l'appelait «caa o-chu» ou «cahuchu» ce qui signifie bois qui pleure car le latex naturel (dispersion aqueuse de caoutchouc) est obtenu en incisant l'écorce d'un arbre appelé Hévéas *Brasilinsis*.

Aux XVIIIème siècles, La Contamine de retour d'expédition en Amazonie rapporte sur le sol français des objets (bouteilles, seringues,..) en caoutchouc fabriqués par les indiens. Il fut fasciné par ce nouveau matériau qui possédait des propriétés d'élasticité et d'imperméabilité surprenantes. Fresneau, une ancienne connaissance de La Condamine de retour en France, écrivit ses mémoires qui furent présentées à l'Académie Royale des Sciences sous le titre « Mémoire sur une résine élastique, nouvellement découverte à Cayenne ».

Cependant, suite à des problèmes de coagulation du latex, l'importation s'avère difficile. En 1768 la découverte de la solubilisation du caoutchouc par l'éther lui confère un nouvel essor. En 1791 fut déposé le premier brevet relatif au caoutchouc, décrivant la méthode à employer pour rendre imperméable les vêtements en cuir, en coton ou en laine. Cependant un point noir de ce matériau réside en sa capacité à durcir à basse température et inversement devenir collant à température plus élevée. En 1839, Charles Goodyear a mis en évidence le phénomène de vulcanisation. Par l'action conjuguée de la température et du soufre, il y a formation d'un réseau tridimensionnel par création de pontage : phénomène de réticulation. Le caoutchouc devient alors moins plastique mais plus élastique. En outre l'ajout de soufre a permis de fixer le phénomène de fonte observé lors de l'emploi du caoutchouc naturel, en ajoutant de la cohésion au sein des chaînes macromoléculaires. Avec la découverte de la vulcanisation, la production de caoutchouc explose

et ses applications s'appliquèrent à plusieurs domaines de la vie courante telle que les bouchons, chaussures, vêtements, sacs étanches,.... En 1845, Robert William Thomson invente une première roue pneumatique, qui tombe rapidement dans l'oubli. En 1853, l'américain Hiram Hutchinson adapte le caoutchouc aux bottes et ouvre la première usine utilisant cette matière première en France à Langlée (Loiret) en 1854. Le chimiste britannique Charles Hanson Williams démontre en 1860 que le caoutchouc naturel est un polymère : le cis-polyisoprène (**figure 1**).



**Figure 1** : Formule générale du polyisoprène

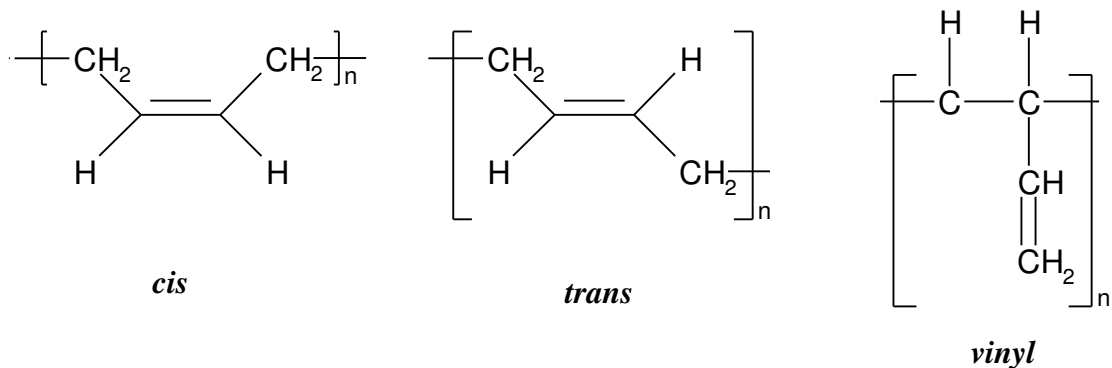
En 1891, Edouard Michelin dépose un brevet décrivant le principe d'un pneu démontable, qui marque le début de l'ère industrielle du pneumatique. En 1895 Michelin adapte son pneu démontable à l'automobile. Durant les guerres, un effort considérable sur l'utilisation du caoutchouc dans l'armement a lieu. Cependant, suite à de nombreux blocus maritime, il devient de plus en plus difficile de s'en procurer : la voie du caoutchouc de synthèse est ouverte. Les allemands découvrent la polymérisation et mettent au point le polybutadiène, puis les américains, pendant la seconde guerre mondiale, développèrent la fabrication de caoutchouc dérivant du butadiène, appelés GRS (Gouvernement Rubber Styrene), connu, de nos jours, sous le nom de SBR (Styrene Butadiene Rubber), caoutchouc de synthèse largement utilisé dans l'industrie du pneumatique. En 1955, lors de la découverte des catalyseurs par Ziegler et Natta commence la véritable ère industrielle des élastomères de synthèse.

### 1.2) Présentation du polybutadiène (PB) et du styrène butadiène rubber (SBR)

Le polybutadiène fut parmi les premiers élastomères à être inventé par l'homme. En effet, le premier brevet concernant la synthèse de caoutchoucs synthétiques par polymérisation de diènes conjugués a été déposé par Fritz Hofmann en 1907. Cependant, ce fut Sergei Lebedev, chimiste russe qui réussit à polymériser le butadiène en 1910. Mais ce n'est qu'à partir de 1926 qu'il développa une méthode simple de production de butadiène à partir d'éthanol puis développa sa polymérisation en 1928 en utilisant le sodium comme catalyseur. En 1936, en URSS fut créée la première industrie productrice de butadiène à partir de pétrole. Pendant les années 40, l'URSS fut incontestablement le producteur mondial de polybutadiène à travers le monde avec 50 000 tonnes produites par an. A cette même période en Allemagne les scientifiques de Bayer reproduisirent le brevet de Lebedev et donnèrent un nom commercial au matériau élaboré *Buna* pour Butadiene Natrium faisant rappel aux deux protagonistes intervenant dans l'élaboration du polybutadiène. En outre, les scientifiques de Bayer découvrirent que l'ajout de styrène au cours de la réaction permet d'obtenir un caoutchouc possédant de meilleures propriétés. Ils venaient d'inventer le styrène butadiène rubber (qui actuellement est le caoutchouc le plus produit dans le monde). A la fin de la seconde guerre mondiale, la production de caoutchoucs synthétiques était en déclin liée à une faible demande. Cependant, après la découverte de nouveaux catalyseurs par Ziegler-Natta dans les années 50 la production fut relancée.

Après ce bref rappel historique, rappelons que d'un point de vue chimique un élastomère tel que le PB ou SBR appartient à la famille des polymères et se caractérise comme tout polymère par répétition d'un motif unitaire appelé monomère. Le polybutadiène peut exister sous différentes formes isomères : *cis*, *trans* et *vinyl* (**figure 2**). La nature du catalyseur influence grandement les micro et macrostructures du polymère et intrinsèquement ses propriétés propres qui seront fonction de l'application recherchée (**tableau 1**).





**Figure 2** : Les différents isomères du polybutadiène

**Tableau 1** : Influence du catalyseur sur la microstructure du polybutadiène<sup>1</sup>

	cis (%)	trans (%)	vinyl (%)
<b>Neodymium</b>	98	1	1
<b>Cobalt</b>	96	2	2
<b>Nickel</b>	96	3	1
<b>Titanium</b>	93	3	4
<b>Lithium</b>	10 à 30	20 à 60	10 à 70

Actuellement, 70% de la production annuelle de polybutadiène est destinée aux industries des pneumatiques. Il est un concurrent direct du SBR et du caoutchouc naturel. Une autre application majeure du PB concerne son ajout au polystyrène (PS) afin de le renforcer et de lui conférer des propriétés lors d'impacts. La troisième application connue concerne l'emploi du PB pour l'élaboration du matériau de cœur des balles de golf offrant ainsi une résilience (résistance lors d'un choc) exceptionnelle.

<sup>1</sup> : [www.iirsp.com](http://www.iirsp.com) (International Institute of Synthetic Rubber Producers)

### 1.3) Mise en forme et vulcanisation

La formulation des caoutchoucs s'effectue en trois étapes : mélangeage, mise en forme et vulcanisation.

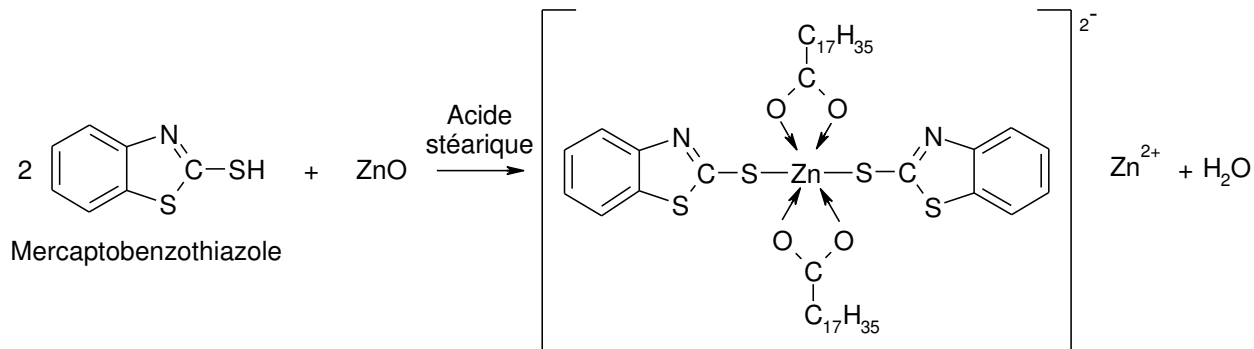
- Le mélangeage appelé également malaxage consiste à incorporer à la gomme brute tous les additifs souhaités. Cette étape permet également de disperser les additifs au sein de la matrice aussi homogènement que possible.
- La mise en forme confère au matériau sa forme finale, trois procédés sont couramment employés :
  - ✓ Le *moulage* permet d'obtenir à l'aide d'une presse et d'un moule la forme souhaitée.
  - ✓ L'*extrusion* est la technique de fabrication de semi-produits la plus employée. Elle permet d'obtenir des profilés (tuyaux, joints d'étanchéité, câbles...) qui seront ensuite vulcanisés. Cette méthode permet d'obtenir des pièces de grande longueur par rapport à leur section. L'extrudeuse se compose d'un corps cylindrique dans lequel tourne une vis sans fin. Au bout de l'extrudeuse se situe la filière, pièce métallique qui va déterminer la géométrie du profilé.
  - ✓ Le *calandrage* s'apparente tout à fait au laminage des métallurgistes. Il permet d'obtenir des plaques minces d'une épaisseur de l'ordre de quelques millimètres. Cette technique permet d'enduire de caoutchouc les textiles et nappes métalliques, qui seront utilisés par exemple dans les pneumatiques.

#### ➤ La vulcanisation

L'emploi des caoutchoucs jusqu'au XIXème siècle s'apparentait plus à un objet de curiosité du fait de ses propriétés intrinsèques qui limitaient fortement son utilisation. En effet, une des caractéristiques majeures des caoutchoucs réside dans le fait qu'ils possèdent une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) très basse, ce qui leur confère d'être dur à des températures inférieures à leur transition vitreuse et, collant, à des températures supérieures à  $T_g$ . Afin de pallier à ces phénomènes, la découverte du processus de vulcanisation a permis de créer une

cohésion entre les différentes chaînes polymériques préalablement enchevêtrées par création de liaisons covalentes entre les différentes chaînes macromoléculaires. Ce processus de réticulation engendre la formation d'un réseau tridimensionnel et l'obtention d'une seule macromolécule. Le matériau résultant présente de meilleures propriétés mécaniques, il devient alors plus élastique et moins plastique [SNCP 2009]. Ainsi, il est possible d'éviter l'écoulement du matériau sans supprimer la flexibilité des chaînes [Marchal 2006]. Deux voies de réticulation existent : soit par ajout de soufre pour les caoutchoucs insaturés (on parle alors de vulcanisation) soit par ajout de peroxydes [Marchal 2006]. Dans notre cas, nous nous focaliserons exclusivement à la vulcanisation principalement rencontrée dans le cas des caoutchoucs, découvert par Goodyear en 1839 et breveté par Hancock en 1844.

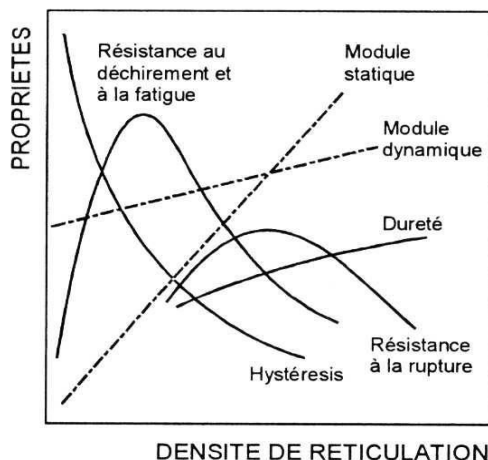
La création de ponts soufrés entre les chaînes macromoléculaires se produit à des températures élevées (~150°C) en présence de soufre moléculaire S<sub>8</sub>. Le processus est très complexe et nécessite l'adjonction de divers agents de vulcanisation. En effet, en absence d'additifs hormis le soufre, la cinétique de vulcanisation est très lente et son rendement est faible [Mercier 1993, Ramier 2004]. Afin d'accélérer la vitesse de vulcanisation, on y ajoute des activateurs et des accélérateurs. L'oxyde de zinc est l'activateur le plus couramment employé [Bennani 2006]. Il permet de renforcer l'effet du soufre et de réduire les temps de vulcanisation [Coran 2002] ainsi que la longueur des ponts soufrés reliant les chaînes macromoléculaires. De plus, du fait de sa mauvaise solubilisation dans la matrice élastomère, il nécessite l'ajout d'un acide gras tel que l'acide stéarique. Concernant les accélérateurs plusieurs familles existent : les dithiocarbamates, les thiurames, les thiazoles, les accélérateurs basiques comme les amines ou les guanidines ou encore les thiourées. Au cours de notre étude, nous avons utilisé deux accélérateurs « à action différées » [Ramier 2004] : le N-cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide (CBS) ainsi que le diphényl guanidine (DPG). L'action de ses accélérateurs n'a lieu qu'à partir de leur température de décomposition. Une fois celle-ci atteinte, la réaction avec le stéarate de zinc préalablement solubilisé a lieu pour former un complexe activateur de la réaction de vulcanisation. La **figure 3** représente la formation du complexe activateur de la réaction avec le mercaptobenzothiazole en tant qu'accélérateur, d'après l'ouvrage traitant de la chimie des polymères [Mercier 1993].



**Figure 3** : Formation du complexe activateur lors de la vulcanisation [Mercier 1993]

Il est admis d'après cet ouvrage que ce complexe réagit avec le soufre, ce dernier une fois activé réagit à son tour avec les hydrogènes en position allyliques de l'élastomère pour former des liaisons covalentes entre celles-ci.

L'ajout de ces agents de vulcanisation et leurs quantités conditionnent directement les propriétés mécaniques du matériau en influant sur la densité de ponts de réticulation comme le suggère la **figure 4**.



**Figure 4** : Influence des propriétés des caoutchoucs en fonction de la densité de réticulation [G'Sell 1997]

De plus la nature des ponts formés et leur longueur sont directement liées au rapport soufre/accélérateurs. Lorsque celui-ci est supérieur à 1 la longueur des ponts sera la plus importante (système dit conventionnel). Si le rapport est inférieur à 1 les ponts seront majoritairement courts mono ou disulfures, le système sera dit efficace.

### 1.4) Les additifs

Afin de conférer aux élastomères des propriétés remarquables répondant au cahier des charges imposé, mais également en vu de diminuer les coûts de revient, différents ingrédients y sont incorporés, qualifiés d'additifs. En règle générale, les additifs sont classés de la façon suivante en fonction de leur rôle au sein du matériau [IFIPS 2005, SNCP 2009] :

- Les *charges* : noirs de carbone, silices, kaolins, craies. Elles servent à renforcer le mélange et / ou en diminuer son prix de revient. Par exemple, l'addition de silice permet de renforcer les propriétés mécaniques des élastomères et ainsi élargir son domaine d'applications [Ramier 2004]. En fonction des caractéristiques intrinsèques de la charge, les propriétés du matériau en découleront. La charge se caractérise par sa structure (nano ou micrométrique), sa surface spécifique et ses fonctions de surface permettant d'améliorer la compatibilité charge/matrice. D'autre part l'ajout de noir de carbone met en évidence une forte amélioration des propriétés d'abrasion des matériaux vulcanisés [Saintier 2001, Rigbi 1980],
- Les *plastifiants* : huiles. Ces produits facilitent la mise en œuvre du mélange ainsi que sa tenue au froid,
- Les *agents de vulcanisation, les accélérateurs et les activateurs*. Ces ingrédients déterminent le succès de l'opération de vulcanisation,
- Les *protecteurs* : dérivés aminés ou phénoliques. Ils ont pour rôle de protéger l'élastomère contre l'oxygène et l'ozone. Par exemple, l'ajout de cires paraffiniques microcristallines agissent en tant que barrière physique à la surface du matériau du fait de leur encombrement stérique,

permettant ainsi de protéger l'élastomère en fixant plus rapidement l'oxygène et l'ozone [Bennani 2006].

- Les *ingrédients divers* : agents de mise en œuvre, ignifugeants, agents gonflants, agents desséchants, colorants...

### 1.5) Propriétés et applications des élastomères

Les élastomères se caractérisent tout d'abord par leur capacité à se déformer sous contrainte et à reprendre leur dimension initiale lorsque la contrainte est stoppée, notion d'élasticité. L'illustration la plus courante est l'élastique de bureau. De plus, ayant une température de transition vitreuse relativement basse aux alentours de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , leurs applications permettent de couvrir une large gamme de températures et d'utilisations.

La seconde propriété des caoutchoucs est l'étanchéité. Ces matériaux présentent une capacité à filtrer le bruit mais possède également une grande capacité à être imperméable à l'air, l'eau et aux gaz. Les peuples amérindiens furent les premiers à utiliser le caoutchouc pour imperméabiliser leurs vêtements.

En combinant ces deux propriétés, John Boyd DUNLOP en 1888 a mis au point le premier pneumatique pour vélo en emprisonnant de l'air dans une enveloppe en caoutchouc. Cette découverte révolutionnaire fut à l'origine du développement des transports, notamment après la découverte du pneumatique. Cette application représente environ 60 % de la production actuelle.

Une autre application des caoutchoucs concerne leur emploi dans le domaine de l'amortissement et l'antivibratoire. Par exemple, les supports moteurs permettent de filtrer les vibrations provenant du moteur tout comme leur utilisation en tant que revêtement pour les pistes d'athlétismes.

### **Partie 2 : Vieillessement des caoutchoucs lors du photo-vieillessement**

#### 2.1) Les différents types de vieillessement

Au cours de leurs utilisations les matériaux, de manière générale, subissent les agressions du milieu environnant. Dans la plupart des cas, cela engendre une dégradation de l'architecture du matériau. Ce phénomène est appelé vieillessement [AM 3150–3153]. Cette dégradation conduit à une perte des propriétés requise pour le matériau [Feldman 2002, Singh 1999, Somers 2000], par exemple, bien souvent la chute des propriétés mécaniques est retenue et engendre un risque pour les utilisateurs étant donné qu'il ne répond plus aux exigences requises. A cela s'ajoute le fait de remplacer le matériau et implique de concevoir un nouveau matériau ce qui a des conséquences en terme d'impact économique. C'est pourquoi l'étude des matériaux en règle générale et la compréhension de ses mécanismes de dégradation aussi bien que la détermination de sa durée de vie est un enjeu essentiel et crucial qu'il s'agit de maîtriser. Il est à noter que le phénomène de vieillessement peut engendrer une modification de la structure chimique du matériau, par exemple, formation de photo-produits, nous parlerons alors de vieillessement chimique. Inversement lorsque les modifications engendrent une modification de la configuration spatiale des macromolécules ou si la composition chimique du matériau évolue, dans ce cas nous parlerons de vieillessement physique. Différents traités des techniques de l'ingénieur co-rédigés par Bruno Fayolle et Jacques Verdu rendent compte de cette distinction entre vieillessement physique et chimique [AM 3150-3153].

En outre, au cours de sa durée de vie un matériau sera assujéti à une liste non exhaustive de causes responsables des modifications physiques ou chimiques de sa structure entraînant une perte de ces propriétés d'usage. Nous pouvons citer par exemple parmi les plus connues : la chaleur, l'humidité, les acides ou les bases, les rayonnements électromagnétiques ou ioniques de même que les radiations de particules [Ranby 1989]. Au cours de notre étude nous nous sommes focalisés sur le vieillessement engendré par le rayonnement solaire en présence d'oxygène. Ce type de vieillessement est le plus couramment observé pour les matériaux au cours de leur

utilisation au quotidien mais, également le plus étudié avec le vieillissement thermique. Ce sera l'objet du paragraphe suivant.

### 2.2) Cas particulier du vieillissement UV-visible en présence d'oxygène

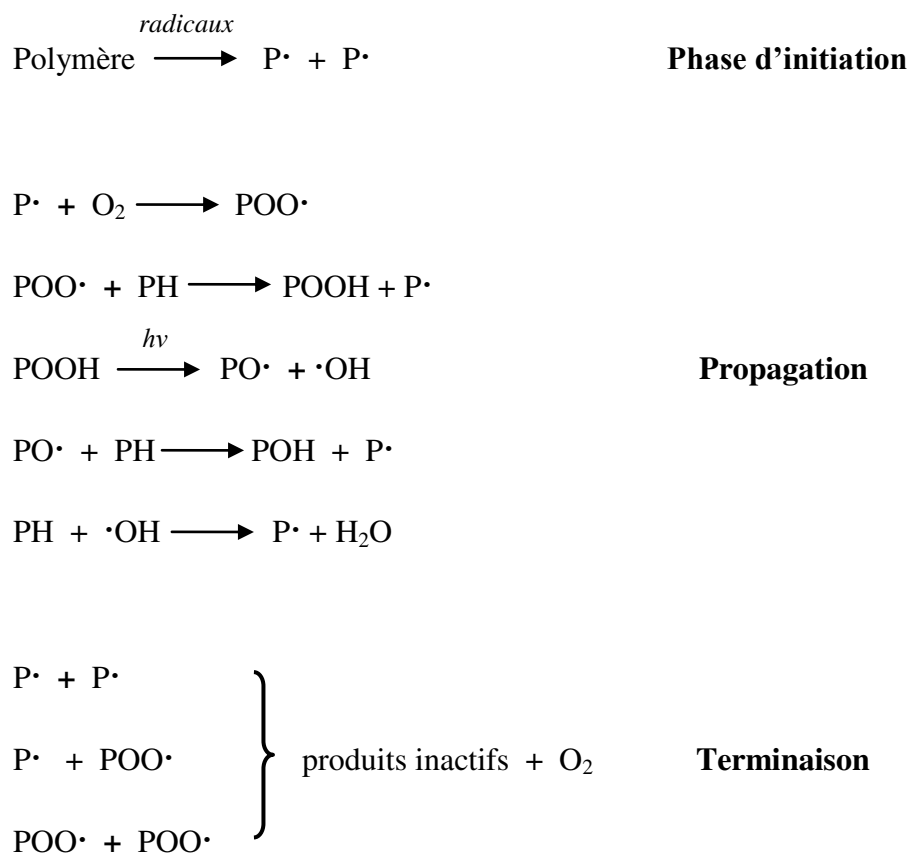
Dans notre cas, nous nous sommes focalisés sur des facteurs intervenant lors d'une utilisation extérieure et, à ce titre deux facteurs sont connus comme étant prépondérants. Il s'agit de l'oxygène issu de l'atmosphère et des rayons UV-visibles émanant du soleil. Les rayonnements UV étant par définition plus énergétiques sont responsables en grande partie de la dégradation des matériaux car ils possèdent l'énergie nécessaire pour rompre une liaison chimique [Braun 1987]. L'association des deux précédents facteurs conduit à un processus appelé vieillissement photo-oxydatif. Cependant, il ne faut pas écarter les effets associés à la chaleur ou par exemple aux produits chimiques d'entretien. Les processus de photo-oxydation étant complexes nous nous focaliserons exclusivement sur l'étude concernant les caoutchoucs polybutadiène et styrène butadiène rubber.

Le mécanisme général de photo-oxydation des polymères est un mécanisme radicalaire [AM 3153, Gijssman 1999, Hoekstra 1995, Mabrouka 2006, Rabek 1990]. Il se subdivise en trois parties : amorçage, propagation et terminaison (**figure 5**).

La plupart des polymères n'absorbent pas directement les rayonnements UV-visibles émis par le soleil, car leur spectre d'absorption est inférieur aux longueurs d'ondes émises par celui-ci. Le spectre d'émission de ce dernier débutant à 290 nm. C'est pourquoi, la phase d'initiation a lieu en présence d'espèces ou plutôt de chromophores présents au sein du matériau absorbant ces rayonnements. Leurs provenances peuvent être multiples tels que les résidus de catalyseurs, groupements conjugués sur une chaîne polymère suite à la mise en forme ou encore des défauts de structure [Mabrouka 2006, Saron 2006, Santos 2005]. Ces chromophores permettent la formation de radicaux qui amorcent le processus de photo-oxydation en arrachant un hydrogène de la chaîne polymérique. La deuxième étape fait intervenir l'oxygène qui après avoir diffusé à travers le matériau, réagit avec les radicaux pour former des hydroperoxydes (POOH). Ces



hydroperoxydes étant thermiquement et photochimiquement instable vont donner lieu à des radicaux alkoxy ( $\text{PO}\cdot$ ) et hydroxyle ( $\text{HO}\cdot$ ), ce qui constitue l'étape de propagation. Après différentes possibilités de recombinaison, les radicaux présents vont aboutir à des produits stables tels que des aldéhydes, cétones ou acides identifiables par spectrométrie infra-rouge par exemple. Au cours de ce processus, il peut y avoir des coupures de chaînes et de la réticulation [Bussièrre 2005]. Le phénomène de photo-oxydation ne concerne que les couches superficielles des matériaux car il est régi d'une part par la diffusion de l'oxygène [Li 2005, Santos 2005] et d'autre part lié à la pénétration du rayonnement UV-visible [Mailhot 2003].



**Figure 5** : Mécanisme général de photo-oxydation

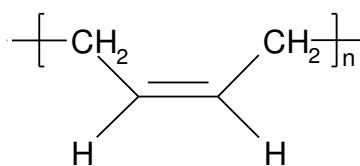
Avec PH = polymère,  $\text{P}\cdot$  = radical alkyle de la chaîne polymérique,  $\text{PO}\cdot$  = radical alkoxy,  $\text{POO}\cdot$  = radical peroxyde, POOH = hydroperoxyde,  $\text{HO}\cdot$  = radical hydroxyle.

L'exposition des polymères à un rayonnement UV visible en présence d'oxygène conduit à des modifications chimiques de la structure des polymères. Ces changements de structure vont impacter et modifier les propriétés macroscopiques du matériau [Bjork 1985] et influencer sur ces performances [Chambon 2008]. Etant donné que le phénomène de photo-oxydation implique une dégradation des couches superficielles du matériau [Delor 1998, 2000], bien souvent les caractéristiques de surface ou les modifications chimiques sont discutées [Rodrigues 1984, Bousquet 1987, Bussière 2005, Piton 1996], au moyen de techniques analytiques telles que les spectroscopies infra-rouge, UV-visible, ou de fluorescence, la chromatographie d'exclusion stérique ainsi que la résonance magnétique nucléaire (RMN). Cependant, le lien entre les modifications chimiques et la perte des propriétés mécaniques (qui représente la propriété macroscopique d'usage) est difficile à mettre en évidence [Hoekstra 1995, Kumar 2004], du fait de la dégradation du matériau sur les couches superficielles. Des mesures de profils de dégradation ont été effectuées par Celina *et al.* [Celina 1997, 2000, 2002]. D'une part, ils ont déterminé des profils d'oxydation liés à la diffusion limitée de l'oxygène à l'aide de la microscopie Infrarouge et d'autre part déterminé les profils de module au cours de l'oxydation de néoprène. Le profilage de module est obtenu à partir du suivi de pénétration d'une pointe à la surface du matériau, après traitement des données l'équipement approxime le module, les changements de dureté sont également suivis [Gillen 1987, 1989, 2001]. Cette étude a mis en évidence une corrélation entre apparition de produits carbonés et durcissement du matériau au cours du processus de photo-oxydation, ainsi qu'un lien entre les profils mécaniques et les profils d'oxydation chimiques [Celina 2002]. Une autre équipe [Mailhot 2003] a étudié les variations des propriétés mécaniques en fonction de l'épaisseur de l'échantillon en l'occurrence une résine époxy, par microscopie à force atomique (AFM). Les mesures révèlent une augmentation de la rigidité près de la surface. Ces résultats sont confrontés avec ceux obtenus par microscopie Infrarouge correspondant aux modifications chimiques d'une résine époxy.

### 2.3) Photo-oxydation du Polybutadiène et du Styrène Butadiène Rubber

#### a) Polybutadiène (PB)

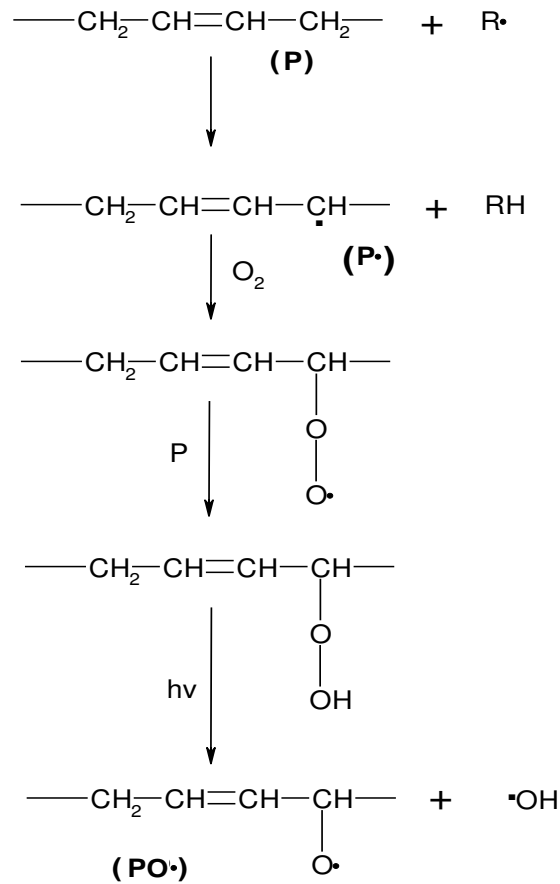
Depuis sa découverte par un scientifique russe Sergei Lebedev en 1910, le polybutadiène (PB) fut étudié à de nombreuses reprises dues à ses propriétés remarquables mais également à son emploi en tant que copolymère [Beavan 1973]. Cependant les polymères contenant le motif *diène* dont fait partie le PB se trouvent être très sensibles vis-à-vis du vieillissement photo-oxydatif et ont fait l'objet de recherches afin de déterminer le mécanisme de photo-oxydation [Beavan 1973, Kagiya 1976, Cullis 1977, DePaoli 1983, Lacoste 1993, Adam 1989, Piton 1996, Bussière 2004]. Il a été démontré que le mécanisme de photo-oxydation à des longueurs d'ondes supérieures à 280 nm en présence d'oxygène, conduit à la formation de photo-produits ainsi qu'à la formation d'un réseau réticulé. Par ailleurs, la microstructure *cis*, *trans* ou *vinyl* n'influence pas le mécanisme de photo-oxydation [Lacoste1993]. Le mécanisme de vieillissement proposé est un mécanisme radicalaire. Du fait de sa structure chimique représenté **figure 6**, la liaison C-H en  $\alpha$  de la double liaison est la plus labile, ce qui constitue le point initial d'amorçage du processus de dégradation. De plus, comme la plupart des polymères n'absorbent pas directement dans le domaine UV-visible, la présence de chromophores tels que des impuretés, des défauts de structures, par exemple des doubles liaisons conjuguées, permettent la formation de radicaux.



**Figure 6** : Formule générale du *cis*-polybutadiène

Ces derniers vont réagir avec les chaînes macromoléculaires en arrachant l'hydrogène le plus labile et formé ainsi, un radical alkyle (**figure 7**). L'oxygène présent dans l'échantillon réagit avec ce radical pour former un radical peroxy ( $\text{POO}\cdot$ ). Ce dernier peut à son tour arracher un

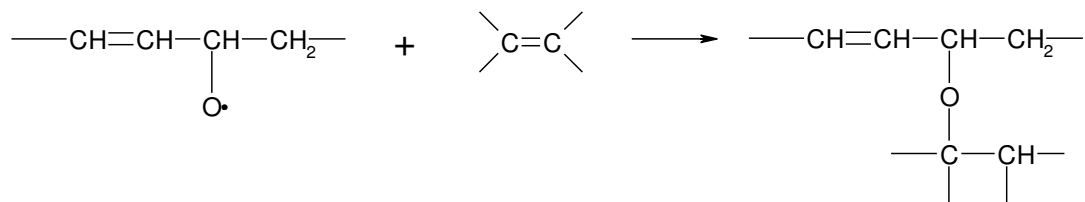
hydrogène d'une chaîne macromoléculaire proche pour former un hydroperoxyde (**figure 7**). Ce dernier se décompose en présence de radiations ou à des températures supérieures à 60°C en deux radicaux : alkoxy et hydroxyle. Le radical hydroxyle est capable d'arracher un hydrogène et poursuivre ainsi le cycle de dégradation radicalaire en se recombinant pour former de l'eau.



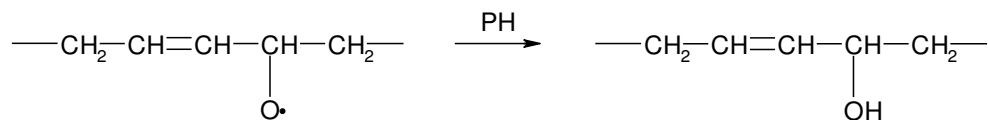
**Figure 7** : Les différentes étapes du mécanisme de photo-oxydation du Polybutadiène

Le radical alkoxy peut, quant à lui, évoluer suivant différentes voies [Piton 1996]:

- L'attaque du radical alkoxy sur une insaturation de la chaîne polymérique conduisant à la formation d'un pont éther (**Réaction 1**), ce qui engendre la formation d'un réseau réticulé [Piton 1996].



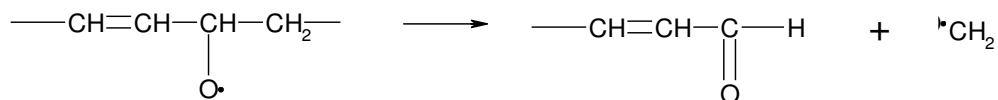
- Le radical alkoxy peut arracher un hydrogène en  $\alpha$  d'une double liaison pour former un alcool insaturé (**Réaction 2**).



- La réaction en cage entre les deux radicaux alkoxy et hydroxyle conduit à la formation de cétone insaturée (**Réaction 3**).

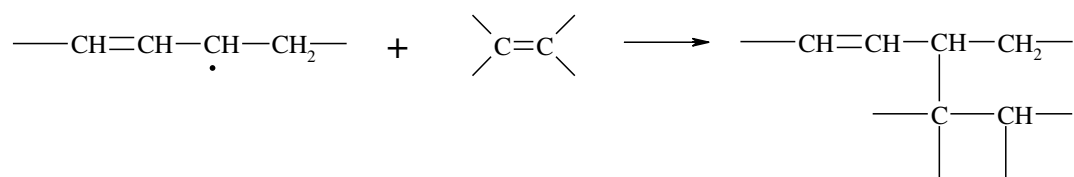


- Une rupture  $\beta$  peut avoir lieu entre deux carbones dont celui contenant l'oxygène radicalaire pour conduire à des aldéhydes insaturés (**Réaction 4**).

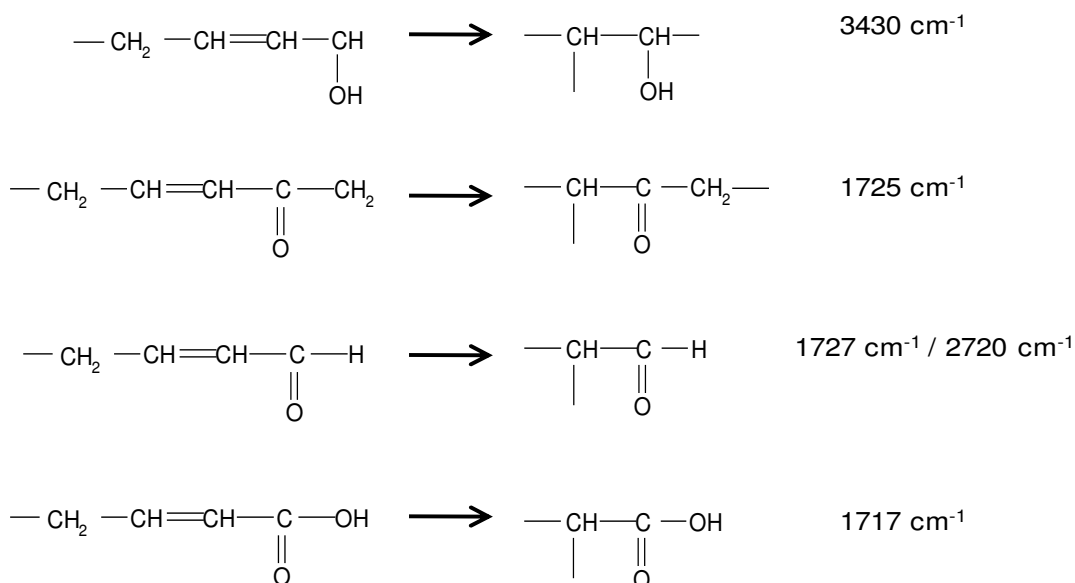


En parallèle de ces réactions un mécanisme de réticulation a lieu, engendrant une perte des insaturations. Deux voies ont été envisagées afin de mettre en évidence le processus de réticulation : réaction entre un radical alkoxy et une double liaison pour former un pont éther

entre les chaînes macromoléculaires (cf. Réaction 1), ou bien la réaction d'un radical alkyle avec une chaîne polymérique conduisant ainsi à la formation d'une liaison C-C reliant les deux chaînes (**Réaction 5**).



Ce qui conduira à la formation des espèces suivantes (**Réaction 6**) [Piton 1996]:



En outre, la diminution des insaturations au profit de la formation d'un réseau tridimensionnel, a été observée par Piton *et al.*, et conduit à une diminution de la solubilité du matériau mais également à une limitation de la diffusion de l'oxygène à travers le film [Bussière 2004, Piton 1996].

Pour conclure, la photo-oxydation des polymères diènes conduit à la formation de photo-produits saturés stables ainsi que la formation d'un réseau tridimensionnel insoluble, modifiant ainsi les propriétés intrinsèques du matériau initial. En effet, la dégradation oxydative du matériau engendre des modifications sérieuses de l'architecture chimiques des chaînes polymériques.



mécanisme de photo-oxydation entre SBR et PB soit comparable, des études menées sur ces deux matériaux révèlent une différence en terme de concentrations en photo-produits et concernant les profils d'oxydation [Adam 1989]. Adam *et al.* ont mis en évidence au cours de leurs investigations, un profil de concentration entre la surface oxydée et le cœur du matériau plus important dans le cas du PB que pour SBR. La plus faible perméabilité à l'oxygène du SBR est proposée afin d'expliquer la différence observée.

### 2.4) Effet des charges sur le mécanisme de photo-oxydation de la matrice

Comme mentionné précédemment [1.4) **Les additifs**], plusieurs additifs peuvent être incorporés au matériau en vue d'optimiser ses propriétés. Actuellement, l'ajout de colorants dans la matrice polymère pour des applications commerciales est fréquentes [Allen 1993]. Bien que la propriété première de ces additifs soit d'apporter de la couleur au matériau, ils peuvent avoir un impact non négligeable sur la photo-stabilité de la matrice [Allen 1980]. Par exemple, en absorbant les rayonnements UV-visibles et/ou agissant en tant qu'effet d'écran vis-à-vis des rayonnements, les additifs peuvent agir en tant que protecteur de la matrice ou inversement agir comme catalyseur et accélérer le processus de dégradation du polymère [Allen 1993]. Concernant l'influence des agents de coloration sur la photo-stabilité de la matrice polymère, quatre principaux facteurs peuvent intervenir : les caractéristiques physico-chimiques de la matrice hôte et ceux du colorant, l'environnement dans lequel le matériau est employé et enfin la présence d'antioxydant ou d'absorbants UV [Allen 1983]. De nombreuses publications sont dédiées à l'étude des mécanismes de photo-oxydation de la matrice polymère. La présence de charges peut significativement altérer le mécanisme de dégradation et les profils d'oxydation du composite [Turton 2001, Allen 1997]. De plus, concernant l'influence des charges au cours du vieillissement, il est difficile de déterminer des tendances applicables à tous les polymères ou à tout système charge-matrice [Stevenson 2001]. En effet, chaque polymère ou chaque composite possède son histoire et son vieillissement qui lui est propre [Luengo 2006]. Il en est de même concernant l'élaboration de la charge, du polymère et du composite [Allen 1997]. L'objectif de ce travail n'est pas de faire une vue d'ensemble de toutes les charges et de leurs effets. La suite



de ce paragraphe sera consacrée d'une part, à présenter les deux charges d'intérêt pour l'étude, que sont le dioxyde de titane et un colorant organique orange, et d'autre part à dresser une vue générale des propriétés de ces deux éléments rencontrés au cours de la photo-oxydation des composites auxquels ils sont associés.

### a) Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )

Le premier emploi des pigments fut d'apporter de la couleur au matériau [Allen 1994, 1997]. Ce n'est qu'après avoir observé leurs effets au cours du vieillissement, notamment la capacité de certains pigments à catalyser ou protéger la matrice durant la photo-oxydation, que leur étude a connu un réel essor. Le  $\text{TiO}_2$  fut un des premiers à être étudié en tant que photo-protecteur car il améliore la résistance face au vieillissement de la matrice polymère.

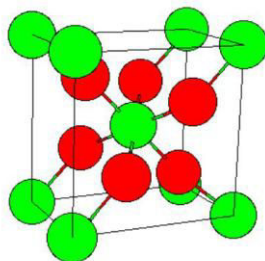
Le dioxyde de titane se présente sous trois formes cristallographiques distinctes [Allen 1997, 2008] : le rutile, l'anatase et la forme brookite (**tableau 2**).

Le premier est surtout employé en tant que pigment blanc, tandis que le deuxième a des caractéristiques photocatalytiques. Le troisième n'a jusqu'à présent que peu d'application.

**Tableau 2** : Les différentes structures cristallographiques de l'oxyde de titane

	Structure cristalline	Gap (eV)
$\text{TiO}_2$ <i>rutile</i>	quadratique	3
$\text{TiO}_2$ <i>anatase</i>	quadratique	3,2
$\text{TiO}_2$ <i>brookite</i>	orthorhombique	-

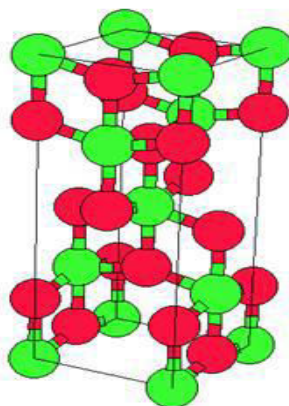
La forme *rutile* (**figure 8**) est la plus abondante, les atomes d'oxygène s'organisent selon une structure hexagonale compacte tandis que les atomes de titane occupent un site octaédrique sur deux.



**Figure 8** : Représentation cristallographique d'une maille de TiO<sub>2</sub> rutile [Projet2006]

La forme *anatase* (**figure 9**) est plus complexe, elle est représentée par une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier.

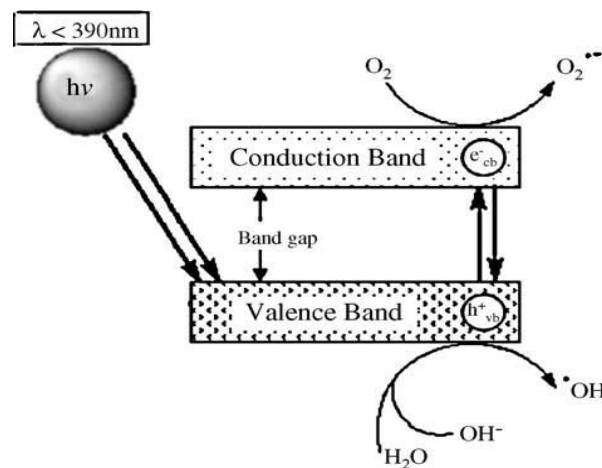
La forme rutile possède une capacité à absorber les rayonnements UV-visibles plus importante que la phase anatase, mais cette dernière présente une plus grande réflectivité pour ces rayonnements (index de réfraction connu 2,76) [Chen 2007]. Gesenhues *et al.* ont constaté que la forme anatase a une activité photo-catalytique deux fois supérieur à la forme rutile lors du photo-vieillessement de polychlorure de vinyle (PVC) [Gesenhues2000].



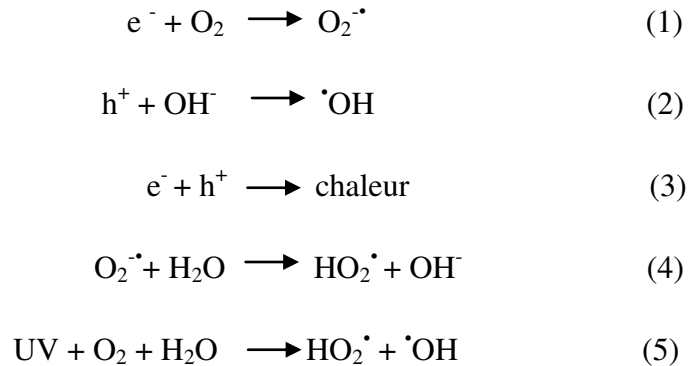
**Figure 9** : Représentation cristallographique d'une maille de TiO<sub>2</sub> anatase [Projet 2006]

La forme *brookite*, quant à elle, présente une structure orthorhombique. Cette forme instable n'est pas couramment utilisée car elle n'est pas abondante [Allen 2008].

Le  $\text{TiO}_2$  fait partie de la famille des semi-conducteurs. Afin de comprendre l'action de ces charges, il est indispensable de rappeler quelques règles sur les propriétés électroniques de cette particule. Dans les semi-conducteurs les bandes de valence et de conduction sont séparées par le gap ou également appelé bande interdite. Lorsque l'on apporte une énergie par exemple lumineuse, supérieur à l'énergie du gap, il y a promotion d'un électron noté  $e^-$  de la bande de valence vers la bande de conduction. De plus, la place vacante présente dans la bande de valence lors du départ de l'électron va créer une lacune appelée trou noté  $t^+$ . Ces deux porteurs de charges peuvent ensuite, soit se recombiner [Moser 1986] soit réagir séparément avec d'autres molécules (**figures 10, 11, 12**), le trou donnant lieu à une oxydation et l'électron à une réduction [Projet 2006]. La bande interdite de la forme anatase du  $\text{TiO}_2$  a une largeur d'approximativement 3,2 eV, ce qui correspond au seuil d'absorption des photons inférieur à 390 nm nécessaire à l'excitation d'un électron, ce qui représente 3 à 5 % du spectre de la lumière blanche [Galindo 2001].

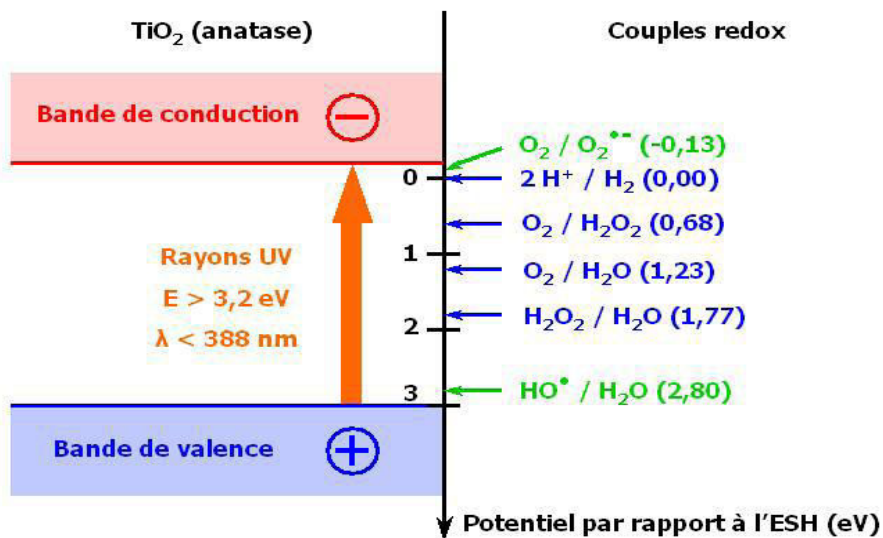


**Figure 10** : Mécanisme de création des radicaux au contact de la charge [Projet 2006]

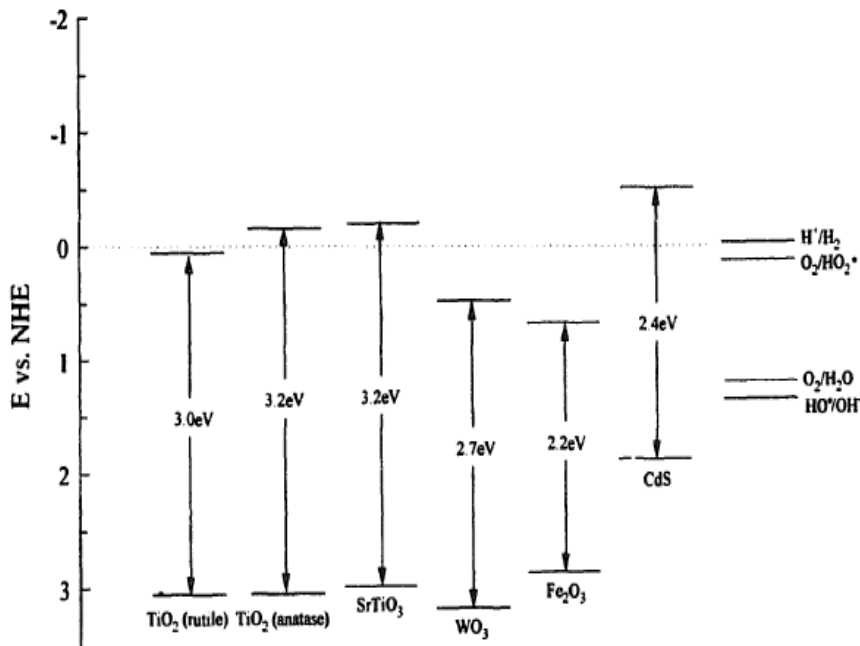


**Figure 11:** Réactions se produisant à la surface de la particule de TiO<sub>2</sub> [Jubete 2007]

Etant donné que les réactions ayant lieu à la surface du matériau sont des réactions rédox, il est nécessaire de positionner l'électron et le trou sur une échelle de couple rédox. En effet, un électron dans la bande de conduction possède un potentiel d'environ 0,1 V (**figure 12**).



**Figure 12 :** Diagramme d'oxydo-réduction de l'anatase et des principales espèces mises en jeu [Projet 2006]. (ESH ou NHE en anglais : électrode standard à hydrogène)



**Figure 13** : Position des bandes de valence et conduction de différents semi-conducteurs par rapport au potentiel de l'électrode standard à hydrogène (NHE) [Mills 1997]

Comme il a été mentionné précédemment, le trou présent dans la bande de valence a la possibilité d'oxyder toute espèce ayant un potentiel inférieur, en particulier l'eau qui pourrait provenir de l'humidité présente dans l'atmosphère pour former un radical hydroxyle HO<sup>•</sup>. D'après la **figure 13**, nous constatons que la bande de valence de l'anatase et du rutile se trouve au même niveau énergétique ainsi la réaction précédente peut avoir lieu, ceci n'est pas le cas des réactions concernant la bande de conduction (BC). En effet, le potentiel de la BC de la forme rutile se situe à environ +0,1 V tandis que celle de la forme anatase se situe à -0,1 V. L'électron présent dans BC réagit avec toute espèce ayant un potentiel plus élevé, d'après les **figures 12 et 13**, le couple comportant l'oxygène se situe à -0.13 V, c'est pourquoi l'électron de la forme rutile ne peut réagir avec l'oxygène contrairement à l'électron de la forme anatase, ce qui confère une activité photo-catalytique supérieur à la forme anatase.

Bien que l'eau soit présente en quantité infime dans l'atmosphère contrairement au dioxygène, il ne faut cependant pas négliger la réactivité des radicaux hydroxyles, des études en toxicologie

ont montré que le radical hydroxyle HO<sup>•</sup> possède une réactivité mille fois supérieure à celle de l'anion superoxyde [Rohaut].

Les propriétés électroniques précédentes mettent en évidence des propriétés photo-stabilisatrice de la forme rutilaire contrairement à la forme anatase possédant des propriétés photo-catalytiques. En outre, afin d'améliorer les propriétés photo-stabilisatrice [Klemchuk 1983], la forme rutilaire peut être revêtue à sa surface avec un précipité d'aluminosilicate ou de zirconate formant ainsi une barrière protectrice [Allen 1997, Jubete 2007]. Cette dernière permet une désactivation et une recombinaison de la paire électron-trou comme le suggère la réaction 3 (**figure 11**) proposée par Jubete *et al.* Dans ce cas, les deux charges électriques ne participent plus à la formation de radicaux comme mentionné par les réactions 1 et 2 (**figure 11**), responsable de la dégradation des matériaux. L'effet protecteur du TiO<sub>2</sub> stabilisé est associé à sa capacité d'absorber des rayonnements UV-visible permettant ainsi de protéger la matrice dans laquelle il est introduit.

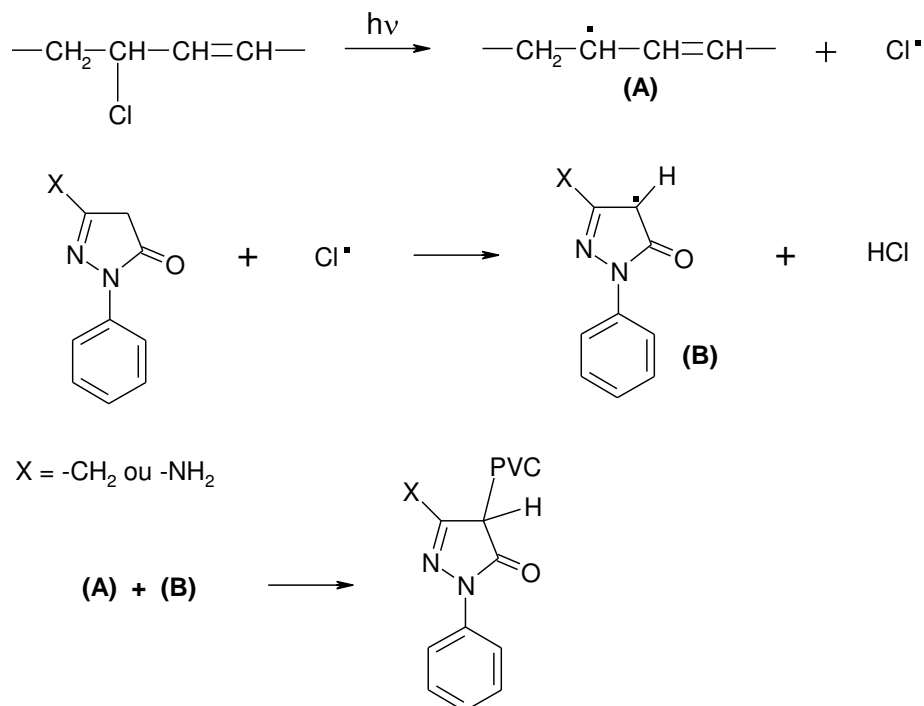
### b) Les colorants organiques

Depuis des temps très décalés, dès que l'homme fut capable de penser et d'utiliser son habileté pour améliorer son quotidien, l'histoire des colorants connut ses balbutiements. En effet, fasciné par cette capacité à transformer la matière en agissant sur le visuel, les colorants furent utilisés par les hommes depuis la préhistoire dans le domaine de l'art, de la décoration ou de la teinturerie.

Ce fut cependant en 1856 qu'un jeune chimiste Sir Henry Perkin découvrit et inventa par hasard le premier colorant synthétique sous la direction du Professeur Hoffman à l'Université de Londres. Il déposa un brevet et fonda la première industrie productrice de colorant synthétique utile à l'industrie du textile. Son objectif était de synthétiser la quinine pour lutter contre le paludisme qui dévastait l'armée britannique en Inde. Au cours de ces expériences, bien que son objectif ne fut pas atteint, il obtint un splendide précipité rouge-brun donnant une solution violette dans une solution alcoolique. Ce qui éveilla sa curiosité de chimiste est le fait que cette solution avait la faculté de tâcher sa blouse et le parquet et que ces tâches étaient indélébiles (*Extraits des Mémoires de Sir William Henry Perkin (1838-1907)*).

Actuellement les colorants synthétiques sont utilisés en masse dans de nombreux domaines tels que l'industrie textile, du papier, du cuir et des polymères. Concernant l'étude des mécanismes de dégradation des colorants dans les matrices polymères, peu d'études leurs sont consacrées probablement liées à leurs multitudes de structures possibles soit protégées par le secret industriel, contrairement aux colorants pour l'industrie textiles qui représentent une source de pollution [Zanjanchi 2011]. Comme argumenté lors de la partie consacrée à l'effet des charges, chaque colorant introduit dans un polymère devra être étudié séparément et faire l'objet d'une étude approfondie [Saron 2006]. En effet, la littérature fait apparaître que certains colorants peuvent protéger la matrice et d'autres inversement se dégrader ou accélérer les mécanismes de dégradation de la matrice polymère [Thomas 2001, Allen 1993].

Concernant l'effet protecteur de certaines molécules envers la matrice, nous pouvons citer les travaux de Sabaa *et al* [Sabaa 2005b]. Leur étude a porté sur la stabilisation du polychlorure de vinyle (PVC) lors du photo-vieillessement en présence d'oxygène et à une température de 70°C en incorporant des dérivés de pyrazolone, unité présente dans la structure des colorants organiques jaunes et oranges [Cristie2009]. Ils ont tout d'abord mis en évidence un effet protecteur de la charge lors du vieillissement thermique protégeant ainsi la matrice PVC en agissant en tant que piège à radicaux [Sabaa 2005a]. Cette même molécule a présenté des propriétés photo-stabilisatrices avancées et meilleures que celles de deux stabilisateurs pris comme référence, tel qu'un dérivé de benzophénone agissant en tant qu'absorbeur UV [Thanki 2002]. Le mécanisme de photo-protection généré par la charge suggère que les radicaux Cl<sup>•</sup> créés lors de la photo-dégradation du PVC vont réagir avec le dérivé pyrazolone en arrachant un atome hydrogène situé en position  $\alpha$  du groupement carbonyle (**figure 14**). Le nouveau radical créé pourra réagir avec les radicaux présents sur la chaîne macromoléculaire et former une liaison covalente entre le dérivé et la chaîne polymérique.

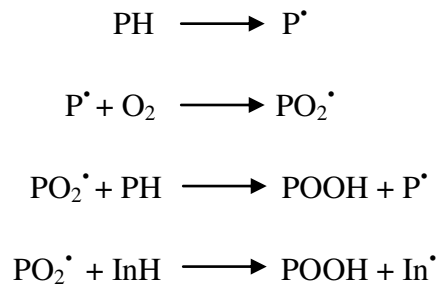


**Figure 14** : Mécanisme de photo-protection proposé par Sabaa *et al* [Sabaa 2005]

Différentes voies de recombinaison possible sont proposées permettant de mettre en évidence la stabilisation de la matrice lors du photo-vieillessement. Ivanov *et al.* [Ivanov 1982, Efremkin1984] ont mis en évidence un effet photo-stabilisateur de certains composés contenant le groupement azoïques tel que des dérivés de l'azobenzène lors du photo-vieillessement des polydiènes. De même, [Osawa 1979] ont mis en évidence les effets retardateurs de photo-dégradation pour la matrice polyuréthane. Ces composés agissent comme des antioxydants et des absorbeurs UV formant un écran protecteur. Ivanov *et al.* ont proposé un mécanisme de protection similaire à celui des anti-oxydant (**figure 15**). Au cours du processus auto-catalytique, il y a formation de radicaux peroxydes (POO $\cdot$ ) qui peuvent arracher un atome d'hydrogène présent sur les chaînes macromoléculaires de la matrice (voir partie 2.2) conduisant à la formation d'hydroperoxyde. Une possibilité pour stopper le cycle d'oxydation est d'agir sur les radicaux peroxydes [Mabrouka 2006]. En effet, les antioxydants servent de donneur d'hydrogène à ces radicaux [Zweifel 2009] et permettent ainsi de limiter et diminuer la création de radicaux



sur la chaîne polymérique (**figure 15**), ce qui a pour conséquence de protéger la matrice au cours du photo-vieillissement.



**Figure 15** : Mécanisme d'action des antioxydants [Ivanov 1982, Zweifel 2009]

D'autres colorants quant à eux induisent une accélération du phénomène de photo-dégradation de la matrice polymère. Par exemple, Saron *et al.* ont observé une accélération de la photo-dégradation du polycarbonate en présence de colorant à base de phtalocyanine [Saron 2006]. Le mécanisme suggéré repose sur le fait que le colorant dans ce cas n'est pas une espèce capable de fournir de nouvelles espèces oxydantes telles que des radicaux ou de l'oxygène singulet. Des interactions spécifiques entre les états excités de la matrice et du colorant seraient une possibilité envisageable permettant d'expliquer la photo-dégradation du composite. En effet, l'état excité du colorant permettrait d'arracher un hydrogène du groupement méthyle du polycarbonate et conduirait à la formation d'espèces réactives au sein du matériau tels que des radicaux  $\text{P}^\bullet$ , qui sont le point de départ du processus de photo-vieillissement.

De même, le rose de Bengal présentant un caractère de producteur d'oxygène singulet induit le phénomène de photo-dégradation de la matrice polymère lignocellulosique [Hwang 2004, Saron 2006].

### **Conclusions**

Les principales études concernant les matrices PB et SBR ont lieu à l'état non vulcanisé. Ces études permettent ainsi de mieux appréhender les mécanismes de photo-oxydation. Concernant l'étude des matrices vulcanisées tout comme l'effet des charges colorantes au cours du photo-vieillessement peu d'articles leurs sont dévoués. Ainsi, nous avons d'une part entrepris d'étudier l'influence des charges colorantes lors du photo-vieillessement de deux matrices PB et SBR. D'un point de vu fondamental par l'étude des non vulcanisés et d'un point de vu appliqué par l'étude des vulcanisés. Cette dernière étude au plus proche des réalités d'emploi du matériau, nous permettra d'établir un lien entre modification des propriétés chimiques et mécaniques en présence des charges au cours du photo-vieillessement.



# CHAPITRE 2

## PARTIE EXPÉRIMENTALE



**Sommaire**

<b>1) Matériaux.....</b>	<b>45</b>
1.1) Les matrices .....	45
1.1.1) Polybutadiène (PB).....	45
1.1.2) Styène Butadiène Rubber (SBR).....	46
1.2) Les charges d'intérêts .....	46
1.2.1) Le dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	46
1.2.2) Le colorant organique orange ou DAP .....	47
<b>2) Les différentes formulations.....</b>	<b>51</b>
2.1) Echantillons non vulcanisés.....	52
2.2) Echantillons vulcanisés.....	53
<b>3) Mise en œuvre .....</b>	<b>54</b>
3.1) Echantillons non vulcanisés.....	54
3.2) Echantillons vulcanisés.....	56
<b>4) Dispositif de photo-vieillessement : <i>Suntest</i> .....</b>	<b>56</b>
<b>5) Analyses physico-chimiques .....</b>	<b>58</b>
5.1) Spectrophotométrie infrarouge à transformée de fourrier .....	58
5.2) Spectrophotométrie UV-visible .....	59
5.3) Spectroscopie Raman.....	60
5.4) Analyse calorimétrique différentielle .....	61

5.5) Chromatographie d'exclusion stérique .....	61
5.6) Microscope électronique à balayage .....	62
5.7) Fraction de gel.....	62
<b><u>6) Détermination des profils d'oxydations.....</u></b>	<b>63</b>
6.1) Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier couplé à un microscope optique .....	63
6.2) Microscopie à Force Atomique.....	65
<b><u>7) Analyses des propriétés mécaniques .....</u></b>	<b>68</b>
7.1) A faible déformation : Analyse Mécanique Dynamique .....	68
7.2) A grande déformation : Essai de traction – Test d'élongation jusqu'à rupture .....	69

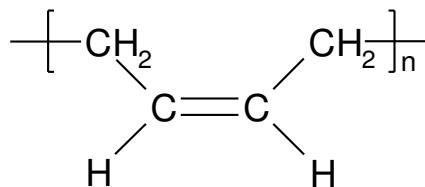
Ce chapitre est consacré à présenter les matériaux employés au cours de cette étude en l'occurrence les matrices ainsi que les charges, leurs mises en forme et les techniques utilisées pour caractériser les propriétés physico-chimiques, mécaniques et celles ayant contribué à déterminer l'épaisseur des couches oxydées liée au phénomène de photo-oxydation.

### 1) Matériaux

#### 1.1) Les matrices

##### 1.1.1) Polybutadiène (PB)

Le polybutadiène (Figure 1) étudié est constitué de 55% 1-4 trans, 36% 1-4 cis et 9% 1-2 vinyl, fournit par Scientific Polymer (sp2). Il est commercialisé sous la référence #052. L'analyse par chromatographie par perméation sur gel (GPC) a révélé une masse molaire moyenne en masse de 240 000 g/mol. Les transitions thermiques du matériau ont été identifiées par calorimétrie différentielle à balayage (calorimètre Netzsch DSC 200). Une seule transition a été détectée, la transition vitreuse ( $T_g$ ) à  $-90,8^\circ\text{C}$ . Le polybutadiène utilisé est donc un matériau amorphe.



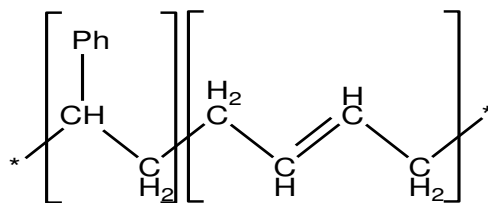
**Figure 1** : Unité monomérique constituant le polybutadiène



### 1.1.2) Styène Butadiène Rubber (SBR)

La deuxième matrice d'intérêt est le styrène butadiène rubber (SBR), association de l'unité butadiène et styrène voir **figure 2**. Nous avons étudié deux compositions différentes, une contenant 5% styrène que nous noterons SBR5 fournit par sp2 et commercialisé sous la référence #199, et une autre contenant 23% d'unité styrène noté SBR23 fournit par Matéria Nova commercialisé sous la référence SBR 1502.

Les analyses thermiques par DSC de ces matériaux ont révélé une Tg de  $-74^{\circ}\text{C}$  et  $-52,4^{\circ}\text{C}$  pour SBR5 et SBR23, respectivement. Les analyses par GPC ont fourni une masse molaire moyenne en masse de 680 000 g/mol pour SBR5 et de 700 000 g/mol pour SBR23.



**Figure 2** : Représentation du monomère constitutif du SBR

### 1.2) Les charges d'intérêts

#### 1.2.1) Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )

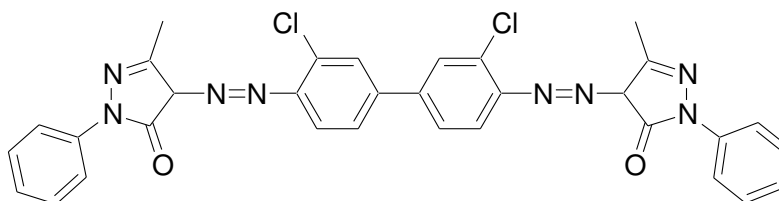
L'oxyde de titane est couramment employé en tant que pigment blanc afin d'apporter de la couleur aux matériaux. En outre, de part sa structure électronique d'autres voies d'études lui ont consacré un grand intérêt tel que la photo-catalyse ou encore la photo-protection des matériaux polymères [Gesenhues 2000]. Il existe sous trois formes allotropiques connues : rutile, anatase et brookite [Allen 2008]. La forme rutile étant la plus stable.

Les données fournisseurs mentionne que l'oxyde utilisé contient 98% de phase rutile et 2% de phase anatase, résultat confirmé par diffraction des rayons X (DRX) avec une densité de cristal de  $4,0 \text{ g/cm}^3$  et une absorption d'huile de 17g pour 100g de  $\text{TiO}_2$ . Afin d'obtenir des propriétés photo-protectrices, l'oxyde de titane a subit un traitement consistant à greffer à sa surface de l'alumine et de la silice et un autre traitement organique afin d'améliorer sa dispersibilité.

Nous avons utilisé ce matériau comme reçu sans avoir eu recours à des purifications et en tenant compte des données fournisseurs sur les traitements de surface qu'il a subi.

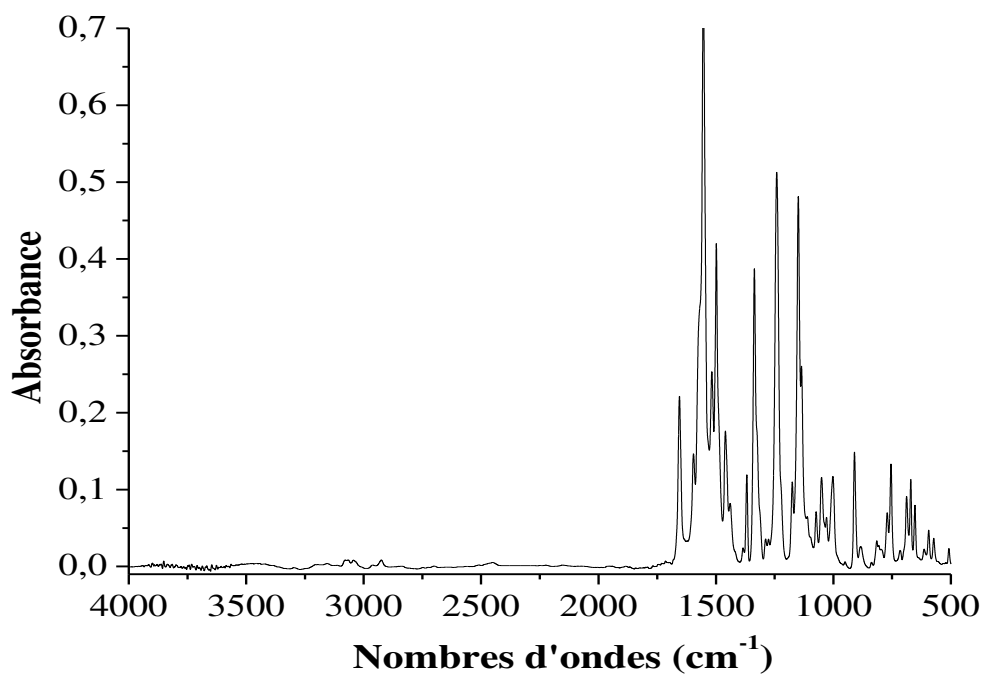
### 1.2.2) Le colorant organique orange ou DAP

Le colorant dont la structure chimique est représentée **figure 3** appartient à la famille des disazopyrazolones (diarylide oranges), de formule brute  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$  (poids moléculaire  $M = 623,49 \text{ g/mol}$ ) [Christie 2009]. Pour tout le restant de l'étude, nous allons l'appeler DAP.



**Figure 3** : Structure chimique du colorant orange (DAP)

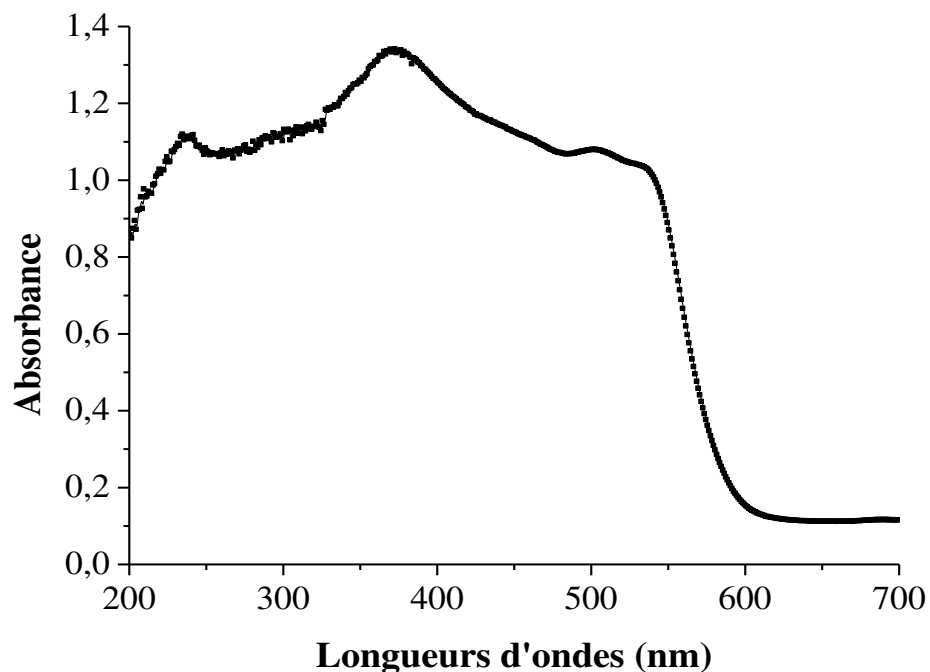
La structure chimique du DAP a été caractérisée par divers techniques de spectrophotométrie (ATR-IR et UV-visible) et par spectrométrie de masse à temps de vol en mode désorption laser (LDI-ToF).



**Figure 4** : Empreinte du DAP obtenu par FT-IR

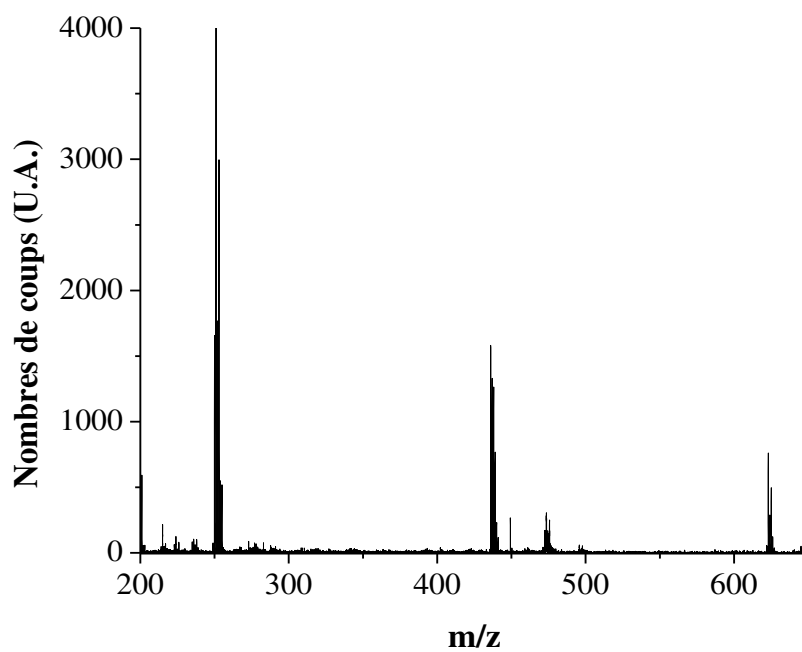
La **figure 4** représente le spectre FT-IR en mode ATR du DAP. Des bandes caractéristiques du colorant ont été identifiées. Il s'agit des bandes de vibrations des liaisons C=O à  $1655\text{ cm}^{-1}$  [Hu 2003, Mallakpour 2004], C=N à  $1550\text{ cm}^{-1}$  ou encore -N=N- à  $1498\text{ cm}^{-1}$  [Bauer 1999].

La **figure 5** représente le spectre UV-visible d'absorption du DAP obtenu en mode réflexion avec une sphère d'intégration sur une pastille de DAP. Cette figure met en évidence un domaine d'absorption large entre 200 et 600 nm avec un maximum d'absorption à 370 nm caractéristique de la forme azo du DAP.

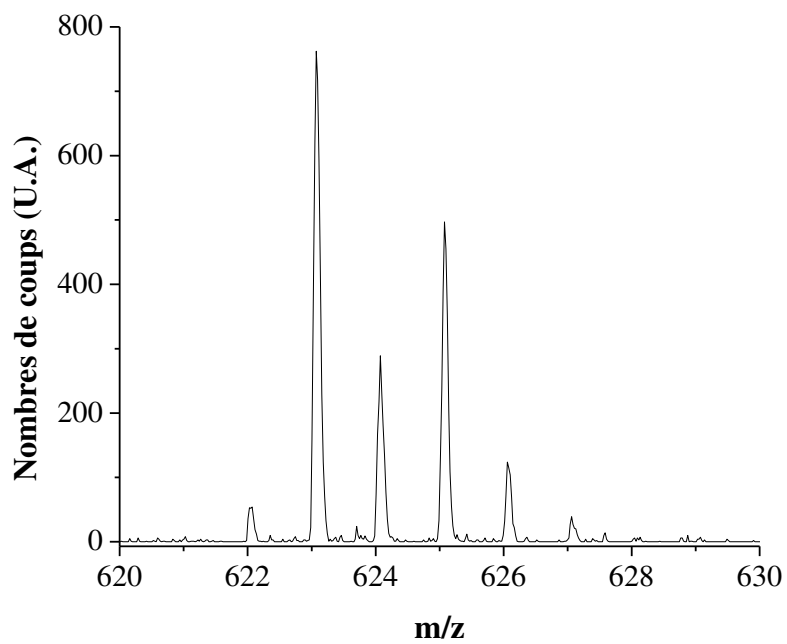


**Figure 5** : Spectre UV-visible du DAP

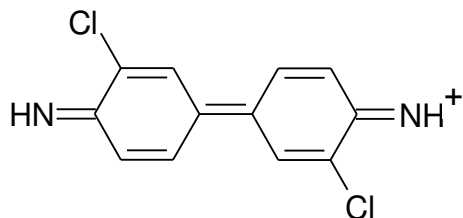
L'analyse par spectrométrie de masse a été réalisée avec un spectromètre Bruker. La source laser est du type Nd-YAG avec une longueur d'onde de 355 nm. Le spectre de masse (**figure 6**) fait apparaître l'ion pseudo-moléculaire du DAP à  $m/z = 623$   $[M+H]^+$ . L'agrandissement de la gamme de masse entre 620 et 630 (**figure7**) met en évidence la signature caractéristique de la distribution isotopique du Chlore. La **figure 6** fait également apparaître deux fragments du DAP à  $m/z = 436$  (**figure 8**) et  $m/z = 251$  (**figure 9**) [Ruch 2008]. Ceci constitue l'empreinte du DAP par spectrométrie de masse conforme à sa composition.



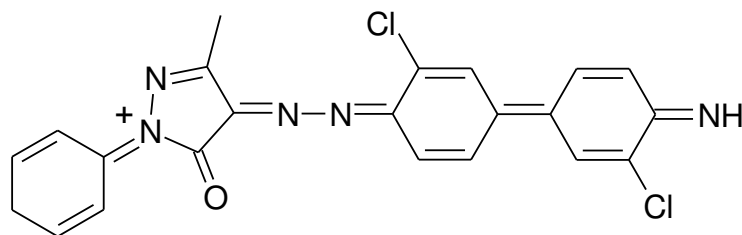
**Figure 6** : Spectre de masse en mode détection positif du DAP



**Figure 7** : Agrandissement de la gamme de masse comprise entre 620 et 630 du spectre 6



**Figure 8** : Proposition de structure de l'ion  $m/z = 251$



**Figure 9** : Proposition de structure de l'ion  $m/z = 436$

## 2) Les différentes formulations

Notre objectif au cours de ce travail de thèse consistait à comprendre les mécanismes de photo-oxydation des caoutchoucs en présence de charges telles que l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et un colorant orange (DAP).

Les matériaux à base de caoutchoucs sont couramment vulcanisés au soufre afin de leur conférer des propriétés intéressantes répondant aux exigences de leurs applications. Comme nous l'avons vu précédemment (**chapitre 1**), le mécanisme de vulcanisation nécessite l'emploi d'additifs supplémentaires tels que l'oxyde de zinc, des accélérateurs de vulcanisation mais aussi des acides gras. Face à ce nombre important de protagoniste pouvant avoir une influence au cours du photo-vieillessement, nous avons dans une première partie choisi de nous affranchir de tous les adjuvants de vulcanisation et de se consacrer uniquement à la matrice polymère et aux charges :  $\text{TiO}_2$  et DAP. Cette première partie nous a également permis d'obtenir des informations concernant les modifications physico-chimiques résultant de la photo-oxydation de la matrice et

nous servirons lors de l'interprétation des résultats obtenus pour les matrices vulcanisées qui constituera notre seconde partie et ainsi pouvoir discriminer plus aisément les produits d'oxydation.

### 2.1) Echantillons non vulcanisés

Nous avons étudiés quatre formulations et trois matrices différentes représentées **tableau 1**, ce qui représente un total de 12 échantillons reportés ci-dessous. L'usage pour les caoutchoutiers est d'exprimer la quantité de charges ajoutée en pce (i.e. le nombre de parties pour 100 parties de matrice).

**Tableau 1** : Composition des différents échantillons

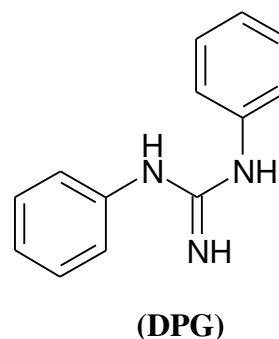
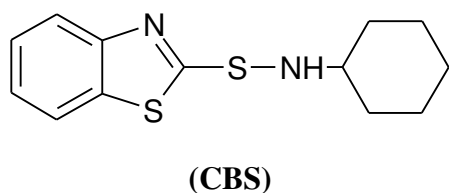
<i>Matrices : PB, SBR5, SBR23</i>	
Echantillon 1	Matrice seul
Echantillon 2	Matrice + 5 % TiO <sub>2</sub>
Echantillon 3	Matrice + 5 % DAP
Echantillon 4	Matrice + 5 % DAP + 5 % TiO <sub>2</sub>

### 2.2) Echantillons vulcanisés

Concernant l'étude des matériaux vulcanisés, seule la matrice SBR23 a été employée en suivant le protocole fourni par Materia Nova en Belgique (**tableau 2**). Ce protocole consiste à mélanger avec la matrice les additifs nécessaires à la vulcanisation comme suit :

**Tableau 2** : Formulation des échantillons vulcanisés [Ramier2004]

Mélange	PCE	
Matrice	100	SBR 1502
Soufre	1,4	Agent de vulcanisation
CBS ( <b>figure 10</b> )	1,7	Accélérateurs de vulcanisation
DPG ( <b>figure 11</b> )	2	
ZnO	3	Activateur de vulcanisation
Acide stéarique	2	
Charges	5	TiO <sub>2</sub> et/ou DAP



**Figure 12** : Représentation du N-Cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfénamide (CBS) et 1,3-Diphenylguanidine (DPG)



### 3) Mise en œuvre

#### 3.1) Echantillons non vulcanisés

Afin d'éviter toute ambiguïté avec la présence de stabilisateurs dans les matrices, nous avons entrepris de les purifier à l'aide du soxhlet pendant 24 heures à 120°C avec du méthanol [Bussière 2005]. Après extraction, le polymère est séché sous vide à 60°C pendant 48 heures afin d'enlever toutes traces de solvant. Le protocole ainsi que la mise en forme est identique pour les trois matrices.

Une solution à 50g/l est préparée en dissolvant la matrice dans le Tétrahydrofurane (THF). Cette solution constituera notre échantillon 1. Pour les trois autres échantillons contenant successivement 5% TiO<sub>2</sub>, 5% DAP et l'association des deux précédents, la charge est introduite dans 50 mL de solvant THF sous agitation magnétique, puis une sonde à ultrason de 400W y est introduite afin de disperser les agrégats pendant 5 minutes. Le polymère est incorporé jusqu'à obtenir une solution de concentration 50g/L. Les quatre solutions sont scellées puis recouvertes d'une feuille d'aluminium pour éviter d'une part, l'évaporation du solvant et d'autre part la pénétration des rayonnements UV-visibles, pendant 24 heures sous agitation magnétique.

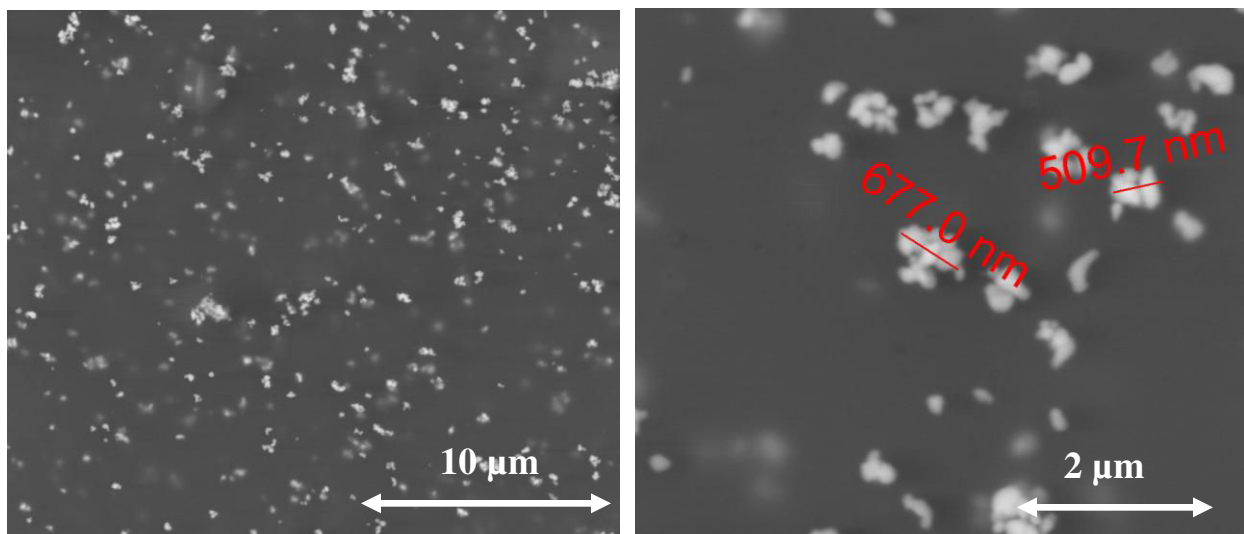
Afin d'obtenir des dépôts homogènes, nous avons utilisé la technique d'enduction centrifuge (plus connue sous l'appellation de spin-coating). Le substrat en KBr nécessaire pour les analyses en FT-IR à transmission a été obtenu en broyant 100 mg de KBr de grade spectroscopique puis pressé à 2 tonnes pendant 1 minute à l'aide d'une pastilleuse prévue à cette effet. La pastille de KBr est placée sur la *tête* de l'inducteur centrifuge puis une goutte de la solution est déposée à la surface de la pastille avant de lancer le programme. Les paramètres du programme de dépôt sont les suivants :

- 120 secondes à 2000 rpm avec une accélération de 300 rpm/s (phase d'étalage)
- 60 secondes à 4000 rpm avec une accélération de 300 rpm/s (phase d'homogénéisation)
- 60 secondes à 10 000 rpm avec une accélération de 300 rpm/s (phase de séchage)

L'opération est répétée cinq fois et permet d'obtenir un film mince d'épaisseur d'environ 30 micromètres, mesure obtenue par microscopie optique dans la tranche du matériau

Après avoir réalisé nos quatre échantillons par matrice, ceux-ci sont placés à l'étuve sous vide à 40°C pendant 24 heures pour s'affranchir de toutes traces résiduelles de solvant.

Afin de connaître la distribution des charges  $\text{TiO}_2$  au sein de la matrice, des analyses par microscopie électronique à balayage en mode contraste chimique ont été effectués (**figure 13**). Les paramètres d'analyses sont : tension de 11 kV pour la source, pression résiduelle de 150 Pa afin d'éviter les phénomènes de charges à la surface de l'échantillon. La matrice polymère apparaît en noir alors que les charges  $\text{TiO}_2$  apparaissent en blanc. Nous pouvons constater à travers cette **figure 13** une distribution homogène des charges avec une taille des agrégats inférieurs à 1  $\mu\text{m}$ .



**Figure 13** : Micrographies de  $\text{TiO}_2$  dispersés dans SBR différents agrandissements

### 3.2) Echantillons vulcanisés

Chaque élément constitutif du matériau est utilisé comme reçu, aucune purification n'a été entreprise. Afin d'incorporer et de mélanger intimement les ingrédients avec la matrice nous avons utilisé un malaxeur Brabender bi-vis au centre de recherche Matéria Nova situé en Belgique. 50 g de matrice SBR23 est introduite dans le malaxeur à 40°C, puis les ingrédients y sont incorporés un par un. Le mélange a lieu pendant 12 min. avec une vitesse de rotation des bi-vis de 60 rpm. Après cette première phase, nous obtenons un mélange cru. 7,5 g de ce mélange est placé au centre d'une plaque recouverte de téflon superposé avec une deuxième plaque d'épaisseur 500 microns sur laquelle un motif carré de 10 par 10 cm a été retiré en son centre afin de constituer la forme de nos échantillons. Une troisième plaque recouvre le tout afin de pouvoir presser à chaud la matière initiant ainsi la réaction de vulcanisation. Les paramètres de mise en forme sont les suivants :

- 30 secondes à une pression de 10 bars et à une température 170°C ce qui constitue une phase de dégazage,
- Puis 15 min. à une pression de 50 bars et à une température de 170°C,
- Pour finir 5 min. sous pression de 50 bars et sous refroidissement avec circulation d'eau.

Cette étape a été répétée 4 fois afin d'obtenir nos 4 échantillons

### **4) Dispositif de photo-vieillessement : *Suntest***

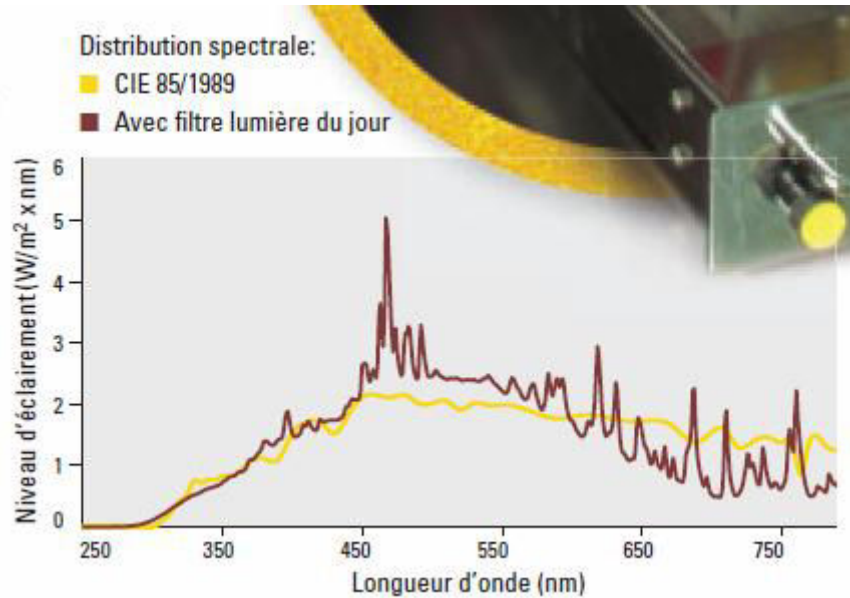
Le dispositif permettant de simuler le spectre solaire est une enceinte *Suntest* CPS+ d'Atlas (**figure 14**). Il est constitué d'une lampe à arc Xénon possédant une distribution spectrale proche de celle de la lumière naturelle, associée à des filtres adéquats permettant de filtrer les rayonnements indésirables tels que les longueurs d'ondes les plus courtes, inférieures à 290 nm,

aussi bien que les rayonnements infrarouges. Ainsi la gamme spectrale s'étend de 290 à 800 nm avec une intensité de  $400 \text{ W/m}^2$ .



**Figure 14** : Dispositif d'irradiation *Suntest*

La lampe est refroidie par air et se situe sur la face supérieure de l'équipement. Quant aux échantillons, ils sont disposés sur la face inférieure (**figure 14**). De ce fait, seulement une face de l'échantillon est assujettie au rayonnement. La température est maintenue constante par un flux d'air à  $35^\circ\text{C}$ .



**Figure 15** : Gamme spectrale couverte par la lampe à arc xénon avec filtres [Atlas]

### 5) Analyses physico-chimiques

#### 5.1) Spectrophotométrie infrarouge à transformée de fourrier

Les analyses par spectrophotométrie infrarouge fournissent des informations sur la nature des groupements chimiques à partir des modes de vibrations des liaisons chimiques présentes au sein du matériau, permettant ainsi l'identification des fonctions chimiques des matériaux analysés. Cette technique est couramment employée lors du suivi de vieillissement des polymères [Gardette 1997]. Nous avons utilisé au cours de cette étude un spectromètre BRUKER Tensor 27 avec deux modes d'analyses : en transmission et en réflexion ATR (Attenuated Total Reflexion). Chaque analyse est constituée d'une accumulation de 32 scans avec une résolution nominale de 4  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, lorsque le matériau contient des taux de charges importants ou si celui-ci est trop épais, le mode transmission n'est plus adapté ceci est lié à des phénomènes de diffusion. L'emploi du mode ATR est requis. Il est constitué dans notre cas d'un cristal en diamant. Lors de cette analyse, l'échantillon est placé en contact avec le cristal. Le mode ATR est utilisé dans

notre cas pour l'analyse de surface des échantillons vulcanisés avec une profondeur de pénétration et d'analyse sur les premiers micromètres contrairement au mode transmission permettant de sonder toute l'épaisseur des matériaux non-vulcanisés. Cette épaisseur sondée ( $dp$ ) est proportionnelle entre autre à la longueur d'onde incidente et aux caractéristiques optiques de l'échantillon par la relation suivante [Delor1998, Celina 2002].

$$dp = \lambda / 2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2 / n_1)^2}$$

Où

$\lambda$  est la longueur d'onde,

$\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau,

$n_1$  est l'indice de réfraction du cristal,

$n_2$  est l'indice de réfraction de l'échantillon.

Le mode en transmission a été utilisé pour les échantillons non vulcanisés car ces derniers contenaient des taux de charges de l'ordre de 5 % et des épaisseurs d'environ 30  $\mu\text{m}$ , ceci n'ayant pas perturbé le signal. La ligne de base a été réalisée avec une pastille de KBr pour s'affranchir de sa présence étant donné que les échantillons étaient déposés sur des pastilles de même nature.

### 5.2) Spectrophotométrie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer modèle Lambda 35. Les échantillons, étant soit chargés, soit vulcanisés, le mode transmission ne fut pas possible. Nous avons eu recours à un mode en réflexion avec l'utilisation d'une sphère d'intégration. Cette sphère est constituée d'une cavité creuse revêtue d'un dépôt en Spectralon<sup>®</sup> de couleur blanc possédant un facteur de réflectance diffuse élevé. Deux sources lumineuses permettent de couvrir une gamme spectrale de 200 à 800 nm. Une première lampe en

deutérium émet de 200 à 350 nm puis une seconde lampe halogène couvre le domaine de 350 à 800 nm. Le changement de lampe s'effectuant à 326 nm avec une vitesse de balayage de 240 nm/min et une largeur de fente de 2 nm.

### 5.3) Spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman repose sur l'excitation du matériau par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser. Le matériau réémet ensuite une radiation constituée de deux types de signaux. Le premier étant majoritaire correspondant à la diffusion Rayleigh : cette diffusion élastique a lieu sans changement d'énergie et donc de longueur d'onde. Le second ayant lieu suite à une interaction avec le matériau pouvant soit absorber ou céder de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations stokes ou anti-stokes : effet Raman. Cet effet est très faible et ne représente que 1 photon sur 1 million qui sera réémit par le matériau avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente [Techniques spectrométriques]. Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre Raman Horiba JobinYvon–LabRam. Le réseau de 1800 traits /mm a été employé. Le spectromètre permet de travailler avec deux lasers. Le premier fournissant un faisceau monochromatique de longueur d'onde 532 nm à 20 mW et le second à 633 nm avec une puissance de 5 mW. Le choix du laser dépend des propriétés intrinsèques du matériau mais également permet de s'affranchir de la fluorescence du matériau lorsqu'il est soumis à un rayonnement intense. Cette technique fournit des informations de natures différentes telles que l'identification de composés chimiques, l'identification des phases présentes et également des informations sur la structure cristalline ou amorphe du matériau. C'est une technique complémentaire à la spectrométrie Infrarouge.

### 5.4) Analyse calorimétrique différentielle

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique permettant de déterminer les transitions thermiques des matériaux polymères tel que la transition vitreuse ( $T_g$ ), la fusion ou encore la cristallisation. Les analyses ont été réalisées avec une DSC 204 F1 Phoenix de Netzsch. L'échantillon est placé dans un creuset en aluminium, la référence est constituée du même creuset. Le cycle de température choisi se situe entre  $-120^{\circ}\text{C}$  et  $30^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sous balayage constant d'azote. Les températures de transitions seront prises lors de la deuxième chauffe afin de s'affranchir de l'*histoire* thermique du matériau.

### 5.5) Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (aussi appelée chromatographie à perméation sur gel) est une technique de chromatographie liquide développée pour l'analyse des polymères, et basée sur le tamisage moléculaire. Le remplissage de la colonne est un matériau nanoporeux qui peut être soit organique soit aqueux. Contrairement aux méthodes de chromatographie conventionnelle, le phénomène physique permettant la séparation des différentes macromolécules constituant le polymère n'est pas basé sur l'affinité chimique avec le support, mais simplement sur la taille des macromolécules (leur volume hydrodynamique). En effet, suivant leur taille, les molécules éluées peuvent ou non pénétrer dans les pores constituant la colonne. Ainsi, les molécules les plus petites de par leur taille ont la capacité à pénétrer dans les pores ce qui ralentit leur traversée de la colonne alors que les plus grosses éluent plus rapidement.

L'équipement utilisé est une Chromatographie d'exclusion stérique Agilent Technologies 1200 séries munie d'une triple détection (détecteur à indice de réfraction RID et détecteur double de marque Viscotek référence 270 Dual detector composé d'un viscosimètre et d'un détecteur de diffusion de la lumière). Un volume de  $20\ \mu\text{l}$  d'une solution de concentration  $1\text{g/L}$  est injecté afin d'être séparé dans une colonne LT4000L de Viscotek constitué d'un copolymère poreux en



styrène-divinylbenzène, L'analyse a été réalisée dans le chloroforme avec un débit de 1 ml/min. à 35°C.

### 5.6) Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'observer et de caractériser la surface des matériaux d'un point de vue topologique ou en composition chimique grâce au balayage d'un faisceau d'électrons. Nous disposons d'un microscope FEI Quanta 200 à pression contrôlée (PC-SEM) couplé à un spectromètre à analyse dispersive en énergie (EDS) permettant des analyses élémentaire des échantillons. Notre système présente l'avantage de travailler dans trois modes de vides différents : «high vacuum» ( $10^{-6}$  mbar), «low vacuum» (0,1–1,33 mbar), et «environnemental» (1,33–40 mbar). Il permet ainsi d'observer de façon dynamique des matériaux sous un environnement donné (pression, température, composition de gaz). Ce dispositif permet de travailler en haute résolution et dans des conditions dites environnementales (mode ESEM). C'est-à-dire qu'il est possible d'introduire une pression de gaz dans la chambre pouvant aller jusqu'à 26 mbar. Ceci a pour avantage de pouvoir observer des échantillons sans aucune préparation (métallisation des échantillons). Les échantillons analysés peuvent avoir un caractère isolants, hydratés ou huileux. De plus, il permet d'obtenir la même qualité d'image que sur un microscope conventionnel fonctionnant en mode Haut Vide «high vacuum». Le contrôle de la pression supprime totalement les effets de charges et permet l'observation d'échantillons non conducteurs sans aucune préparation préalable.

### 5.7) Fraction de gel

Au cours du vieillissement de certains polymères, un processus de réticulation peut avoir lieu conduisant à la formation de ponts entre les chaînes macromoléculaires, ceci engendre la formation d'un réseau tridimensionnelle appelé gel [Bussière 2005]. Ce gel a pour caractéristique d'être insoluble dans tous solvants, y compris ceux dans lesquels le polymère non réticulé est

soluble. La mesure de la fraction de gel ou fraction insoluble est couramment employée lors de la caractérisation des polymères soumis à un vieillissement et ce, afin de mettre en évidence la réaction de réticulation [Baba 1999, Khoylou 2005]. A chaque temps de vieillissement désiré, une masse connue de polymère  $[M_{\text{totale}}]$  environ 100 mg est prélevée, pesée, puis introduite dans un pilulier contenant du solvant en excès. Après 7 jours d'immersion, la solution est filtrée. Le filtrat contenant le gel est placé à l'étuve sous vide à une température de 40°C afin d'éliminer toute traces de solvant. L'échantillon est enfin pesé afin d'obtenir une masse de polymère sec après extraction  $[M_{\text{insoluble}}]$ . Les deux valeurs,  $[M_{\text{totale}}]$  et  $[M_{\text{insoluble}}]$  permettent de déterminer la fraction de gel correspondant à la quantité de polymère ayant réticulée :

$$\text{Fraction de gel: } G_f = \frac{[M_{\text{insoluble}}]}{[M_{\text{total}}]}$$

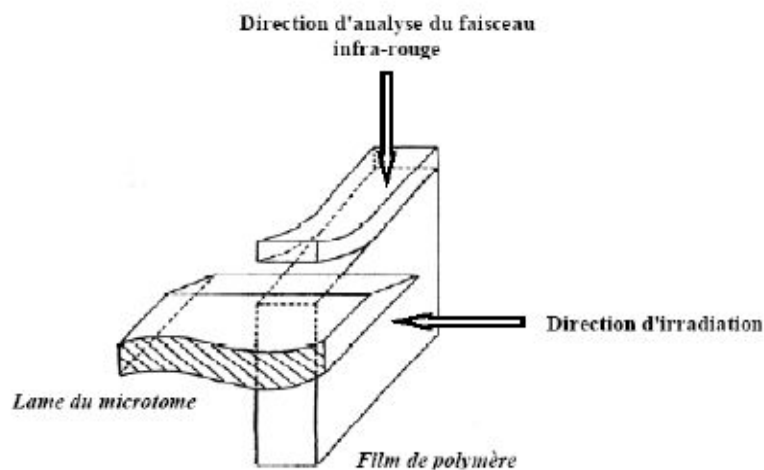
### **6) Détermination des profils d'oxydation**

#### 6.1) Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier couplé à un microscope optique

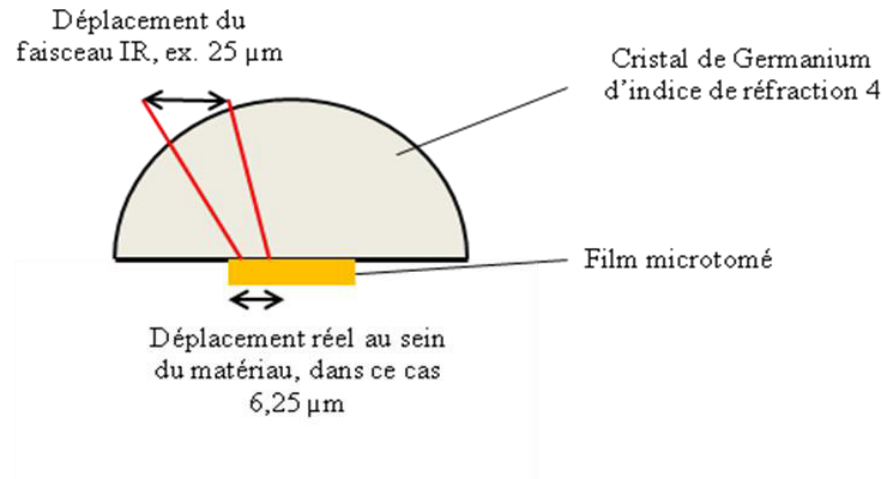
Lorsque l'oxydation des polymères est contrôlée par la diffusion d'oxygène comme cela est souvent le cas lors du photo-vieillissement, une distribution hétérogène des produits d'oxydation a lieu au sein du matériau conduisant à un profil d'oxydation [Delor 1998, Delor 2000]. La microscopie couplée à un spectromètre IR est couramment employée afin de déterminer les épaisseurs des couches oxydées selon une direction perpendiculaire à la direction d'irradiation [Li 2003, Celina 1997, Katon 1996]. Dans notre cas, le matériau étant vulcanisé et contenant des charges, le mode transmission du spectromètre est impossible. C'est pourquoi nous avons utilisé le mode ATR. Afin d'effectuer l'analyse, l'échantillon est préalablement découpé sur sa tranche en direction perpendiculaire du vieillissement à l'aide du microtome EM FC6 de marque LEICA. Les coupes ont été effectuées à une température de -60°C avec un couteau en verre permettant

d'obtenir des films d'épaisseurs approximatives de  $30\ \mu\text{m}$  (**figure 16**). Le film obtenu est ensuite déposé sur le cristal de germanium du module ATR. Les tests ont été effectués par Thermo Fisher Scientific avec l'équipement Nicolet iN 10 MX. Les spectres sont enregistrés en commençant par le côté oxydé puis par déplacement successif avec un pas de  $25\ \mu\text{m}$ . Il est à noter que cet équipement présente l'avantage d'un déplacement du faisceau IR et non de l'échantillon.

Cependant, la géométrie du cristal de Germanium et ses propriétés intrinsèques optiques tel que son indice de réfraction ( $n$ ) de l'ordre de 4 induisent une déviation du faisceau lorsqu'il traverse le cristal. En effet, si l'on considère deux faisceaux parallèles distants de  $25\ \mu\text{m}$  en entrée du cristal, lorsqu'ils entreront en contact avec l'échantillon situé à l'autre extrémité du cristal, ils seront distants de  $25\ \mu\text{m} / n$  soit  $6,25\ \mu\text{m}$ . Dans notre cas, un pas de déplacement du faisceau de l'ordre de  $25\ \mu\text{m}$  lors de nos analyses de profilage, constitue un pas « vrai » au contact de l'échantillon de  $6,25\ \mu\text{m}$  (**figure 17**).



**Figure 16** : Schéma de principe de la découpe au microtome d'un polymère pour analyse en micro-spectrophotométrie IR [Cambon 2001]



**Figure 17:** Représentation schématique mettant en évidence le pas “réel” de l’analyse

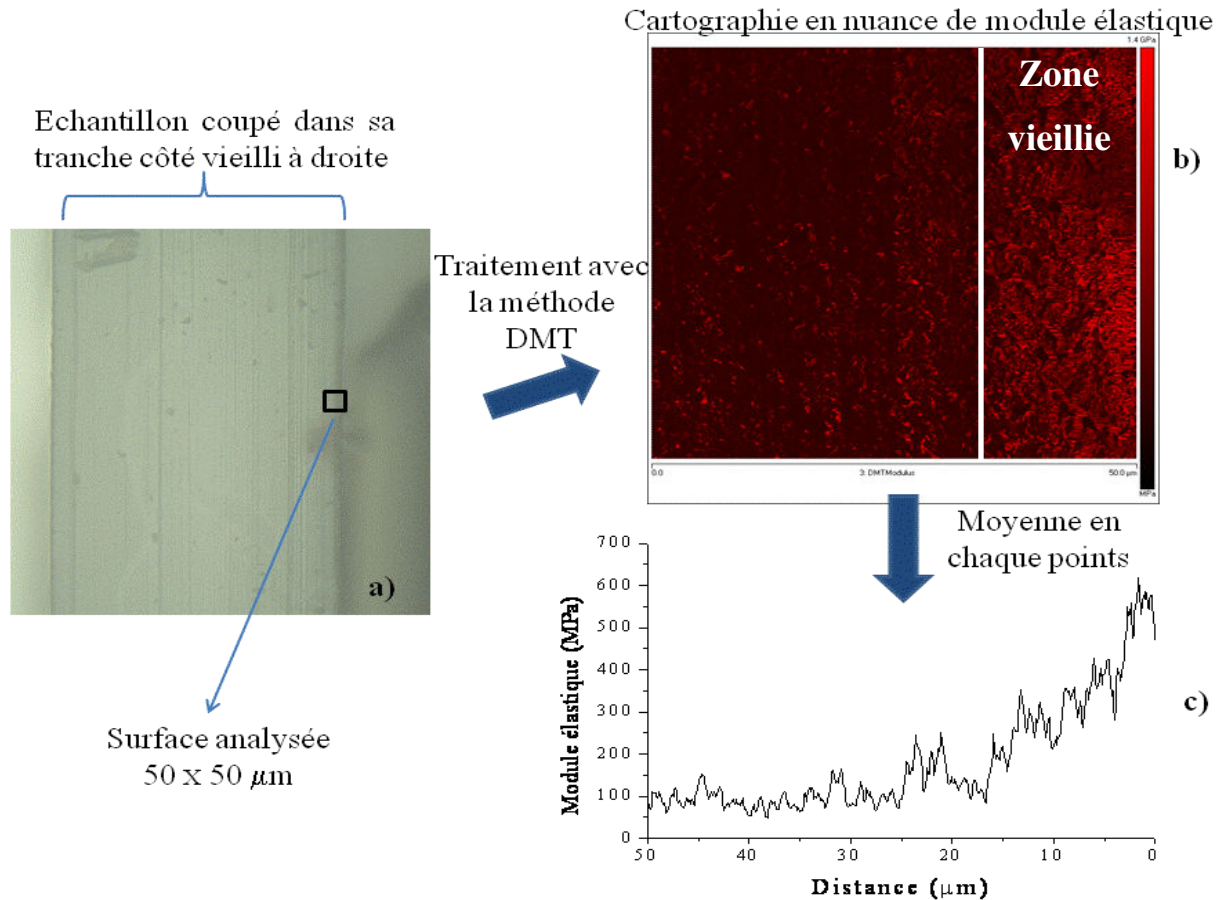
### 6.2) Microscopie à Force Atomique

La première utilisation de la microscopie à force atomique (AFM) a été l’analyse de surface des matériaux afin de déterminer avec une très haute résolution la topographie pouvant aller jusqu’à la résolution atomique. Les technologies actuelles permettent à ces microscopes de fournir des informations sur les propriétés nano-mécaniques tel que les propriétés viscoélastiques et les forces d’adhésion.

Le principe de l’AFM repose sur la mesure des interactions entre les atomes de surface et une pointe se terminant idéalement par un atome, cette dernière étant fixée à un bras de levier. Le déplacement de cette pointe permet un balayage de la surface du matériau et, donne accès à la topographie.

Nous avons utilisé au cours de cette étude un microscope AFM de Bruker modèle PeakForce QNM. La pointe employée est de référence ScanAsyst-Air permettant d’obtenir des informations concernant le module élastique, celle-ci est la plus adaptée à nos échantillons de type élastomères. L’analyse a été effectuée en mode modulation d’amplitude (ou tapping mode), mode couramment employé. Il consiste à faire vibrer la pointe à des fréquences proches de sa fréquence de résonance. Dans ce mode, la pointe ne vient que périodiquement en contact avec

l'échantillon. De plus, ce nouvel équipement dispose des dernières innovations de Bruker et permet de contrôler la force de contact entre la pointe et la surface à analyser. Dans notre cas, nous avons travaillé avec une force de 5 nN. A travers les courbes d'approche-retrait de la pointe, l'équipement nous permet de déterminer les propriétés viscoélastiques de notre matériau à sa surface en traitant les informations recueillies par un modèle de contact mécanique DMT (acronyme du modèle de Derjaguin-Muller-Toporov) [Garcia 2002, Schön 2011]. Ainsi, nous pouvons obtenir une cartographie représentative de l'évolution du module élastique de la zone analysée. Nous avons eu recours à cette technique d'analyse afin de caractériser la couche oxydée de nos échantillons. Après avoir microtomé le matériau dans sa tranche permettant d'obtenir un état de surface homogène (de la même façon que présenté dans le paragraphe précédent), celui-ci est analysé sur une zone de 50 par 50 microns côté vieilli (**figure 18a**). L'intérêt de cette technique est qu'il est possible d'avoir directement recours à une cartographie représentant le module élastique en chaque point de la zone analysée (**figure 18b**).



**Figure 18** : Analyse par AFM de la zone dégradée lors du photo-vieillissement a), cartographie en module DMT de cette zone b), moyenne de la zone b) permettant d'obtenir une courbe de module élastique en fonction de la distance c)

Ensuite, à l'aide du logiciel de traitement de données de Bruker « NanoScope Analysis », il est possible d'obtenir une courbe représentant le module élastique en fonction de la distance d'analyse (**figure 18c**). Ceci s'effectue en moyennant chaque point de la zone cartographiée.

Ainsi, nous pouvons avoir accès à la valeur du module élastique et en déterminer un profil, caractérisant la couche formée au cours du photo-vieillissement.

### 7) Analyses des propriétés mécaniques

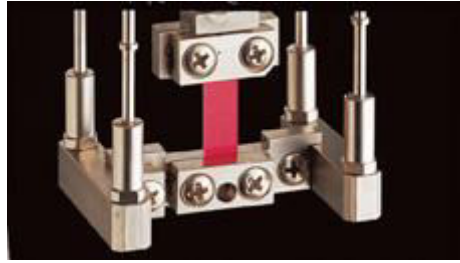
#### 7.1) A faible déformation : Analyse Mécanique Dynamique

Les analyses mécaniques dynamiques (DMA) nous permettent de caractériser les propriétés mécaniques intrinsèques du matériau. En effet, lors d'un essai il est possible de déterminer le module de conservation  $E'$ , le module de perte  $E''$  ainsi que le facteur de perte  $\tan \delta$ . Le principe de la mesure est basé sur l'application d'une sollicitation harmonique d'amplitude  $\sigma_0$  et de fréquence constante à l'échantillon de la forme  $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$ . La réponse en déformation obtenue sera une sinusoïde déphasée d'un angle  $\delta$  du type  $\epsilon = \epsilon_0 \sin (\omega t - \delta)$ . Le rapport entre la contrainte et la déformation donne accès au module complexe. En mode traction, celui-ci est noté  $E^*$ , et s'écrit :

$$E^* = E' + i E''$$

Avec le module de conservation  $E'$  correspond à l'énergie emmagasinée lors de la déformation tandis que le module de perte  $E''$  rend compte de l'énergie dissipée ou perdue par chaleur lors de la déformation. Le facteur de perte  $\tan \delta$  (rapport entre  $E''$  et  $E'$ ) est une mesure de l'énergie perdue par rapport à l'énergie stockée lors de la déformation, le maximum de ce pic nous donne une information sur la température de transition vitreuse du matériau ( $T_g$ ).

Les mesures ont été effectuées avec un spectromètre mécanique Netzsch modèle DMA 242C en mode tension à une fréquence de 1 Hz (**figure 19**). Les éprouvettes sont des parallélépipèdes de dimension  $1,5 * 6 * 0,6 \text{ mm}^3$  (hauteur\*largeur\*épaisseur) prédécoupées avec une lame de rasoir à partir des plaques vulcanisées. La longueur entre les deux mors est de 6 mm. Afin d'éviter le glissement de l'échantillon lors de l'analyse, un morceau de scotch double face est posé sur chaque extrémité des mors. La gamme de température s'étend de  $-120^\circ\text{C}$  à  $0^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .



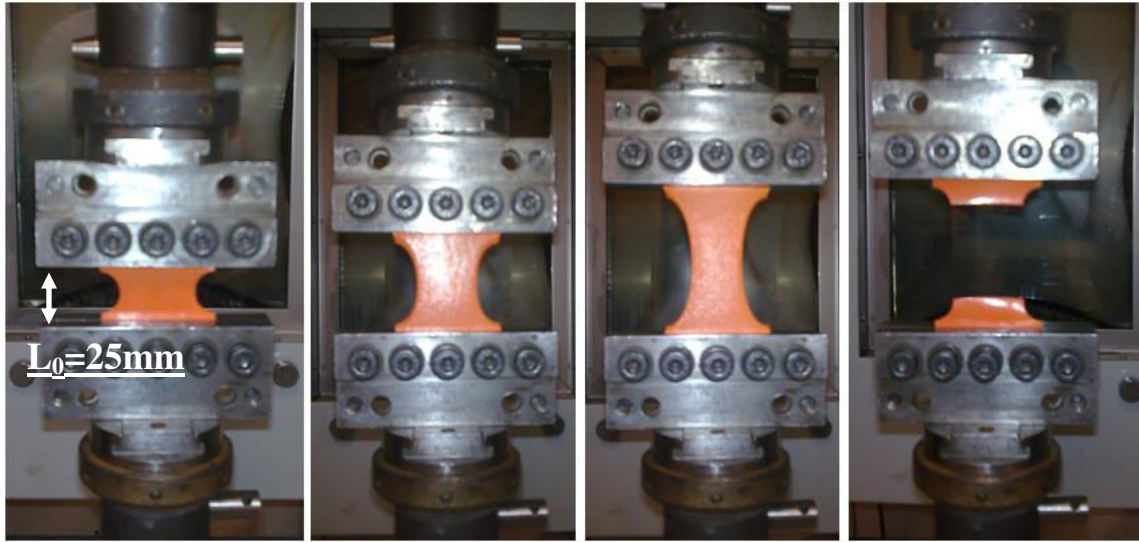
**Figure 19** : Mode tension utilisé pour les analyses par DMA

### 7.2) A grande déformation : Essai de traction – Test d'élongation jusqu'à rupture

Afin de déterminer l'effet du photo-vieillessement, la caractéristique mécanique est bien souvent prise en compte. Nous avons d'une part caractérisé de manière physico-chimique l'impact du vieillissement puis, afin de compléter cette étude, nous avons investigué les propriétés mécaniques par des tests d'élongation à la rupture.

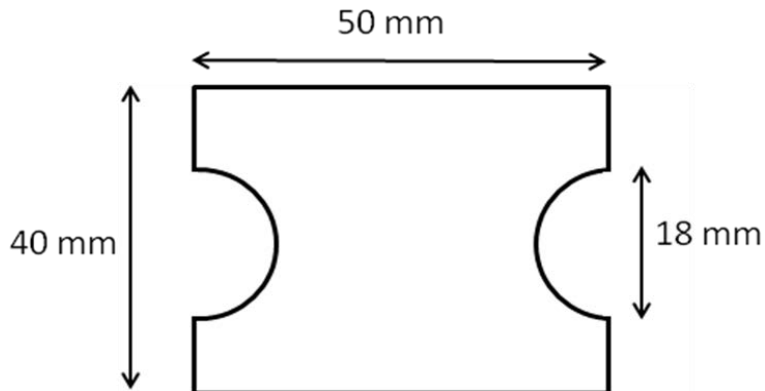
Les tests de traction uniaxiale ont été réalisés avec un équipement MTS modèle 4/ML jusqu'à rupture de l'éprouvette (**figure 20**). La cellule de force utilisée permet des mesures jusqu'à 20 kN. Les échantillons étant des caoutchoucs sous forme de films, des mors spécifiques ont été employés et développés sur mesure au laboratoire à Nancy. Les échantillons sont maintenus entre ces mors par 6 vis afin d'éviter leurs glissements au cours de l'essai (**figure 19**).





**Figure 20** : Tests de traction uniaxiale au cours du vieillissement jusqu'à rupture

Les éprouvettes de forme bien définie (longueur de 50 mm ainsi qu'une largeur de 40 mm) sont découpées dans les plaques obtenues après vulcanisation à l'aide d'un cutter (**figure 21**). Les deux encoches de 18 mm sont obtenues à l'aide d'un emporte pièce (**figure 21**).



**Figure 21** : Forme de l'éprouvette de traction uniaxiale

Ce test permet de suivre en temps réel la contrainte ainsi que la déformation et pouvoir tracer la courbe  $\sigma = f(\varepsilon)$  jusqu'à la rupture. Avec la contrainte nominale  $\sigma$  définit par :

$$\sigma = \frac{F}{S_0}$$

Avec

F : force mesurée (N)

S<sub>0</sub> : aire sollicitée (m<sup>2</sup>)

La déformation nominale  $\varepsilon$  est définie selon :

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$$

Avec

L : allongement lors de la déformation

L<sub>0</sub> : hauteur initial de l'échantillon entre les deux mors.

Les tests sont réalisés à température ambiante avec une vitesse d'allongement de 100 mm/min et une hauteur initiale L<sub>0</sub> de 25 mm (**figure 20**). L'essai est répété quatre fois permettant ainsi d'obtenir les barres d'erreurs.



# CHAPITRE 3

## ÉTUDE DE LA PHOTO- OXYDATION DES SYSTÈMES NON VULCANISÉS



**Sommaire**

<b><u>Introduction.....</u></b>	<b><u>77</u></b>
<b><u>1) Etude de la photo-oxydation des matrices PB, SBR5 et SBR23.....</u></b>	<b><u>78</u></b>
1.1) Photo-oxydation de la matrice polybutadiène (PB) .....	78
a) Analyse par IR .....	78
b) Analyse par UV-visible .....	84
c) Cinétique de photo-oxydation.....	85
1.2) Photo-oxydation de la matrice styrène butadiène rubber (SBR) .....	88
Conclusions .....	91
<b><u>2) Photo-oxydation en présence de charges : Effet du dioxyde de titane de type rutile (TiO<sub>2</sub>) et d'un colorant (DAP) .....</u></b>	<b><u>92</u></b>
2.1) Influence du TiO <sub>2</sub> .....	92
a) Analyse par IR .....	92
b) Cinétique de photo-oxydation .....	94
2.2) Influence du DAP .....	96
a) Analyse par IR .....	96
b) Analyse par UV-visible .....	98
c) Cinétique de photo-oxydation.....	99
d) Effet du DAP versus effet du TiO <sub>2</sub> .....	102
<b><u>Conclusions.....</u></b>	<b><u>106</u></b>



### **Introduction**

Ce chapitre est consacré à l'étude du mécanisme de photo-oxydation en présence d'oxygène sur les premiers instants de la dégradation de matériaux composites à base de polybutadiène (PB) et de styrène butadiène rubber (SBR). Une attention particulière est accordée à l'effet d'un colorant organique (DAP) et à celui du dioxyde de titane de type rutile ( $\text{TiO}_2$ ) sur le mécanisme de photo-vieillessement des matrices polymères.

En effet, le  $\text{TiO}_2$  et le DAP sont souvent introduits dans les caoutchoucs comme agents de coloration. Dans ce chapitre, nous avons simplifié la composition des matériaux étudiés au maximum (les matériaux industriels dont la composition à l'origine est très complexe) en se focalisant sur l'effet de deux charges - $\text{TiO}_2$  et le DAP-afin d'élucider leurs effets lors du vieillissement photo-oxydatif.

Cette première étude permet de dégager des mécanismes de comportement photo-chimiques de composites PB et SBR n'ayant subi aucune vulcanisation. Cette étude servira de base à la compréhension de l'effet de l'irradiation UV-visible sur des systèmes vulcanisés plus complexes. Les matrices PB et SBR non chargées sont définies comme les matériaux de référence.

Avant de commencer l'étude proprement dite, nous avons analysé tous les matériaux par les techniques spectroscopiques IR et UV-visible. Les attributions des bandes de vibration IR sont proposées.

Par la suite, les différents matériaux (chargés et non chargés) sont soumis à une irradiation UV-visible ( $\lambda > 290$  nm,  $35^\circ\text{C}$ ) en présence d'oxygène. Cette étude portera sur l'identification des photo-produits formés au cours de l'irradiation et la perte de certaines fonctions chimiques des matériaux au cours de la photo-oxydation.

Afin de suivre les modifications structurales se manifestant au cours du processus de photo-oxydation, des méthodes spectroscopiques sont utilisées telles que la spectrométrie infrarouge (IR) et la spectrophotométrie UV-visible. La fraction de gel, qui est une méthode physique, permet pour sa part de mettre en évidence et de quantifier les processus de réticulation.



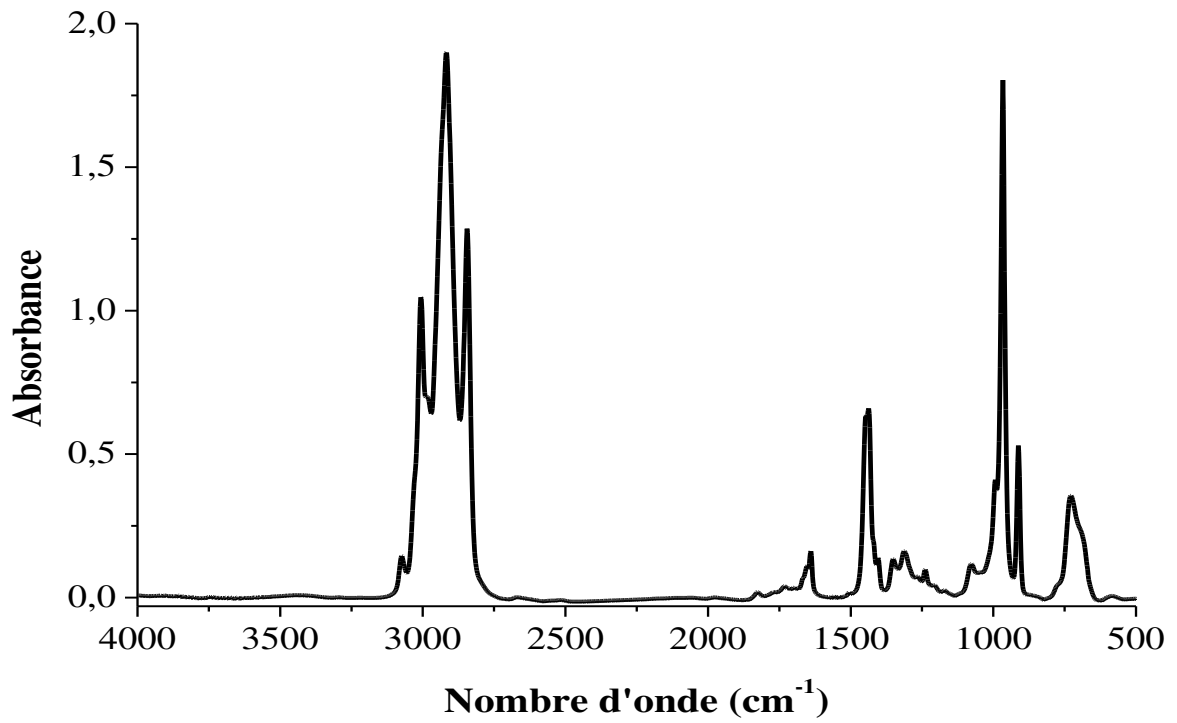
Cette étude nous conduira à montrer l'influence des charges lors du photo-vieillessement des différentes matrices. Des cinétiques d'oxydation seront discutées et nous renseigneront sur les processus de dégradation mis en jeu lors de l'irradiation. Des mécanismes de photo-protection en présence des charges seront proposés.

### **1) Etude de la photo-oxydation des matrices PB, SBR5 et SBR23**

#### 1.1) Photo-oxydation de la matrice polybutadiène (PB)

##### a) Analyse par IR

Sur la **figure 1**, nous avons caractérisé par spectrométrie IR la matrice PB afin d'obtenir son empreinte spectrale avant irradiation. Les principales assignations des bandes caractéristiques du PB sont représentées **tableau 1**. Les bandes IR ont été identifiées par comparaison avec des composés moléculaires modèles et sur la base de différentes données de la littérature [Piton 1996, Coquillat 2007, Nagle 2007].



**Figure 1:** Spectre IR d'un dépôt PB déposé sur une pastille de KBr avant irradiation

**Tableau 1:** Tableau d'attribution des principales bandes FT-IR du PB [Coquillat 2007, Nagle 2007]

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3073	CH of -CH=CH <sub>2</sub> vinyl
3006	C-H of CH=CH <sub>2</sub> cis
2918	C-H de -CH <sub>2</sub>
2844	C-H de -CH <sub>2</sub>
1639	C=C en général
1437	CH <sub>2</sub> de -CH <sub>2</sub>
966	CH de -CH=CH- trans
911	CH de -CH=CH <sub>2</sub> vinyl
728	CH de -CH=CH- cis

Le vieillissement photo-oxydatif du film de PB déposé sur une pastille de KBr d'épaisseur 30 µm a été effectué dans un équipement Suntest à l'air ambiant à 35°C.

Sous irradiation en présence d'air, le PB subit de nombreux changements structuraux. En effet, il est possible d'observer l'apparition de nouveaux produits ainsi que la disparition de certaines fonctions du polymère. Les **figures 2** et **3** mettent en évidence respectivement l'apparition de photo-produits dans la zone des carbonyles et des hydroxyles. Une diminution des bandes correspondant aux vibrations C=C est observée (**figure 4**).

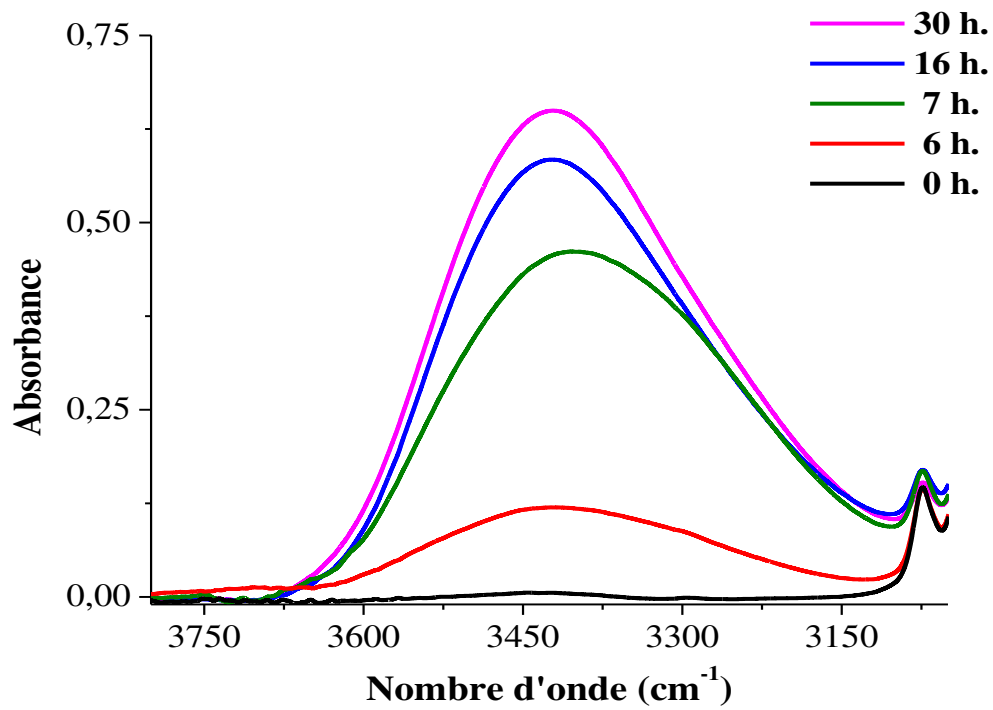
Dans la région représentative des fonctions hydroxyles entre [3500 et 3000 cm<sup>-1</sup>] (**figure 2**), nous observons l'apparition d'une large bande centrée sur 3415 cm<sup>-1</sup> dès les premières heures d'irradiation. Cette bande est attribuée à la formation des groupements hydroxyles (-OH) et hydroperoxdes (-OOH).

La région des carbonyles entre [1900-1500 cm<sup>-1</sup>] (**figure 3**) montre d'importantes modifications au cours de l'irradiation. En effet, dès le début de l'irradiation, le développement d'une bande

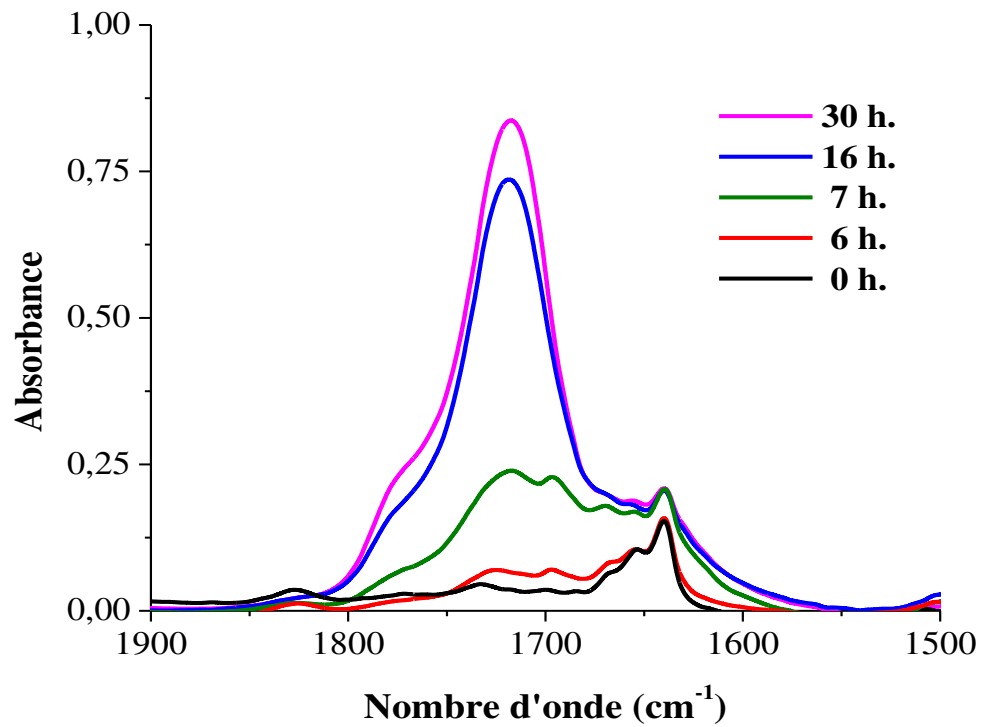
d'absorption vers  $1717\text{ cm}^{-1}$  attribuée par Piton *et al.* aux acides carboxyliques saturés ainsi qu'un épaulement vers  $1697\text{ cm}^{-1}$  attribué aux acides  $\alpha, \beta$  insaturé est observé [Piton 1996]. Au cours de l'irradiation, l'absorbance de la bande à  $1717\text{ cm}^{-1}$  augmente tandis que l'épaulement à  $1697\text{ cm}^{-1}$  devient difficilement observable après seulement 8 heures d'exposition, dû à des réactions de saturation de ces produits conduisant à des acides carboxyliques saturés [Piton 1996].

La **figure 4** montre d'importantes modifications des spectres IR dans la zone entre  $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  (**zone a**) caractéristique entre autre des bandes de vibrations C–O (éthers, alcools...) [Piton1996]. Cette zone bien que très complexe, permet de distinguer clairement deux bandes d'absorption à  $1060$  et  $1175\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1060\text{ cm}^{-1}$  peut être assignée soit à des ponts de réticulation de type éther [McNeill 1985] soit à des fonctions alcool  $\alpha, \beta$  insaturé [Piton 1996]. La bande à  $1175\text{ cm}^{-1}$  a été identifiée comme étant celle de l'absorbance des fonctions lactones [Piton 1996].

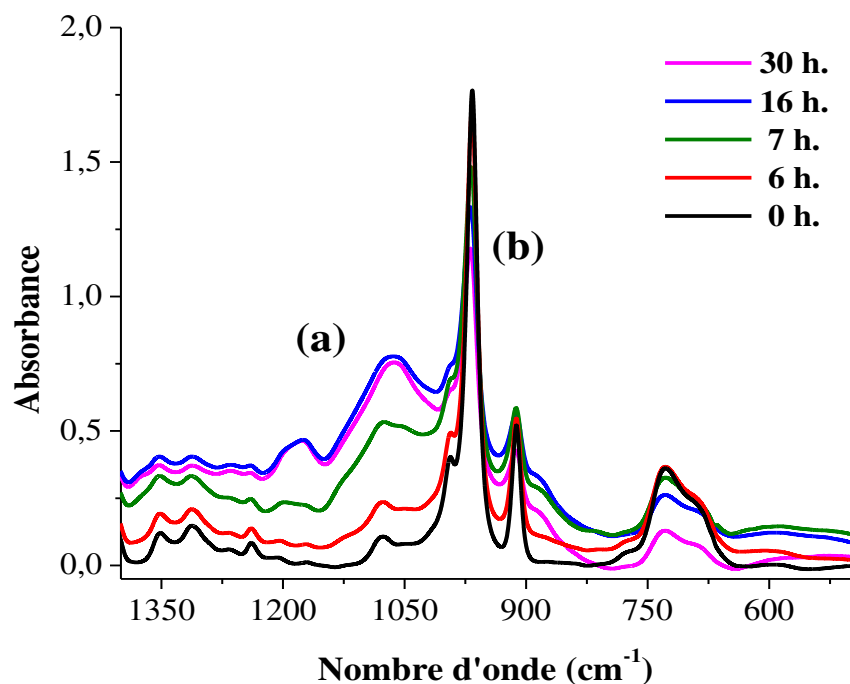
En plus de l'apparition de photo-produits oxydatifs, la diminution des fonctions chimiques caractéristiques de la matrice est observée au cours du photo-vieillessement (**figure 4, zone b**). En l'occurrence, la diminution des bandes d'absorption du PB 1,4 trans à  $966\text{ cm}^{-1}$ , 1,2 vinyl à  $910\text{ cm}^{-1}$  et 1,4 cis à  $728\text{ cm}^{-1}$  est observée dans la zone des insaturations.



**Figure 2:** Evolution des bandes IR des fonctions hydroxyles d'un dépôt de PB à différents temps d'irradiation



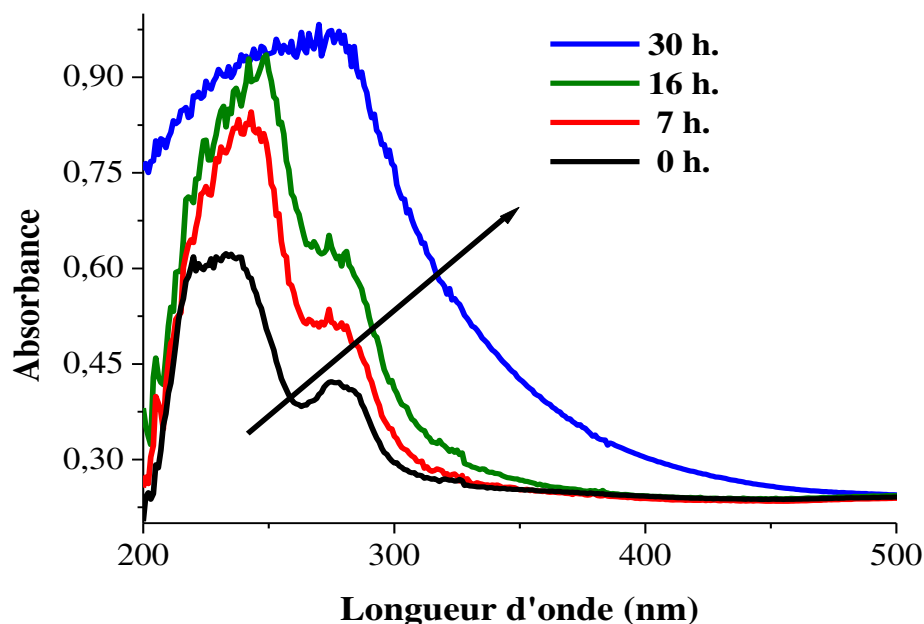
**Figure 3:** Evolution des bandes IR des fonctions carbonyles d'un dépôt de PB à différents temps d'irradiation



**Figure 4:** Evolution des bandes IR des fonctions C–O (a) et C=C (b) d'un dépôt de PB à différents temps d'irradiation

#### b) Analyse par UV-visible

La **figure 5** présente l'évolution des spectres UV-visible au cours de l'irradiation du PB. Nous observons une augmentation de la densité optique suivie d'un déplacement vers les grandes longueurs d'onde entre 200 et 450 nm dans le temps, correspondant à la formation de structures conjuguées. Plusieurs travaux ont attribué cette augmentation de l'absorbance à la formation de photo-produits oxydés et conjugués tels que des carbonyles  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturés [Piton 1996].



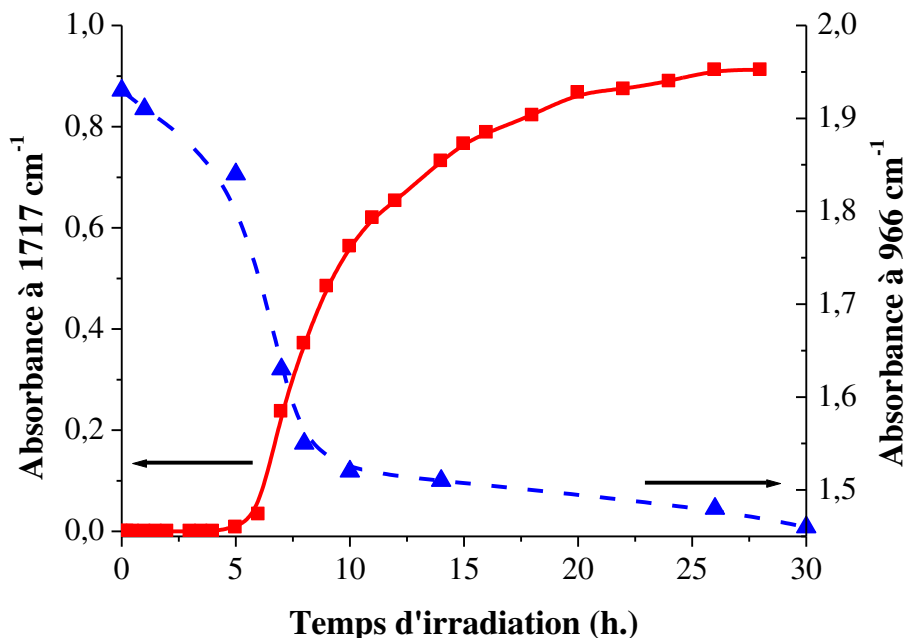
**Figure 5:** Evolution des spectres UV-visibles de dépôt PB au cours du photo-vieillessement

### c) Cinétique de photo-oxydation

Les cinétiques de photo-oxydation du PB sont représentées **figure 6** en traçant l'évolution des absorbances à  $1717$  et  $966\text{ cm}^{-1}$  mesurées sur les spectres IR en fonction du temps d'irradiation. Après une période d'induction d'environ 5 heures, l'absorbance de la bande à  $1717\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux acides carboxyliques saturés augmente rapidement puis atteint un plateau à partir de 20 heures. Parallèlement, l'absorbance attribuée aux insaturations 1,4-trans ( $966\text{ cm}^{-1}$ ) commence à diminuer dès le début de l'irradiation en suivant trois cinétiques. En effet, trois pentes sont observées dans la cinétique de disparition des insaturations : dans la première partie (5 heures), la vitesse de disparition des insaturations est très lente. Dans la deuxième pente, qui apparaît après 5 heures d'exposition, la diminution de la vitesse de consommation des insaturations est maximale. Après 15 heures d'irradiation, la cinétique d'accumulation des produits carbonylés et de diminution des insaturations reste invariante. Adam *et al* [Adam 1989]



ont attribué la limitation de la photo-oxydation à la diminution de la perméabilité de l'oxygène dans le film au cours de l'irradiation, ceci est du à la formation d'un réseau réticulé. La formation de ce réseau tridimensionnel produit au cours de l'irradiation par un processus de réticulation permet d'expliquer le ralentissement considérable de la diffusion de l'oxygène dans le polymère.

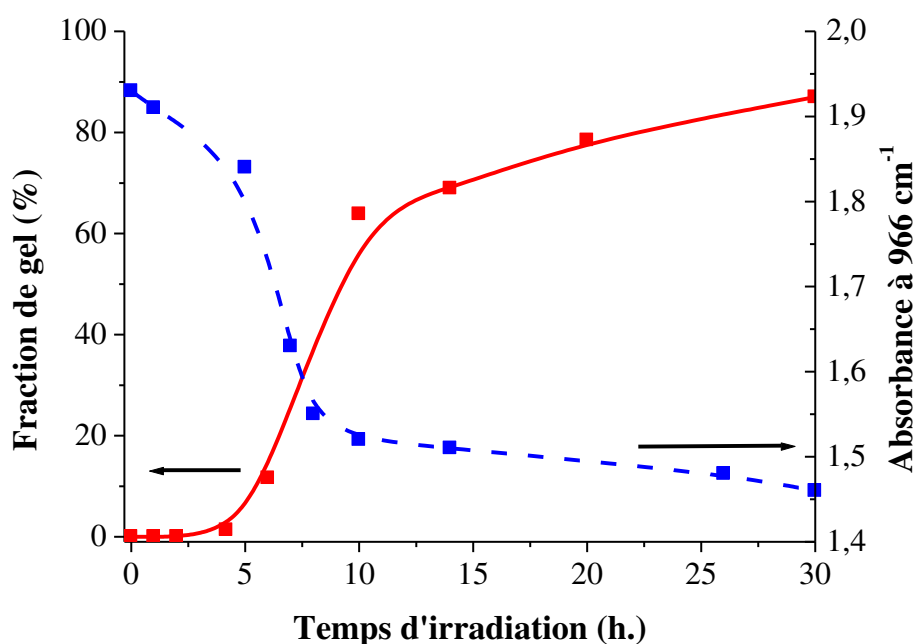


**Figure 6** : Evolution de l'absorbance des bandes à 1717 cm<sup>-1</sup> représentatives de la formation des photo-produits et de celle des liaisons C=C à 966 cm<sup>-1</sup> du PB au cours de l'irradiation

Afin de mettre en évidence la formation du réseau réticulé, des tests de fraction de gel ont été réalisés. Ces tests consistent à suivre l'évolution du taux de fraction insoluble en fonction de la durée d'irradiation. Les résultats sont représentés **figure 7**.

Jusqu'à 5 heures d'irradiation, aucune fraction de gel n'a été mesurée. Après 3 heures, un réseau insoluble commence à apparaître. Le taux de la partie insoluble augmente jusqu'à environ 78% pour atteindre un plateau au bout de 10–15 heures. Une étude comparative de l'évolution de la

bande d'absorption attribuée aux insaturations (1,4-trans à  $966\text{ cm}^{-1}$ ) et du taux de fraction de gel au cours de l'irradiation, permet d'établir des corrélations (**figure 7**). En effet, les allures des cinétiques de formation du gel et de consommation des doubles liaisons permettent de confirmer des corrélations entre ces deux phénomènes. Pendant les 5 premières heures d'irradiation, la cinétique de consommation des doubles liaisons étant faible, celle-ci n'a pas permis la formation d'un gel insoluble détectable par la technique de fraction de gel, probablement liée aux limites de détection de cette dernière. Pendant cette période, nous pouvons imaginer un début de réticulation des chaînes PB. Après 5 heures, la vitesse de consommation rapide des insaturations suit celle de la formation du gel jusqu'à atteindre un état stationnaire à des temps d'irradiations équivalents. La consommation des doubles liaisons du PB est probablement à l'origine de la formation du réseau réticulé [Piton 1996]. Comme nous l'avons expliqué plus haut, cet état stationnaire correspond à la formation du réseau réticulé et est responsable de la diminution de la perméabilité du matériau aux gaz, en particulier à l'oxygène, engendrant ainsi une couche protectrice conduisant au ralentissement du mécanisme de photo-oxydation [Piton 1996].



**Figure 7** : Evolution de la fraction de gel et de l'absorbance de la bande C=C à  $966\text{ cm}^{-1}$  du PB au cours de l'irradiation

Par ailleurs, nous pouvons constater que durant ces temps relativement courts d'irradiation, la fraction de gel n'atteint pas les 100% à 30 h. d'irradiation alors que l'état stationnaire de consommation des doubles liaisons est atteint. Une fois de plus les limites de détection et les incertitudes expérimentales liées à cette technique peuvent en partie expliquer ces faibles dérives.

Le mécanisme de photo-oxydation du PB étudié est identique à celui décrit dans la littérature (Chapitre 1, Etude bibliographique) [Piton 1996, Beavan 1973, Kagiya 1976, Cullis 1977, DePaoli 1983, Lacoste 1993, Adam 1989, Bussière 2004]. En effet, le PB ne possède pas de chromophores intrinsèques à  $\lambda > 300$  nm mais, comme beaucoup d'autres polymères, la photo-oxydation est induite par des impuretés chromophores ou des défauts de structures qui ne peuvent pas être éliminés du polymère. Suite à l'irradiation UV-visible, ces chromophores donnent naissance à des radicaux qui vont arracher l'hydrogène en position  $\alpha$  de la double liaison. Le radical ainsi formé va réagir avec l'oxygène pour former des radicaux peroxydes, puis des hydroperoxydes. Ces derniers étant photo-chimiquement instables vont se décomposer et conduire à des photo-produits oxydés suite à diverses réactions détectables par spectrophotométrie IR. Par ailleurs, la consommation des doubles liaisons conduit à la formation d'un réseau réticulé insoluble et très peu perméable à l'oxygène conduisant au ralentissement du processus de photo-oxydation. Cette première étude nous a permis d'établir une méthodologie de caractérisation et de suivi du photo-vieillessement et nous servira de référence pour la suite.

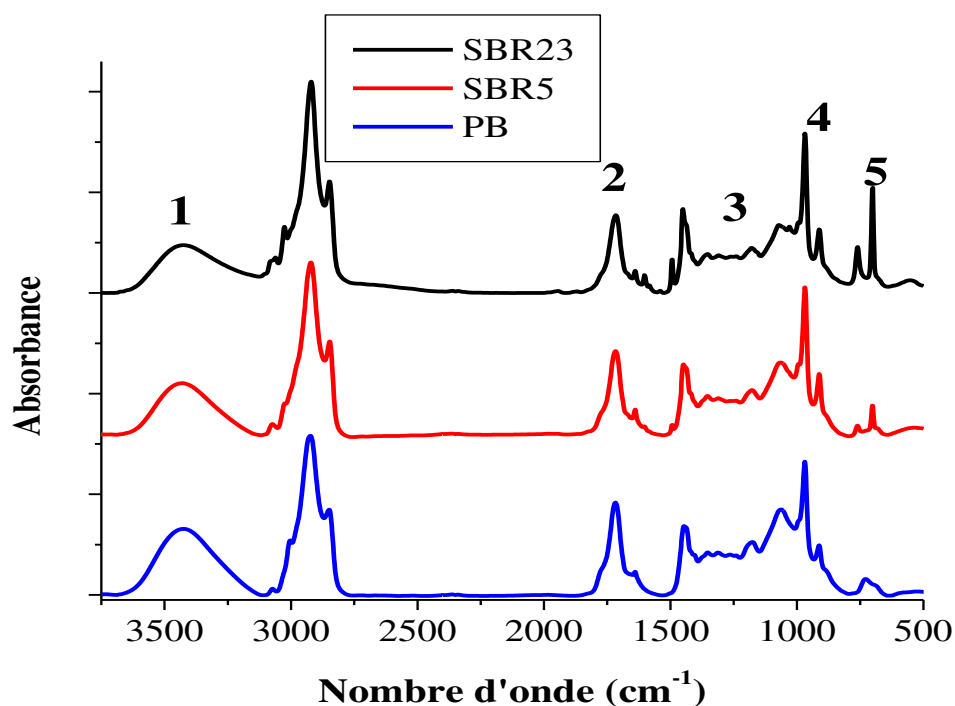
### 1.2) Photo-oxydation de la matrice styrène butadiène rubber (SBR)

La photo-oxydation de deux types de styrène butadiène rubber contenant deux taux de styrène : 5% et 23% (SBR5 et SBR23) a été réalisée dans les mêmes conditions que celle du PB. En comparaison avec le PB, les matrices SBR présentent en FT-IR de nouvelles bandes d'absorption caractéristiques du noyau aromatique du styrène à 700 et 759  $\text{cm}^{-1}$ . Au cours du vieillissement, nous avons observé au même titre que la matrice PB (**figure 8**), des modifications affectant les quatre domaines précédemment décrits. En effet, il y a apparition et augmentation d'une large bande représentative des fonctions alcools entre 3000 et 3400  $\text{cm}^{-1}$ . De la même

façon, la région des carbonyles présente la bande d'absorption centrée à  $1717\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des acides carboxyliques saturés. L'apparition des bandes d'absorption à  $1060$  et  $1175\text{ cm}^{-1}$  ainsi que la diminution de celles caractéristiques des vibrations du monomère diène à  $966$ ,  $910$  et  $728\text{ cm}^{-1}$  sont également notées, celles-ci sont liées à la formation d'un réseau réticulé et de ponts C–O–C. Comme dans le cas du PB, ce réseau réticulé a été caractérisé par fraction de gel et est corrélé à l'évolution des doubles liaisons diènes. Par ailleurs, les analyses IR n'ont pas montré de modifications des bandes caractéristiques du noyau aromatique à  $700$  et  $759\text{ cm}^{-1}$ .

Les analyses par spectrophotométrie UV-visible ont mis en évidence l'augmentation et le déplacement de l'absorbance vers les grandes longueurs d'ondes au cours du photo-vieillessement, comportement identique à celui du PB.

Pour conclure, en comparant les spectres IR après vieillissement de PB et SBR (**figure 8**), nous constatons qu'ils présentent les mêmes bandes d'absorption et permettent ainsi d'affirmer que le mécanisme de formation des photo-produits est similaire à celui du PB.

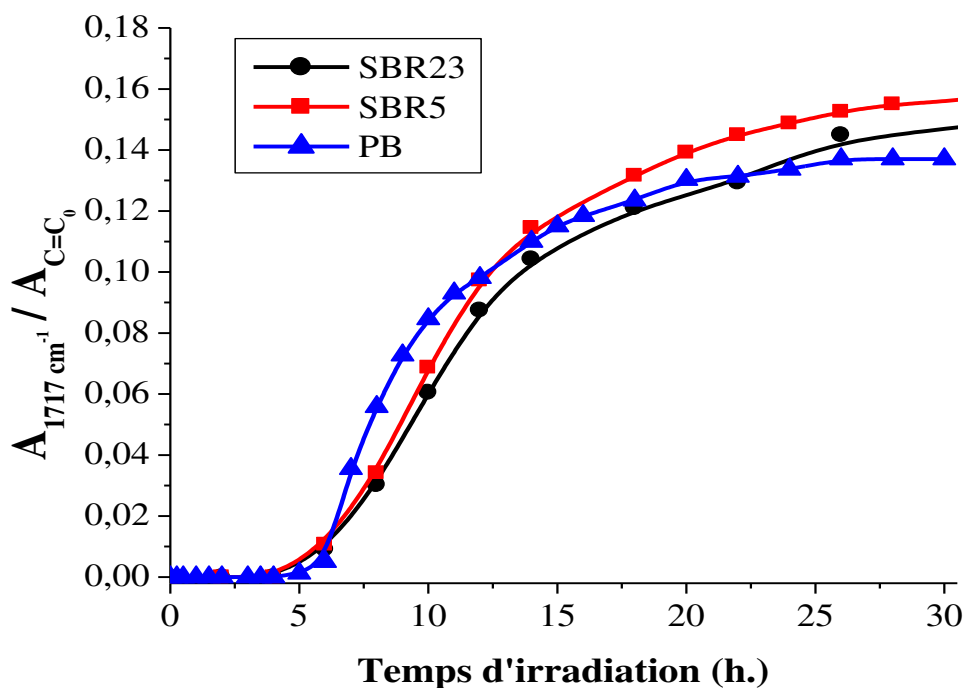


**Figure 8** : Spectres IR après 30 h. d'irradiation pour les matrices PB et SBR5, SBR 23, assignation des domaines **1** : hydroxyles (OH), **2** : carbonyles (C=O), **3** : C–O, **4** : C=C du polybutadiène et **5** : vibrations C-H du cycle aromatique de l'unité styrène

Les cinétiques de photo-oxydation des matrices SBR et PB ont été comparées (**figure 9**) en traçant l'évolution de l'absorbance des acides saturés à  $1717\text{ cm}^{-1}$  normalisée par rapport à l'absorbance des bandes des doubles liaisons C=C avant irradiation notée  $A_{C=C0}$  en fonction du temps d'irradiation. L'absorbance  $A_{C=C0}$  est obtenue en additionnant les absorbances des trois bandes caractéristiques des différentes configurations du motif butadiène à savoir 966, 912 et  $728\text{ cm}^{-1}$  avant irradiation. Nous avons normalisé de cette manière car les trois matrices ne présentaient pas les mêmes pourcentages de configuration du motif diènes.

L'allure des courbes caractéristique des matrices SBR est similaire à celle représentative du PB avec un temps d'induction d'environ 5 heures suivi d'une brutale augmentation de l'absorbance. Un plateau caractéristique de la fin du vieillissement dû à un appauvrissement en oxygène suite à

la formation d'un réseau réticulé est observé après 15 environ heures d'irradiation. Compte tenu des erreurs expérimentales inhérentes à la technique IR nous pouvons conclure que les trois matrices étudiées présentent la même sensibilité vis-à-vis du photo-vieillessement pour des longueurs d'ondes  $\lambda > 290$  nm.



**Figure 9** : Evolution de l'absorbance de la bande à  $1717 \text{ cm}^{-1}$  normalisée par rapport à l'absorbance à temps 0 des bandes des double liaisons en fonction du temps d'irradiation pour chaque matrice

#### Conclusions

Le photo-vieillessement à grandes longueurs d'onde  $\lambda > 290$  nm des polymères PB, SBR 5 et SBR 23 conduit à la formation de plusieurs produits d'oxydation, ainsi que la formation d'un réseau réticulé. Les mêmes produits d'oxydation sont détectés sur les trois matrices. De plus, les cinétiques de formation des photo-produits à  $1717 \text{ cm}^{-1}$  normalisées par rapport à la concentration totale de liaisons C=C ont fait apparaître des cinétiques identiques. Ainsi, nous

pouvons affirmer à travers ces résultats que le mécanisme de photo-oxydation de ces trois matrices est identique en tout point et comparable aux résultats présents dans la littérature. Par ailleurs, la présence de l'unité styrène présente au sein des matrices SBR ne semble pas avoir une influence sur la photo-oxydation comme l'ont démontré Adam *et al.* [Adam 1989a].

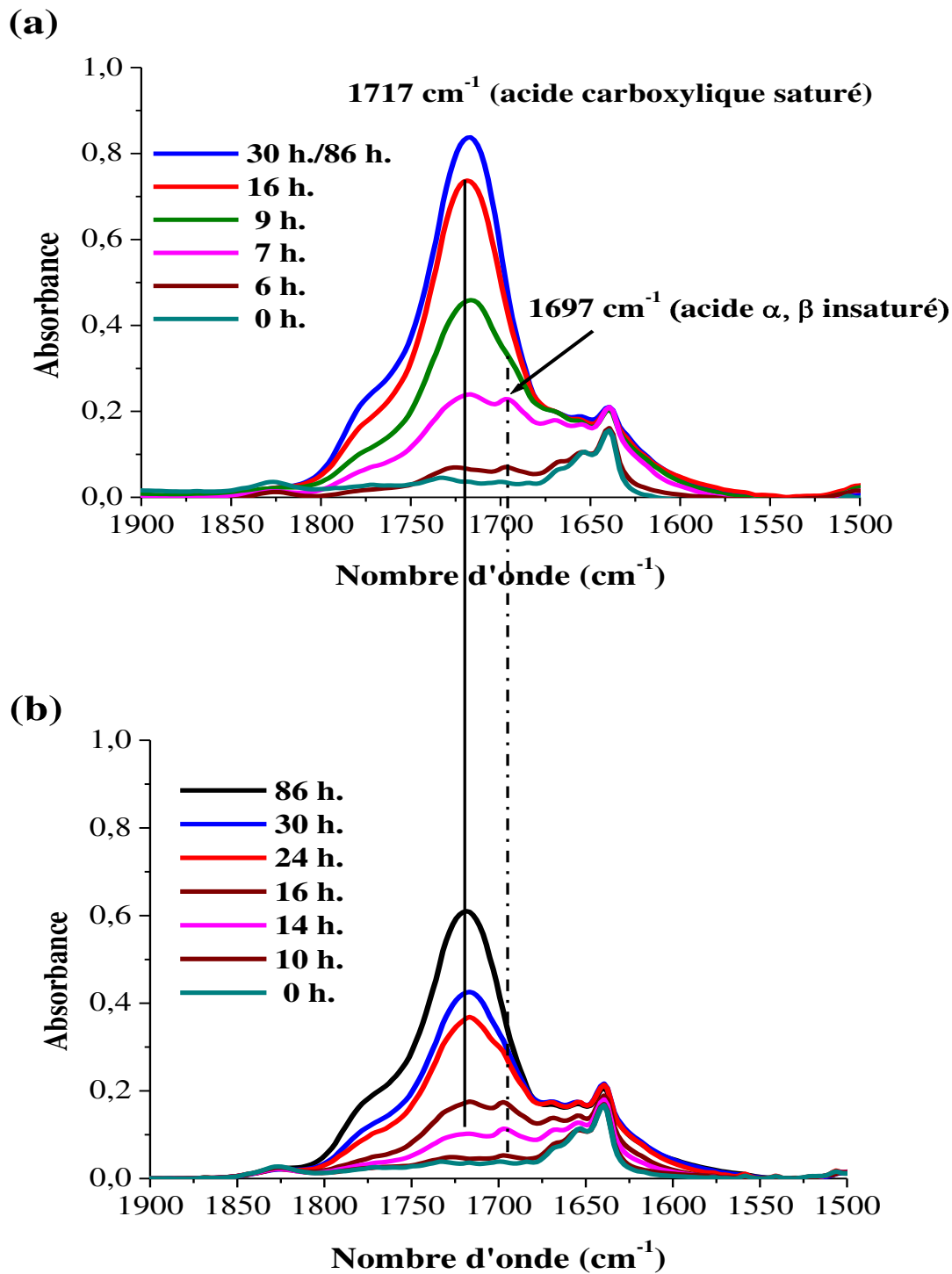
### **2) Photo-oxydation en présence de charges : Effet du dioxyde de titane de type rutile (TiO<sub>2</sub>) et d'un colorant (DAP)**

La photo-oxydation du PB et du SBR en présence de deux types de charges, à savoir le DAP et le TiO<sub>2</sub> est étudiée. Cette étude va nous permettre de déterminer si les charges tendent à modifier le mécanisme et les cinétiques d'oxydation. Des lois générales de comportements de ces deux charges seront dégagées puis des mécanismes de photo-protection seront proposés.

#### 2.1) Influence du TiO<sub>2</sub>

##### a) Analyse par IR

L'irradiation à grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 290$  nm) de composites PB, SBR5 et SBR23 contenant 5 % de dioxyde de titane-rutile (TiO<sub>2</sub>) conduit à la formation des mêmes produits d'oxydation, identiques à ceux observés en absence de TiO<sub>2</sub> ainsi qu'à la diminution de l'intensité des bandes caractéristiques des matrices. En effet, l'analyse IR réalisée sur les différents composites au cours de l'irradiation montre la formation de différents produits carbonylés (acides carboxyliques saturés, acides  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturés...) (**figure 10**), de groupements hydroxyles (alcools, ethers...) et hydroperoxydes. La diminution de l'intensité des bandes caractéristiques des groupements diènes conduisant ainsi à la formation d'un réseau réticulé est également observée dans tous les cas.



**Figure 10** : Evolution des spectres FT-IR de la région des carbonyles pour SBR5 (a) et SBR5 contenant 5%  $\text{TiO}_2$  (b) au cours de l'irradiation



Les analyses IR permettent de conclure que le mécanisme de photo-oxydation des composites PB, SBR5 et SBR23 est quasi-identique et conforme à celui des matrices vierges. La présence de la charge  $\text{TiO}_2$  n'a pas d'impact sur les mécanismes de photo-oxydation des caoutchoucs étudiés.

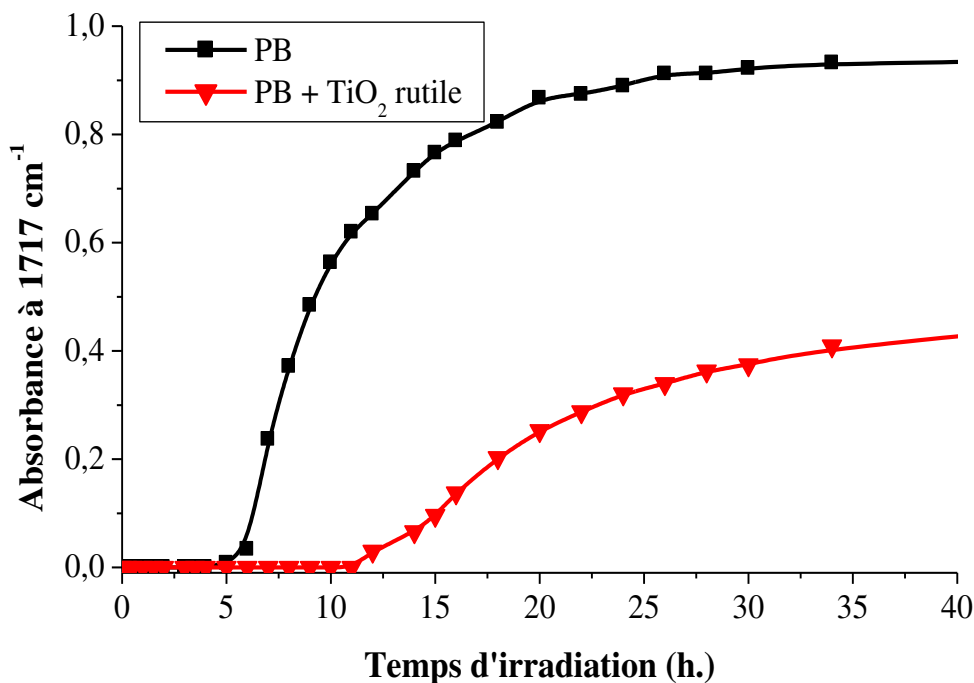
#### b) Cinétique de photo-oxydation

Les **figures 11** et **12** représentent les variations de l'absorbance à  $1717 \text{ cm}^{-1}$  (acides carboxyliques saturés) en fonction de la durée d'irradiation en absence et en présence de  $\text{TiO}_2$  de matériaux à base de PB, SBR5 et SBR23. Il apparaît clairement que la présence du  $\text{TiO}_2$  influence la cinétique de formation des photo-produits. Globalement, l'allure des cinétiques de formation des acides carboxyliques est la même en présence et en absence de  $\text{TiO}_2$ . Cependant, la cinétique de formation des photo-produits est plus lente en présence de la charge. En présence de  $\text{TiO}_2$ , la période d'induction est d'environ 10 heures, au lieu de 5 heures dans le cas des polymères vierges. Après cette phase d'induction, deux pentes sont observées : dans la première partie, la vitesse d'accumulation des acides carboxyliques est rapide. Celle-ci finit par se stabiliser dans la deuxième partie, où un plateau est observé après 30 heures d'exposition. Comme expliqué dans la partie « photo-oxydation des polymères vierges », ce plateau est lié à la formation d'un réseau réticulé induisant le ralentissement de la vitesse de diffusion de l'oxygène [Piton 1996].

De plus, nous pouvons noter que la présence de la charge a un impact sur la concentration des produits d'oxydation cumulés à la fin du vieillissement, l'exemple de la matrice PB est présenté **figure 11**. En effet, l'absorbance du produit à  $1717 \text{ cm}^{-1}$  après 40 heures d'exposition est de 0,90 dans le PB vierge et de 0,42 en présence de  $\text{TiO}_2$ . Le même constat est fait sur les matériaux SBR. Il semble que la charge protège les matrices PB, SBR5 et SBR23 dans tout son volume en agissant en tant qu'absorbant des rayonnements UV-visibles comme le suggère le mécanisme suivant proposé par Jubetes *et al.* [Jubete 2007]:

- tout rayon ayant une longueur d'onde inférieure ou égale à 380 nm (valeur correspondant à l'énergie du gap du  $\text{TiO}_2$ ) pourra être absorbé par la particule de  $\text{TiO}_2$ . L'électron dans

la bande de valence va pouvoir être éjecté vers la bande de conduction et ainsi crée une place vacante dans la bande de valence nommée trou. Il y a ainsi formation d'une paire électron-trou. Normalement, ces deux particules élémentaires peuvent réagir avec des molécules à la surface de  $\text{TiO}_2$  créant ainsi des radicaux extrêmement réactifs tels que le radical hydroxyle  $\text{OH}^\cdot$  et le radical superoxyde  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . Cependant, la présence d'une couche protectrice à la surface de la charge permet la recombinaison de la paire électron-trou et ainsi inhiber la formation d'espèces oxydantes [Jubete 2007]. Ceci permettant à la particule de  $\text{TiO}_2$  d'agir en tant qu'absorbeur des rayonnements inférieurs à 380 nm et ainsi contribuer à la photo-protection de la matrice.

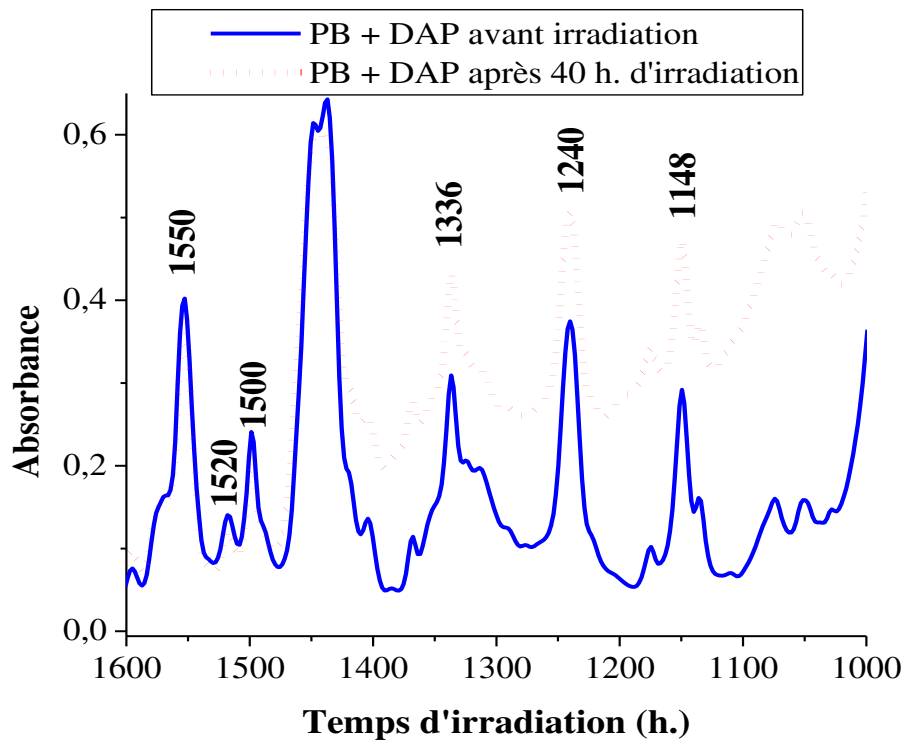


**Figure 11** : Evolution de l'absorbance à  $1717 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la durée d'irradiation du PB en présence et en absence de  $\text{TiO}_2$

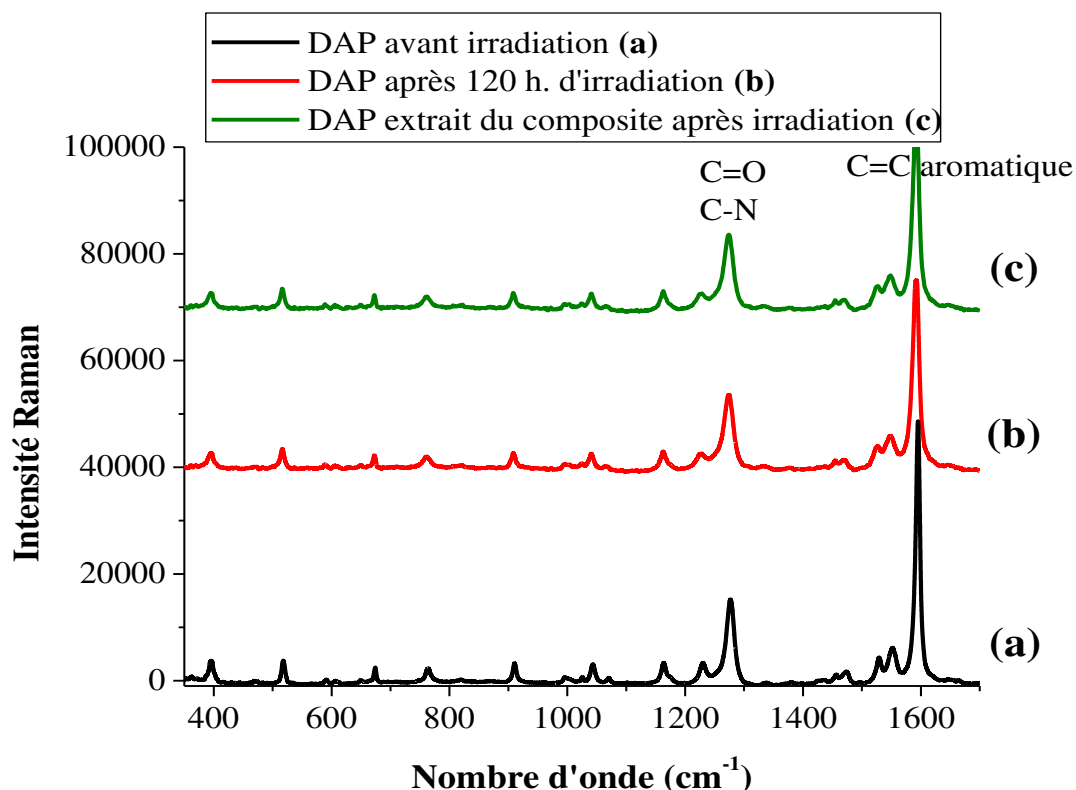
### 2.2) Influence du DAP

#### a) Analyse par IR

Sur l'évolution des spectres IR au cours de la photo-oxydation de composites PB, SBR5 et SBR23 contenant 5 % de DAP, nous observons la formation des mêmes produits d'oxydation, identiques à ceux observés en absence de DAP. Nous pouvons ainsi en déduire que le mécanisme de photo-oxydation des composites PB, SBR 5 et SBR23 n'est pas affecté par la présence du DAP. L'augmentation de la ligne de base observée après vieillissement est attribuée à la formation du réseau réticulé [Wang 1996]. De plus, nous n'avons pas constaté une évolution des bandes caractéristiques du DAP au cours du photo-vieillissement (**figure 12**). Cette figure représente la zone où les bandes d'absorption du DAP sont distinctes de la matrice polymère. Afin de confirmer cette invariance, nous avons analysé par Raman la photo-stabilité du DAP vierge avant et après 120 heures d'irradiations, ainsi que le DAP extrait du composite vieilli (**figure 13**). La **figure 13** présentant les spectres Raman des trois échantillons n'indique aucune évolution des bandes Raman du DAP vieilli en comparaison avec le DAP avant photo-vieillissement.



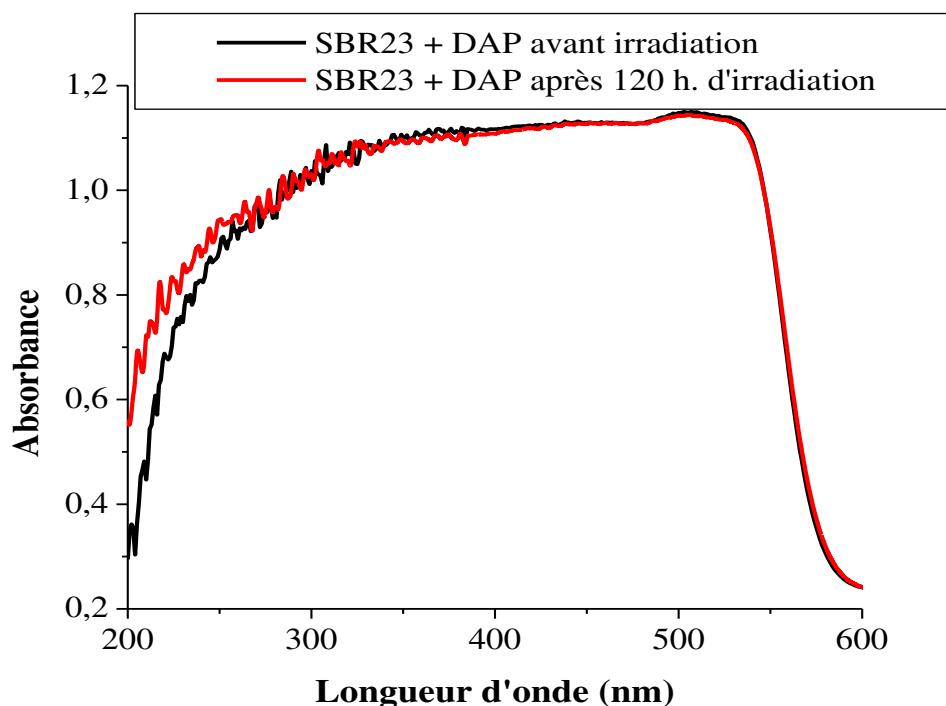
**Figure 12** : Spectres du PB contenant le DAP avant et après 40 h. d'irradiation. Annotations des bandes d'absorption IR du DAP distinctes de la matrice PB



**Figure 13** : Spectre Raman du DAP avant irradiation (a), après 120 h d’irradiation (b) et du DAP extrait du composite SBR23 / 5% DAP après 120 h. d’irradiation (c)

#### b) Analyse par UV-visible

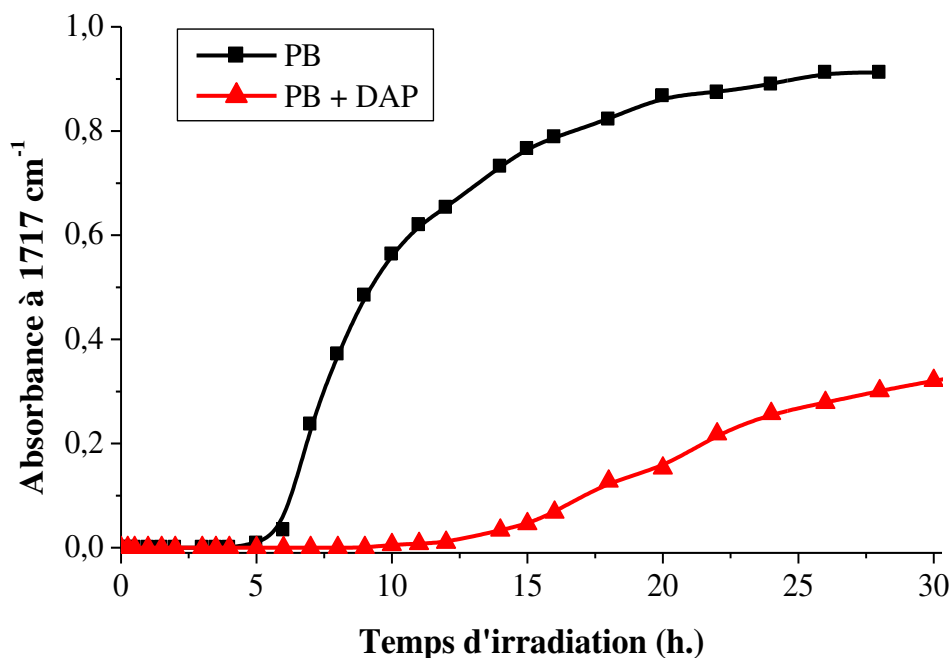
La spectrophotométrie UV-visible réalisée sur les composites en présence de DAP avant et après vieillissement (**figure 14**, exemple du composite SBR23 + 5% DAP), ne montre pas de changements de la bande caractéristique du DAP compris entre 200 et 600 nm. Ces différents résultats traduisent une stabilité du DAP vis-à-vis du processus de photo-oxydation durant 120 heures pendant lesquelles le matériau aura subi l’action conjuguée des rayonnements UV-visibles en présence d’oxygène.



**Figure 14** : Spectres UV-visible de SBR23 + DAP, avant (—) et après (—) 120 h. d'irradiation

### c) Cinétique de photo-oxydation

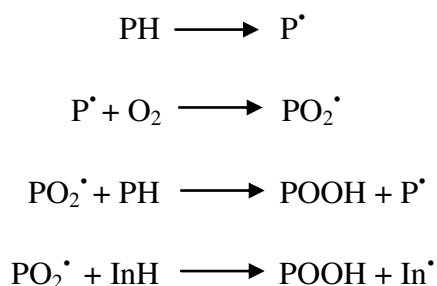
Les vitesses de formation des photo-produits en absence et en présence du DAP sont comparées en traçant l'évolution de l'absorbance mesurée à  $1717\text{ cm}^{-1}$  (acides carboxyliques saturés) (**figure 15**). La **figure 15** présente l'exemple du PB. Cette vitesse est plus faible en présence du DAP. Elle se caractérise par une période d'induction d'une dizaine d'heures, du même ordre que celle observée en présence de  $\text{TiO}_2$  avant de détecter des photo-produits. Le même constat est fait sur les matériaux SBR. La présence du DAP semble ralentir la vitesse de photo-oxydation des matériaux étudiés.



**Figure 15** : Cinétique de formation des photo-produits à 1717 cm<sup>-1</sup> avec et sans DAP au cours d'irradiation de la matrice PB.

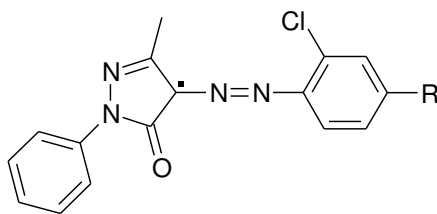
Nous pensons que le DAP agit comme un antioxydant au vu de ces propriétés photo-protectrices observées dans le cas présent. A ceci, peut également s'ajouter un deuxième facteur responsable de l'effet photo-protecteur. Il s'agit de l'effet d'écran engendré par le DAP comme le suggère Efremkin *et al.* [Efremkin 1984]. En effet, cet article met en évidence un effet photo-protecteur des composés azo lors du photo-vieillessement de polydiènes. Efremkin *et al.* ont observé que le composé azo agissait en tant qu'inhibiteur et absorbeur de la lumière à des taux relativement faibles comparés aux nôtres. En effet, les concentrations en inhibiteurs étaient de 0,0053 et 0,027 mol/kg dans leur cas et de 0,08 mol/kg dans nos composites. Ils ont suggéré un mécanisme similaire à celui des antioxydants afin d'expliquer leurs observations concernant les activités inhibitrices du DAP dont le mécanisme est brièvement rappelé ci-dessous [Ivanov 1983, Efremkin 1984].

Les radicaux peroxydes ( $\text{PO}_2^\cdot$ ) produits durant le processus de photo-oxydation du polymère (**schéma 1**) sont capables de réagir avec le composé azo, en arrachant son hydrogène labile présent en position  $\alpha$  du carbonyle, conduisant ainsi à la formation d'un hydroperoxyde et d'un radical azo ( $\text{In}^\cdot$ ). L'intervention du composé azo dans le mécanisme d'oxydation du matériau polymère conduit à la photo-protection de la matrice hôte comme le suggère le schéma suivant :



**Schéma 1**: Mécanisme d'action des antioxydants [Ivanov1982, Zweifel2009]. PH : polymère, InH : inhibiteur (dans notre cas le DAP).

Dans le cas présent, celui impliquant le DAP, ce mécanisme engendre la formation d'un radical DAP noté  $\text{In}^\cdot$  représenté dans la **figure 16**. En effet, l'hydrogène situé en position  $\alpha$  du carbonyle est l'atome d'hydrogène le plus labile et par conséquent, le plus sensible à une attaque radicalaire [Sabaa 2005 a,b].



**Figure 16** : Représentation du radical DAP ( $\text{In}^\cdot$ )



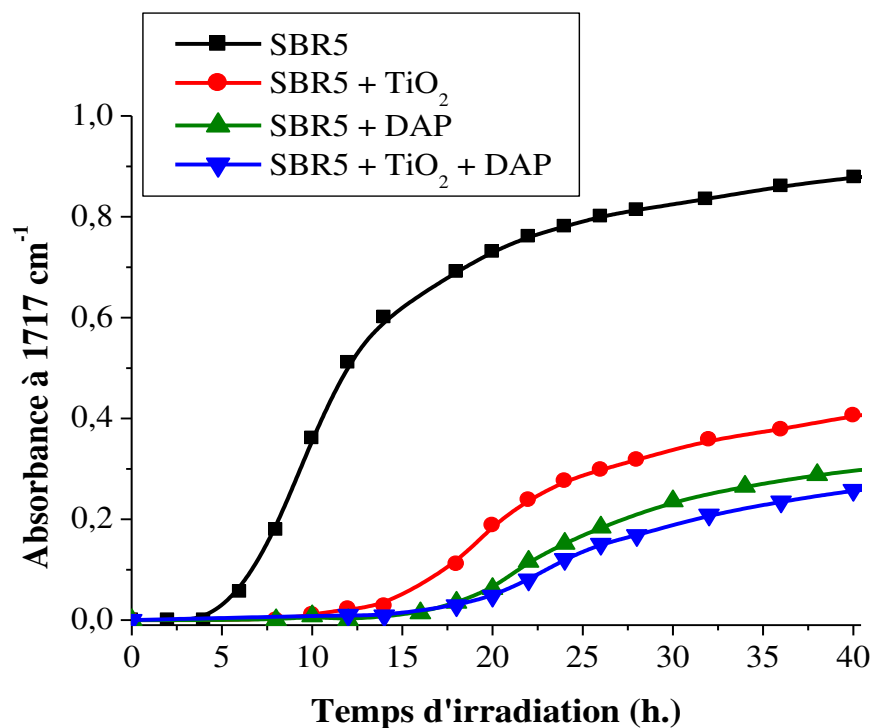
Par ailleurs, Sabaa *et al.* ont investigué l'effet de dérivés de type pyrazolone utilisé comme photo-stabilisateur du PVC [Sabaa 2005]. Un mécanisme radicalaire a été proposé afin de mettre en évidence l'effet protecteur, basé sur les propriétés de piège à radicaux des dérivés pyrazolones. Ils ont démontré que ces molécules avaient la capacité à réagir avec les nouveaux radicaux formés sur la chaîne polymérique au cours de la photo-oxydation du PVC et ainsi agir en tant que protecteur de la matrice. Dans notre cas, nous n'avons pas observé l'oxydation du DAP au cours du photo-vieillessement. Nous ne pouvons donc pas imaginer un mécanisme similaire au leurs. Les travaux de Sabaa *et al.* permettent d'écarter la possibilité selon laquelle le DAP protégerait la matrice polymère en réagissant avec des radicaux macromoléculaires oxygénés (alkoxydes, peroxydes....) Ils nous ont permis également de conforter notre hypothèse sur le rôle antioxydant du DAP.

#### d) Effet du DAP versus effet du TiO<sub>2</sub>

Une étude comparative de l'effet de TiO<sub>2</sub> avec celui du DAP, ainsi que l'association des deux charges sur le mécanisme et la cinétique de formation des photo-produits a été réalisée.

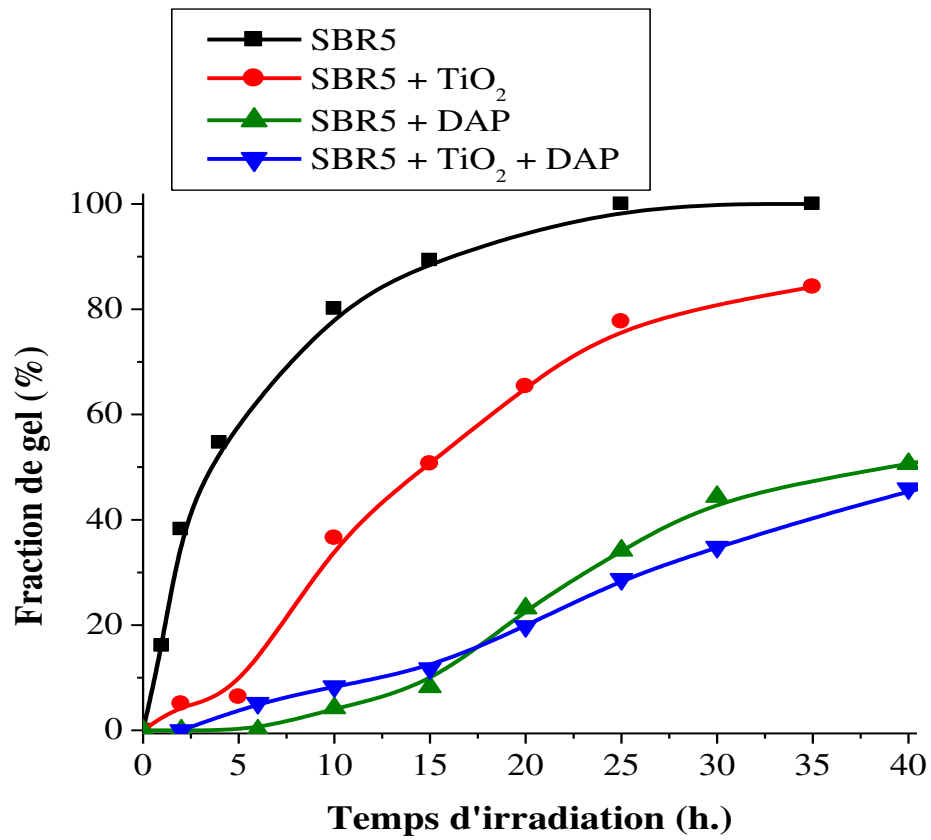
Nous avons montré dans les parties consacrées à l'effet du DAP et à celui du TiO<sub>2</sub>, que la présence de ces deux charges n'ont aucun impact sur les mécanismes de photo-oxydation des matériaux PB et SBR, qui par ailleurs est le même pour les deux polymères.

Cependant, la comparaison de la cinétique d'accumulation des photo-produits des composites PB + 5% TiO<sub>2</sub> et PB + 5% DAP affiche des vitesses différentes. En effet, la vitesse de formation des produits d'oxydation est légèrement plus lente en présence du DAP. La même tendance est observée dans les matrices SBR5 dont l'exemple est représenté **figure 17** et SBR23.

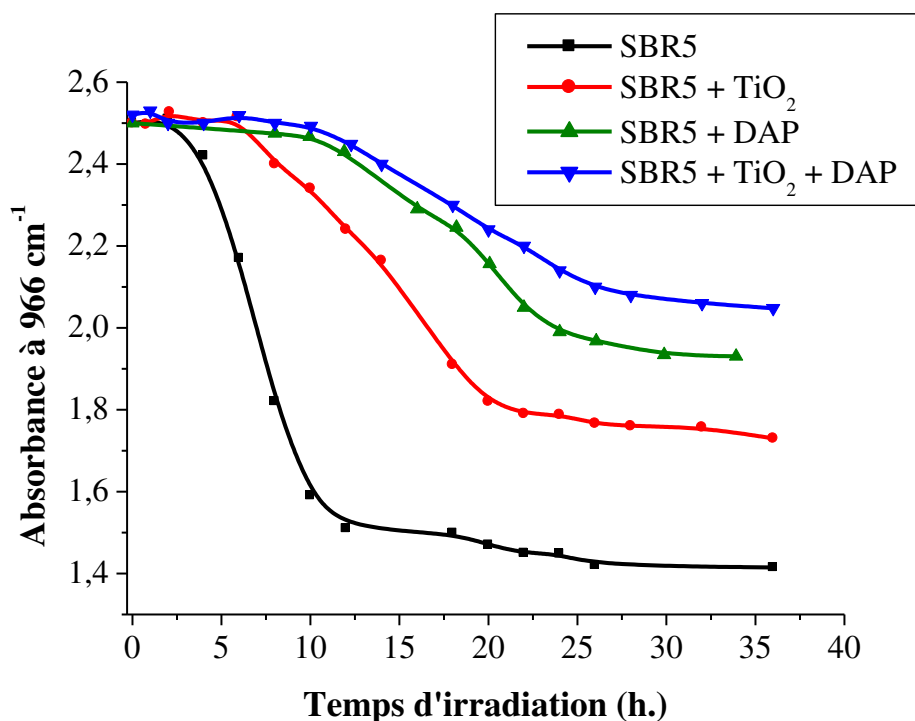


**Figure 17** : Cinétique de formation des photo-produits à  $1717\text{ cm}^{-1}$  en présence soit de  $\text{TiO}_2$  soit de DAP au cours de l'irradiation pour PB.

Ce résultat est confirmé et conforté par les analyses de fraction de gel. A titre d'exemple les mesures de fraction de gel en fonction du temps d'irradiation pour les composites SBR5 sont représentées **figure 18**. En présence de DAP et/ou  $\text{TiO}_2$ , la formation du réseau réticulé est ralentie et n'atteint pas les 100%, contrairement à la matrice vierge, mettant ainsi en exergue l'effet protecteur du DAP de surcroît supérieur à celui du  $\text{TiO}_2$ . En effet, durant ces premières heures d'irradiation la formation du réseau réticulé est contrariée par la présence de  $\text{TiO}_2$  et davantage en présence du DAP. Ceci est lié à leurs propriétés photo-protectrices lesquelles diminuent probablement la densité des nœuds de réticulation. Par ailleurs, l'évolution de l'absorbance de la bande à  $966\text{ cm}^{-1}$  pour les composites SBR5 représentée **figure 19**, présente des allures similaires avec celles des fractions de gel, nous permettant ainsi de corréler la formation du réseau réticulé par consommation des doubles liaisons pour ces composites.



**Figure 18** : Evolution de la fraction de gel pour SBR5, SBR5/TiO<sub>2</sub>, SBR5/DAP et SBR5/TiO<sub>2</sub>/DAP au cours de l'irradiation



**Figure 19** : Evolution de l'absorbance de la bande C=C à 966 cm<sup>-1</sup> pour SBR5, SBR5/TiO<sub>2</sub>, SBR5/DAP et SBR5/TiO<sub>2</sub>/DAP au cours de l'irradiation

Nous nous sommes également attachés à étudier l'association du DAP et du TiO<sub>2</sub> qui constitue le mélange présent dans les composites industriels. Les analyses IR mettent en évidence un mécanisme de photo-oxydation similaire à celui des matrices vierges. Une fois de plus, la différence se situe au niveau de la cinétique de formation des photo-produits et ce pour les trois matrices. Les cinétiques de photo-oxydation sont représentées sur la **figure 17** (exemple de la matrice SBR5). Les temps d'induction sont similaires à ceux observés en présence du DAP seul. La vitesse de formation des photo-produits à partir de 15 heures d'irradiation est légèrement inférieure à celle d'un composite contenant le DAP seul. Ces deux charges associées présentent un effet photo-protecteur légèrement supérieur aux charges étudiées séparément, probablement en raison de la quantité de charges deux fois supérieure. En effet, les composites mono-chargés contiennent 5% de charge tandis que le composite bi-chargé contient l'association de 5% de

chacune des charges soit 10 % au total. La même tendance est observée dans les matrices PB et SBR23.

### **Conclusions**

L'étude des composites non vulcanisés, nous a permis de mieux cerner le mécanisme de photo-oxydation des polydiènes tels que le polybutadiène et le styrène butadiène rubber. En effet, dans une première étude consacrée aux matrices vierges, nous avons mis en évidence un mécanisme de photo-oxydation identique. Ce dernier étant comparable à celui proposé par Piton *et al.*

Nous avons par la suite investigué l'influence des deux additifs couramment employés par l'industrie du caoutchouc afin d'apporter de la couleur à leurs matériaux : le TiO<sub>2</sub> et le DAP.

La présence du TiO<sub>2</sub> et du DAP font apparaître les mêmes photo-produits d'oxydation au cours de l'irradiation traduisant un même mécanisme de photo-oxydation identique à celui des matrices vierges. Par ailleurs, le mécanisme est identique pour les trois matrices de l'étude (PB, SBR5 et SBR23). Cependant, les cinétiques d'accumulation des produits d'oxydation, bien qu'ayant la même allure, semblent dépendre de la présence et de la nature de la charge. En effet, la vitesse d'accumulation des photo-produits est ralentie par la présence de TiO<sub>2</sub>. Cette charge protège bien les matrices PB et SBR vis-à-vis du photo-vieillessement. De part ses propriétés d'absorbant de rayonnements UV inférieurs à 380 nm, le TiO<sub>2</sub> contribue à la photo-protection des différentes matrices. Un mécanisme de photo-protection du TiO<sub>2</sub> rutile a été proposé.

En présence du DAP, les cinétiques d'accumulation des photo-produits sont plus lentes que celles en présence de TiO<sub>2</sub>, mettant ainsi en évidence une plus grande capacité à protéger le matériau. En se basant sur les travaux de Ivanov *et al.* et au vu des propriétés photo-protectrices observées dans notre cas, nous avons proposé un mécanisme de photo-protection basé sur les propriétés anti-oxydantes et d'absorbant de la lumière de ce dernier.

Pour conclure, cette première étude nous a permis de dégager des mécanismes de comportement photo-chimiques de composites PB et SBR n'ayant subi aucune vulcanisation. Cette étude

servira de base à la compréhension de l'effet de l'irradiation UV-visible sur des systèmes vulcanisés plus complexes (chapitre 4).



# CHAPITRE 4

## ÉTUDE DE LA PHOTO- OXYDATION DU SYSTÈME SBR23 VULCANISÉ





**Sommaire**

<b><u>Introduction.....</u></b>	<b><u>113</u></b>
<b><u>1) Evolution des propriétés chimiques.....</u></b>	<b><u>114</u></b>
1.1) Photo-oxydation de la matrice SBR23 vulcanisée.....	114
a) Analyse par IR .....	114
b) Analyse par UV-visible .....	121
c) Cinétique de photo-oxydation.....	122
1.2) Photo-oxydation en présence de charges : Influence du TiO <sub>2</sub> et du DAP .....	122
a) Analyse par IR .....	122
b) Analyse par UV-visible .....	123
<b><u>2) Etude des profils de dégradation.....</u></b>	<b><u>125</u></b>
2.1) Analyse par microscopie FT–IR .....	125
2.2) Analyse par AFM.....	128
2.3) Corrélation entre profils micro FT–IR et AFM .....	135
<b><u>3) Evolution des propriétés mécaniques .....</u></b>	<b><u>137</u></b>
3.1) Faible déformation .....	137
3.2) Grande déformation .....	148
<b><u>4) Evolution des morphologies.....</u></b>	<b><u>159</u></b>
<b><u>5) Bilan.....</u></b>	<b><u>162</u></b>
<b><u>Conclusions.....</u></b>	<b><u>164</u></b>



## **Introduction**

Le chapitre précédent nous a permis de dresser certaines conclusions concernant les mécanismes de photo-oxydation de composites PB et SBR non-vulcanisés et l'effet des charges ajoutées. Les résultats obtenus vont nous servir de base de réflexions afin de mieux comprendre le comportement d'un système plus complexe, à savoir un système vulcanisé. Ce quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude du photo-vieillissement oxydatif d'un système vulcanisé de type styrène butadiène rubber contenant 23% de styrène (SBR23-V) en présence de charges.

L'objectif principal de cette étude est de pouvoir relier la variation des propriétés mécaniques à la modification de la structure chimique du polymère lors du photo-vieillissement de matériaux composites vulcanisés. L'effet des deux additifs, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) de type rutile et le colorant organique orange (DAP) est également évalué sur le photo-vieillissement. Pour ce faire, le vieillissement des matériaux composites a été analysé à deux échelles : à l'échelle moléculaire, avec l'identification des espèces chimiques formées au cours du processus de photo-dégradation, puis à l'échelle mésoscopique, voire macroscopique, avec un suivi des modifications des propriétés mécaniques du polymère par DMA et des tests de traction.

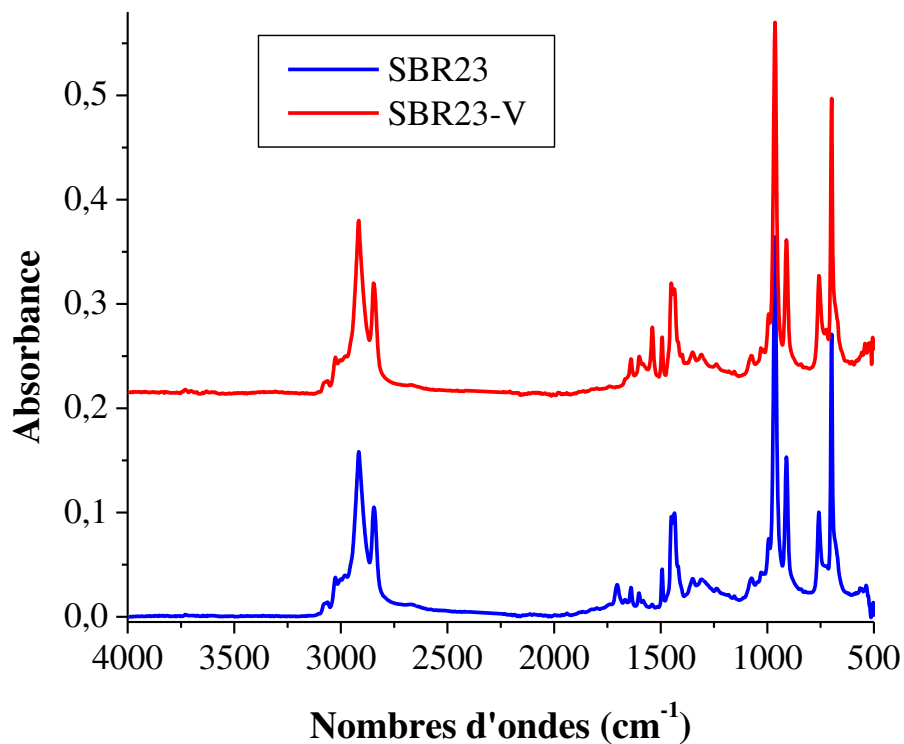
Afin d'affiner l'identification des mécanismes de photo-vieillissement, nous avons également fait appel à des techniques complémentaires telles que la microscopie IR ou l'AFM donnant accès à des informations physico-chimiques de la couche oxydée formée lors de l'irradiation. Les informations obtenues par profilage nous permettront de voir l'influence de la couche oxydée sur les propriétés mécaniques afin d'établir des liens de cause à effet qui peuvent exister. Ces liens n'étant pas évident à identifier nous avons fait le choix d'accentuer le rapport épaisseur de la couche oxydée / épaisseur du matériau, en élaborant des films minces d'épaisseur 600  $\mu\text{m}$ .

## 1) Evolution des propriétés chimiques

### 1.1) Photo-oxydation de la matrice SBR23 vulcanisée

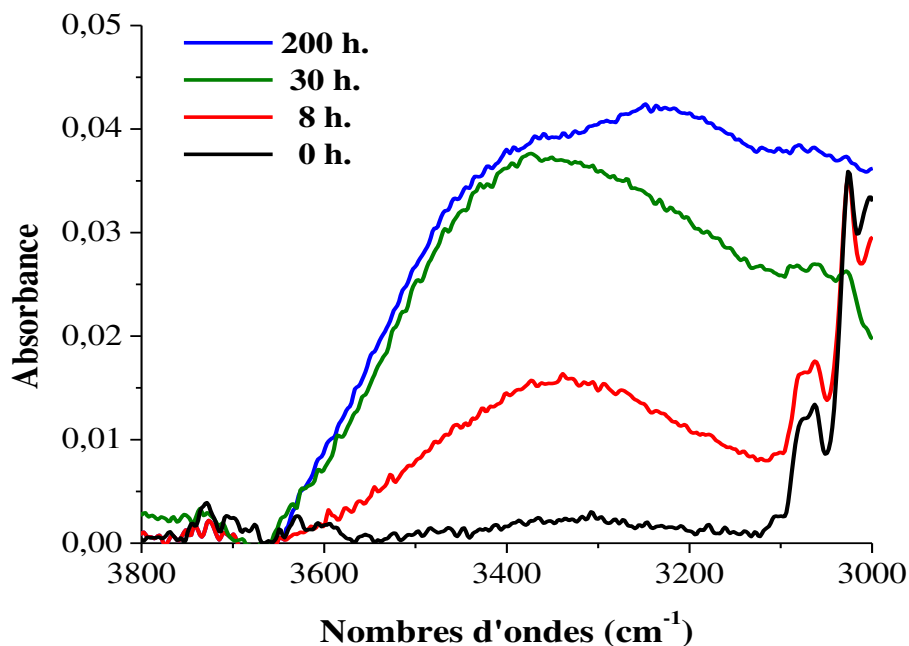
#### a) Analyse par IR

L’empreinte spectrale de la matrice SBR23-V est comparée à celle du SBR23 vierge non vulcanisé par IR (**figure 1**). Les analyses IR de ces deux matrices ont montré des empreintes spectrales similaires. Ainsi, le processus de vulcanisation a conservé les caractéristiques des unités butadiène et styrène.

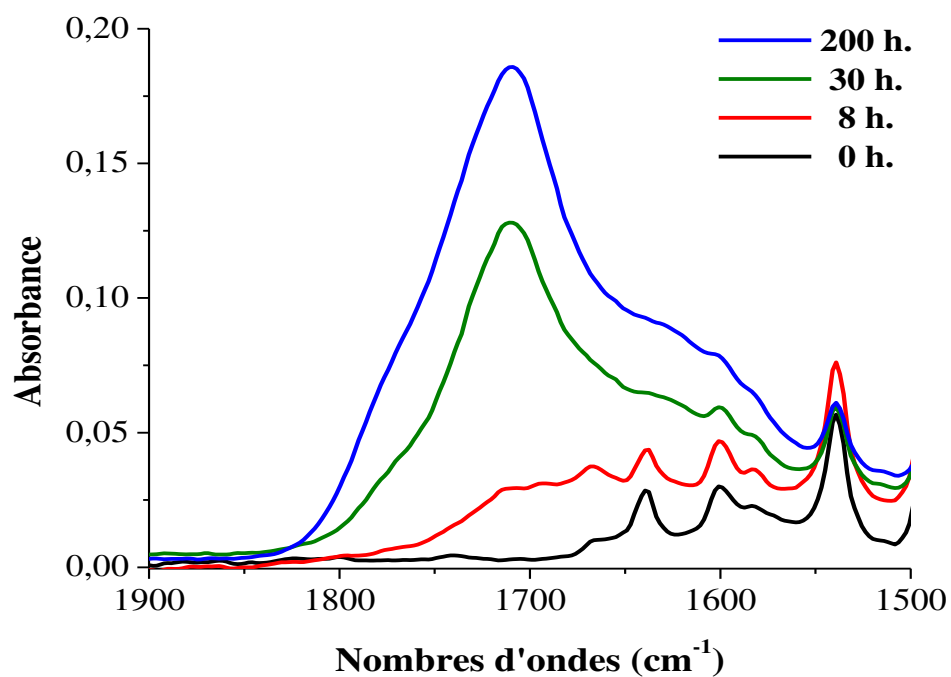


**Figure 1** : Spectres IR en mode ATR de SBR23 non vulcanisé et SBR23-V vulcanisé

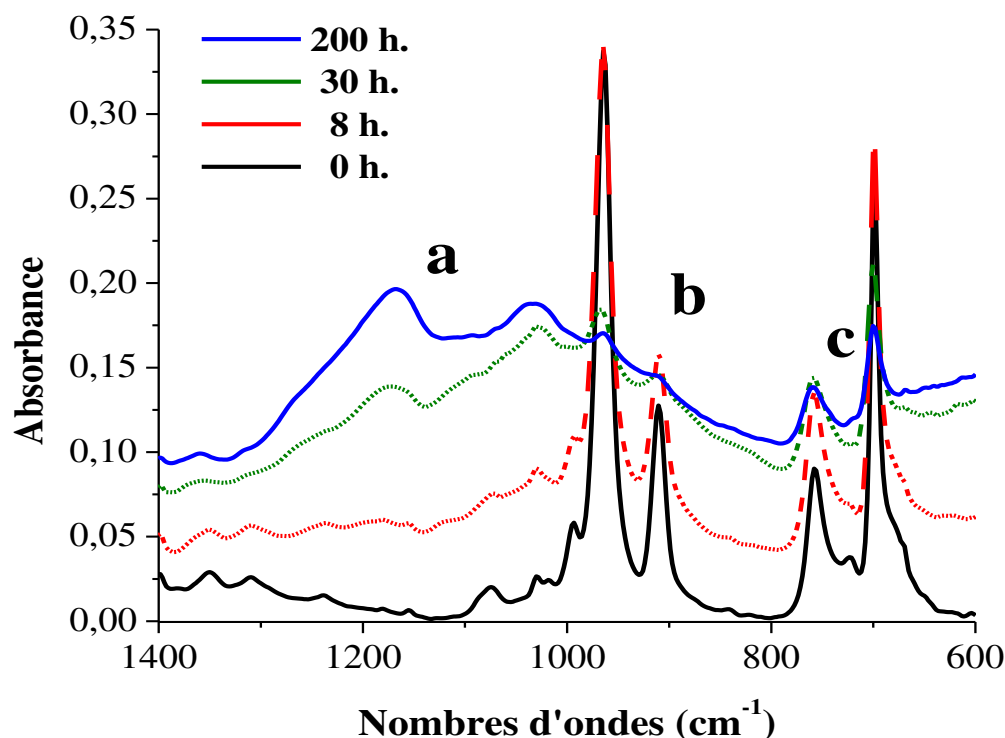
Lors de l'irradiation à grandes longueurs d'ondes ( $\lambda > 290$  nm) en présence d'oxygène, des changements structuraux de la matrice SBR23-V sont visibles sur les spectres IR (**figures 2, 3, 4**). En effet, il y a apparition d'une large bande caractéristique des fonctions hydroxyles et hydroperoxydes entre 3000 et 3400  $\text{cm}^{-1}$  (**figure 2**). La région des carbonyles montre la formation d'une bande centrée à 1711  $\text{cm}^{-1}$  avec un épaulement à 1698  $\text{cm}^{-1}$  (**figure 3**), que nous avons attribué aux acides carboxyliques saturés et aux acides  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturés, respectivement (cf. chapitre 3) [Piton *et al*, Mertz *et al*]. En outre, dans la région complexe des vibrations C-O et C-OH, l'apparition de bandes d'absorption autour de 1070 et 1030  $\text{cm}^{-1}$  suggère la formation de photo-produits de type éther, alcool  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturé et de lactones [Piton 1996] (**figure 4, zone a**). Enfin, la diminution de l'absorbance des bandes caractéristiques des insaturations du motif butadiène à 964, 910 et 722  $\text{cm}^{-1}$  (**figure 4, zone b**) est notée. La consommation des doubles liaisons avec la durée d'irradiation a été associée à la formation d'un réseau réticulé (cf. chapitre 3).



**Figure 2** : Evolution des spectres FT-IR de la région des hydroxyles de SBR23-V au cours de l'irradiation



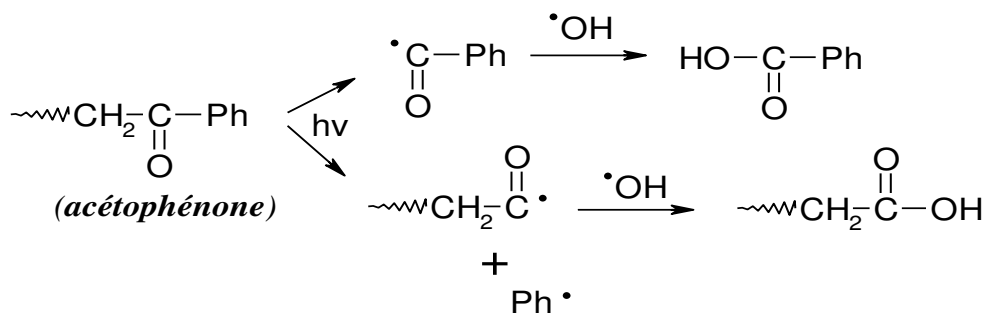
**Figure 3** : Evolution des spectres FT-IR de la région des carbonyles de SBR23-V au cours de l'irradiation



**Figure 4** : Evolution des spectres FT-IR des fonctions C-O (a), C=C (b) et C-H du noyau aromatique (c) de SBR23-V au cours de l'irradiation

De plus, les analyses IR (**figure 4, zone c**) ont montré une diminution de l'absorbance des bandes caractéristiques du noyau aromatique au cours de l'irradiation. Ce fait est expliqué par une perte du benzène moléculaire. Un mécanisme de consommation du cycle aromatique lors de l'irradiation à  $\lambda > 300$  nm d'un SBR carboxylé contenant 61 % en poids de styrène et 2 % en poids de fonction carboxylate a été proposé par Jubete *et al.* La première étape d'amorçage du mécanisme de photo-vieillessement consiste en l'abstraction de l'atome hydrogène en position  $\alpha$  du noyau aromatique. L'oxygène présent dans l'échantillon réagit avec ce radical pour former après quelques étapes l'acétophénone représenté **figure 5** (cf. chapitre 1 : photo-oxydation du SBR) conduisant à la perte du noyau aromatique et à la formation de photo-produits.





**Figure 5** : Mécanisme de consommation du noyau aromatique (Ph) au cours de la photo-oxydation du SBR

La photo-oxydation du SBR23-V conduit donc non seulement à l'oxydation de la chaîne linéaire aliphatique mais aussi à la consommation du cycle aromatique pendant. La photo-oxydation à grandes longueurs d'ondes du SBR23 vierge et SBR23-V semble donner lieu à des photo-produits de même nature. Cependant, en comparaison avec le SBR23 vierge, un déplacement des maxima des bandes d'absorption des produits d'oxydation vers des nombres d'onde plus bas est observé dans le SBR23-V (**tableau 1**). Pour mieux comprendre cet écart, nous avons analysé le SBR23 (non vulcanisé) vieilli pendant 120 heures par spectroscopie infrarouge en mode ATR puis comparé au spectre IR obtenu par transmission (**figure 6**). Rappelons ici que l'évolution de la structure chimique au cours de l'irradiation des SBR23 non vulcanisés (cf. chapitre 3) a été suivie par IR en mode transmission alors que celle des SBR23-V vulcanisés a été suivie en mode ATR.

Si nous regardons plus en détail les deux spectres IR (**figure 6**), nous notons que certaines bandes de vibration, principalement dans la région comprise entre 600 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ , ont subi un déplacement en nombre d'onde en fonction du mode IR utilisé.

**Tableau 1** : Comparaison des principales bandes d'absorption IR relatives aux produits d'oxydation formées lors du photo-vieillissement du SBR23-V et du SBR23 vierge.

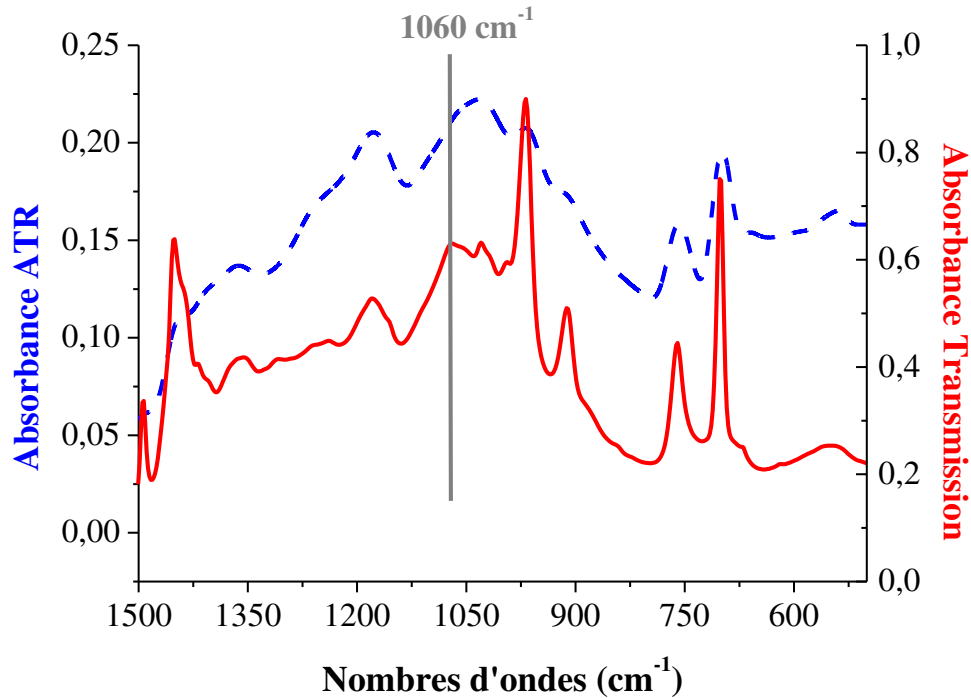
	<i>SBR23 non vulcanisé (cm<sup>-1</sup>) (mode transmission)</i>	<i>SBR23-V vulcanisé (cm<sup>-1</sup>) (mode ATR)</i>
Hydroxyles	3432	3300
Carbonyles	1717	1711
Fonctions lactone [Piton 1996]	1180	1170
Ether ou alcool insaturé [Piton 1996]	1070	1040

Ainsi, le maximum de la bande d'absorption à 1060 cm<sup>-1</sup> en mode transmission est à 1030 cm<sup>-1</sup> en mode ATR. Il semblerait que le mode ATR recouvre les deux sommets identifiables en transmission à 1060 cm<sup>-1</sup> et 1030 cm<sup>-1</sup> pour ne former qu'un seul pic. Par ailleurs, cette comparaison est à prendre avec précaution car le mode transmission fournit une information émanant de toute l'épaisseur du matériau tandis que les informations du mode ATR ne proviennent que de quelques micromètres à l'extrême surface du matériau.

Par ailleurs, les bandes d'absorption représentatives des produits d'oxydation (hydroxyles, carbonyles et lactone) présentées dans le **tableau 1** se trouvent également déplacées. Les maxima d'absorption attribués à ces produits d'oxydation obtenus en mode ATR correspondent en tout point à ceux du SBR23 (non vulcanisé) vieilli 120 heures. Ainsi, le décalage observé entre les maxima des bandes d'absorption des produits d'oxydation entre SBR23 et SBR23-V au cours de l'irradiation est dû au mode IR utilisé, c'est-à-dire, transmission dans le premier cas et ATR dans le second cas et non à la formation de photo-produits de natures chimiques différentes.

En outre, au cours de cette étude par ATR, nous nous sommes rendu compte que la consommation du noyau aromatique était également présente à l'extrême surface lors du photo-

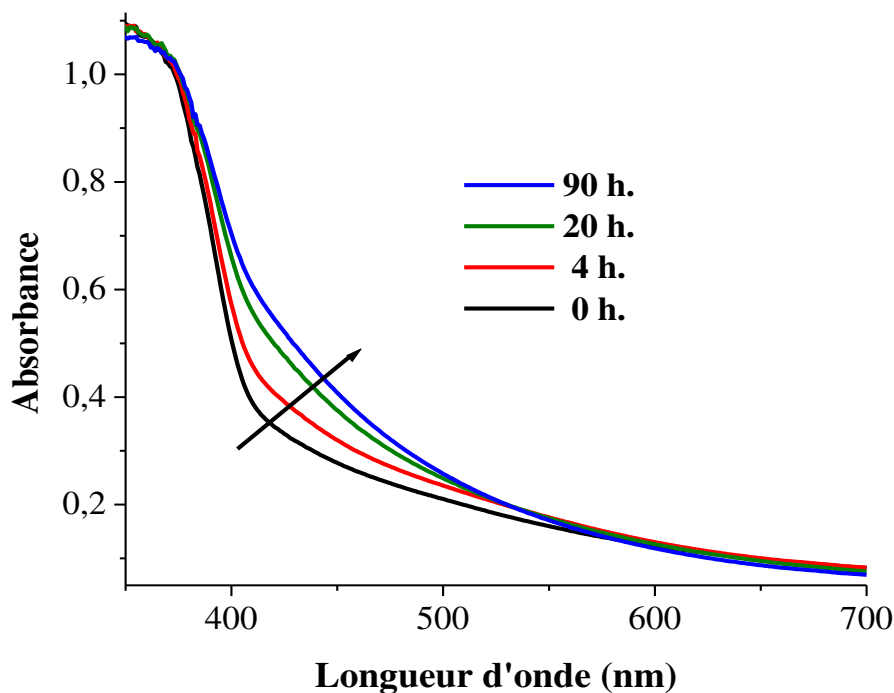
vieillessement des matériaux non vulcanisés, bien qu'aucune diminution ne soit perceptible en transmission (**figure 6**). Cette réaction a donc principalement lieu à l'extrême surface du matériau, dû à des conditions sévères (par exemple quantité des rayonnements UV-visible maximum) à l'interface matériau-environnement et se trouve être noyée dans l'information obtenue en transmission.



**Figure 6** : Spectres IR de SBR23 (non vulcanisé) vieilli pendant 120 h. Spectre obtenu en mode ATR (---), spectre obtenu en mode transmission (—)

b) Analyse par UV-visible

L'évolution des spectres UV-visible au cours de l'irradiation de la matrice SBR23-V est présentée **figure 7**. L'augmentation de la densité optique ainsi que le déplacement vers les grandes longueurs d'ondes entre 400 et 500 nm au cours de l'irradiation indiquent la formation de photo-produits conjugués tels que des carbonyles  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturés. Par ailleurs, l'augmentation de l'absorbance entre 200 et 450 nm que nous avons observé lors de la photo-oxydation de la matrice vierge attribuée à la formation de photo-produits oxydés et conjugués n'est pas présente dans le matériau vulcanisé (cf. figure 5 chapitre 3). Car, la présence de nombreux additifs dans le SBR23-V dont la charge ZnO qui présente une forte densité d'absorption entre 200 et 400 nm, masque l'évolution de l'absorbance dans cette zone.



**Figure 7** : Evolution des spectres d'absorption UV-visible de SBR23-V au cours de l'irradiation

### c) Cinétique de photo-oxydation

Au cours de l'irradiation, la formation du réseau réticulé entraîne une perturbation de la ligne de base et ne permet pas de suivre l'évolution des différentes bandes car l'intensité de ces dernières est en partie masquée et noyée par l'augmentation de la ligne de base (**figure 4**). Par conséquent, nous n'avons pas tracé les cinétiques de formation des photo-produits et de diminution des insaturations. Les analyses en mode ATR nous permettent seulement d'obtenir des informations qualitatives et non quantitatives sur le mécanisme de photo-oxydation.

Dans le cas présent, des tests de fraction de gel n'ont pas été envisagés pour caractériser la formation du réseau réticulé vu que la vulcanisation apporte une cohésion entre les chaînes macromoléculaires. Néanmoins, les travaux de Piton *et al.* [Piton 1996] ainsi que ceux que nous avons réalisés sur les polydiènes non vulcanisés (chapitre 3) ont montré que la diminution des doubles liaisons était étroitement liée à la formation du réseau réticulé, confirmant ainsi l'existence de ce dernier dans le système SBR23-V photo-vieilli.

Pour conclure, la formation de photo-produits et la diminution des groupements caractéristiques de l'unité butadiène sont étroitement liés. Le SBR23-V suit le même mécanisme de photo-oxydation que la matrice non vulcanisée. Par ailleurs, une diminution du noyau aromatique a lieu au cours du vieillissement, fait marquant que nous avons également observé à l'extrême surface des matériaux non-vulcanisés en mode ATR.

### 1.2) Photo-oxydation en présence de charges : Influence du TiO<sub>2</sub> et du DAP

#### a) Analyse par IR

Le photo-vieillissement des composites SBR23 vulcanisés en présence de 5% de TiO<sub>2</sub> et/ou de 5% de DAP à grandes longueurs d'ondes en présence d'oxygène conduit à la formation des mêmes produits d'oxydation que dans le SBR23-V. En effet, les analyses IR réalisées sur les

différentes compositions montrent l'apparition de produits carbonylés, de groupements hydroxyles et hydroperoxydes au cours de l'irradiation. Une diminution de l'intensité des bandes caractéristiques du motif butadiène entraînant la formation du réseau tridimensionnel est également observée. De plus, une diminution de l'intensité des bandes de vibration hors du plan des liaisons C–H du noyau aromatique à 700 et 757  $\text{cm}^{-1}$  est également observée pour chaque composite.

Ces résultats indiquent clairement que la présence de charges telles que le  $\text{TiO}_2$  rutilé et/ou le DAP ne modifie pas le mécanisme de photo-oxydation du SBR23. Par ailleurs, les mêmes difficultés liées à la présence du réseau réticulé et à l'augmentation de la ligne ne nous ont pas permis de tracer les cinétiques de formation de photo-produits et de disparition des doubles liaisons. Il est par conséquent difficile de conclure quant à l'effet des charges sur la cinétique de photo-dégradation globale des composites SBR23-V.

### b) Analyse par UV-visible

L'évolution des spectres UV-visible au cours de l'irradiation du composite SBR23-V/ $\text{TiO}_2$  est similaire à celle du SBR23-V (**figure 7**). Celle-ci présente une augmentation de la densité optique ainsi qu'un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes entre 400 et 500 nm.

En revanche, en présence du DAP, aucune évolution du spectre UV-visible n'a été remarquée au cours de l'irradiation et ce, jusqu'à 200 heures. Les bandes caractéristiques du DAP entre 200 et 600 nm restent invariables traduisant ainsi, une stabilité du DAP durant les 200 heures d'irradiation. Par ailleurs, les photo-produits conjugués d'oxydation détectés par IR et caractérisés par une densité optique comprise entre 400 et 500 nm en UV-visible sont masqués par le spectre du DAP.

### Conclusions

Les deux techniques d'analyse ATR-IR et UV-visible, nous ont permis de mettre en évidence un mécanisme de photo-oxydation de la matrice SBR23-V qui est similaire à celui de la matrice non vulcanisée. L'analyse ATR-IR donne une bonne indication sur les différents phénomènes se produisant à l'extrême surface des matériaux au cours de l'irradiation. En l'occurrence, elle montre une consommation du noyau aromatique et des fonctions diènes au cours du photo-vieillessement.

Des comparaisons entre les spectres IR obtenus *via* les deux modes sur le SBR23 non vulcanisé vieilli pendant 120 heures ont suggéré que des processus de dégradation se produisant à l'extrême surface (détectés en ATR), en l'occurrence la consommation des noyaux aromatiques sont noyés dans la réponse globale donnée par transmission. Cette dernière nous a permis de suivre l'accumulation des produits d'oxydation ou la disparition de bandes caractéristiques du polymère non seulement à une distance proche de la surface de l'échantillon mais également dans la profondeur du film irradié. Il est donc important de relier les résultats obtenus à la technique IR utilisée.

La présence des charges TiO<sub>2</sub> rutil et/ou DAP ne semble pas affecter le mécanisme de photo-oxydation de la matrice SBR23-V à l'extrême surface.

En résumé, les analyses ATR-IR donne une bonne indication quant au mécanisme de photo-oxydation des SBR23-V à l'extrême surface. En revanche, celle-ci ne rend pas compte de la dégradation globale des différents matériaux dans leurs épaisseurs.

Pour compléter cette première analyse, une étude en profilométrie infrarouge pour une durée de photo-oxydation de 250 heures a été réalisée sur les composites SBR23-V.

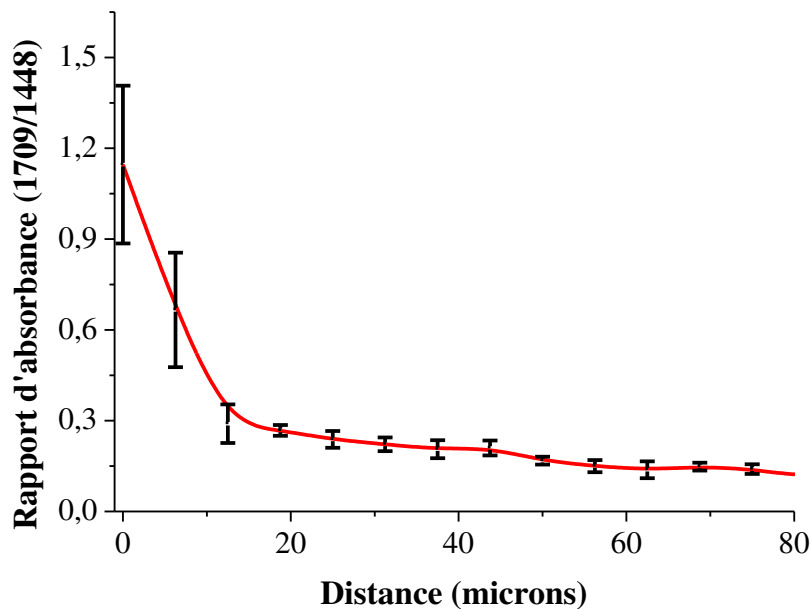
## 2) Etude des profils de dégradation

Nous nous intéressons ici à l'effet des charges sur le profil d'oxydation du SBR23-V. En effet, la capacité de diffusion de l'oxygène et la profondeur de pénétration de la lumière dans le matériau peuvent être perturbées par la présence de charges et par conséquent peuvent modifier le profil d'oxydation du SBR23-V.

### 2.1) Analyse par microscopie FT-IR

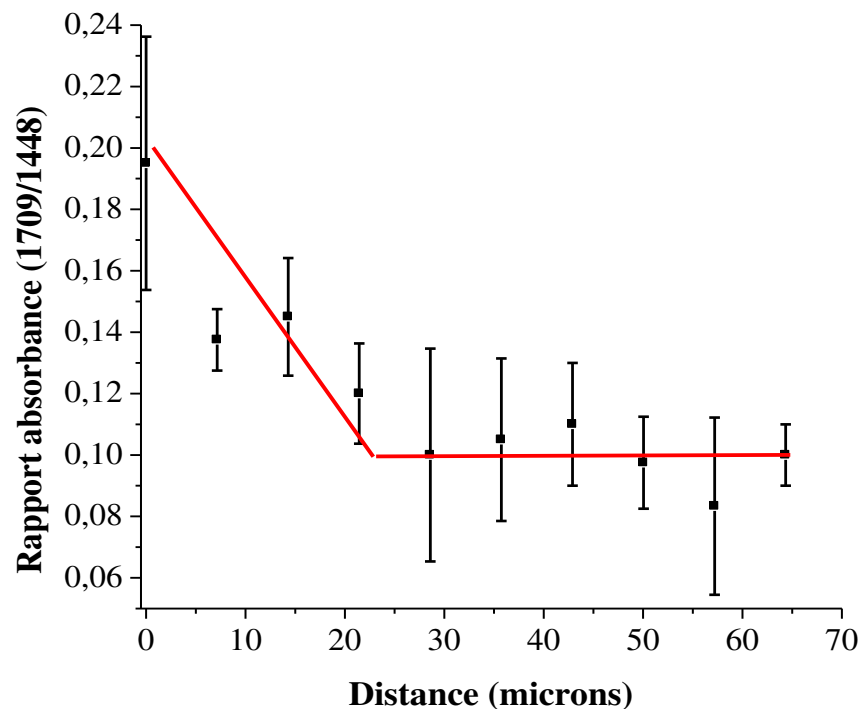
Les analyses par microscopie FT-IR sont réalisées sur des films minces préalablement découpés dans la tranche du matériau vieilli par cryo-microtomie. Ce film est ensuite déposé sur un cristal de Germanium, et enfin un spectre est réalisé tout les 6,25  $\mu\text{m}$  (cf. partie expérimentale). Sur la **figure 8**, nous avons reporté les variations d'absorbance de la bande à  $1709\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du vieillissement oxydatif [Schnabel 1999], normalisée par rapport à bande à  $1448\text{ cm}^{-1}$  (vibration de déformation de la liaison  $-\text{CH}_2-$  de l'unité butadiène) [Woodward 2003] et ce, pour le composite SBR23-V photo-oxydé 250 heures. La courbe obtenue représente l'évolution du rapport d'absorbance en fonction de la distance depuis la surface exposée.





**Figure 8** : Profil d'oxydation du composite SBR23-V

On remarque tout d'abord que la profondeur de la zone dégradée est d'environ 20  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, ce profil peut être décomposé en trois stades. Le premier stade se caractérise par une chute brutale de l'absorbance des produits d'oxydation sur les 20 premiers microns. Le deuxième stade montre une diminution plus lente de l'absorbance entre 20 et 50  $\mu\text{m}$ . Enfin, au-delà de 50  $\mu\text{m}$ , un troisième stade est noté et se caractérise par un régime stationnaire où l'absorbance mesurée se rapproche de celle du matériau non vieilli. Par ailleurs, nous constatons que le rapport d'absorbance n'atteint pas une valeur nulle au cœur du matériau. Des impuretés dans le SBR23 brut (non purifié, non vulcanisé) présentant une bande d'absorption vers 1709  $\text{cm}^{-1}$  peuvent expliquer ces valeurs non nulles. En effet, le spectre IR du SBR23 brut montre une disparition de ces impuretés carbonyles après l'étape de purification du polymère. Or, l'emploi du SBR23 utilisé lors de l'étude des matériaux vulcanisés n'a pas été purifié et pourrait donc expliquer la valeur résiduelle de rapport d'absorbance.



**Figure 9** : Profil d'oxydation du composite SBR23-V/TiO<sub>2</sub>

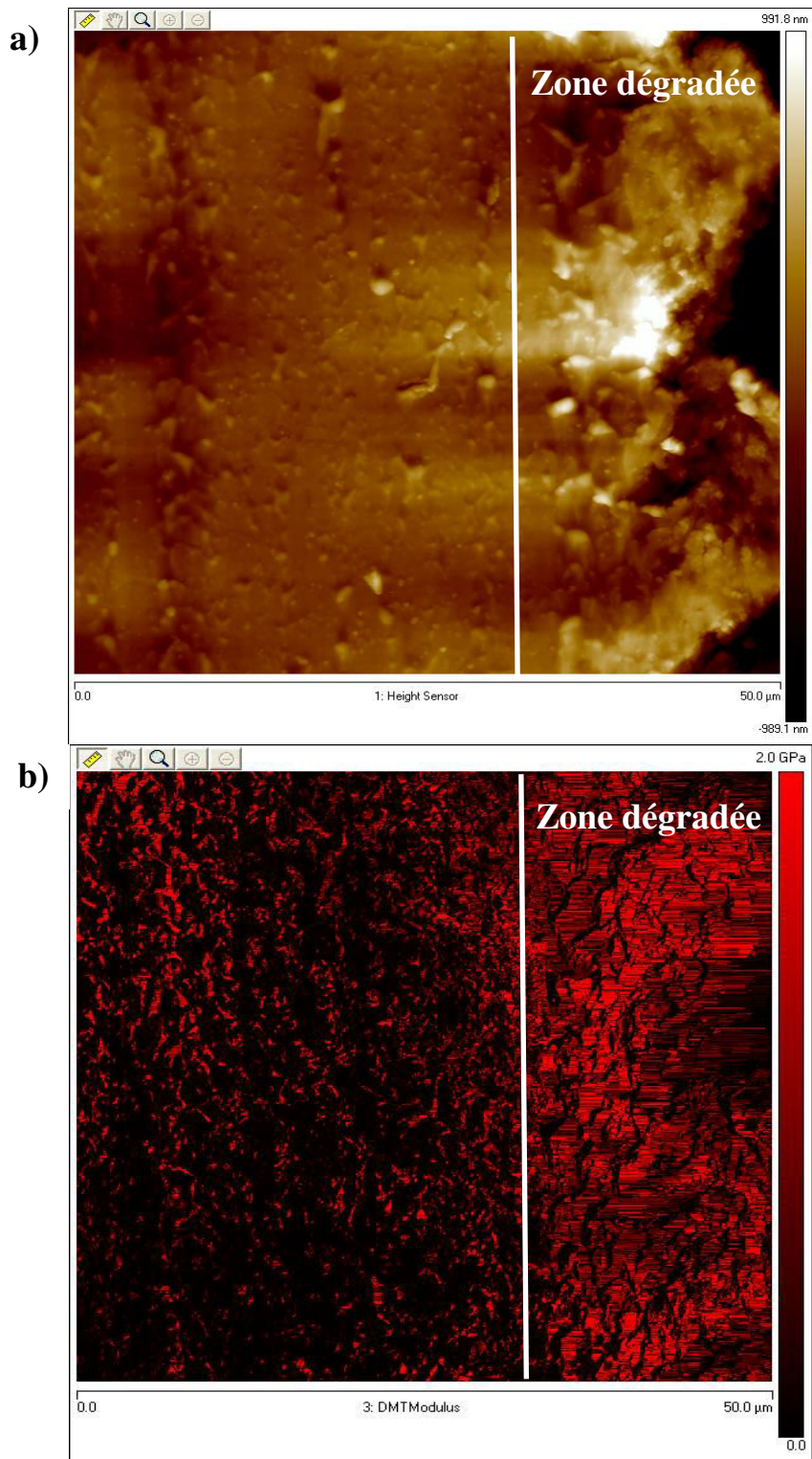
En présence de TiO<sub>2</sub> (**figure 9**), la zone oxydée est également d'environ 20  $\mu\text{m}$  mais le rapport d'absorbance est plus faible par rapport à celui du SBR23-V. La présence du TiO<sub>2</sub> ne semble pas influencer la profondeur de diffusion de l'oxygène, probablement en raison du grand nombre de charges (ou additifs) présentes dans le SBR23-V tel que le ZnO par exemple. Il est intéressant de noter que l'absorbance à  $e = 0 \mu\text{m}$ , déterminée par ATR diamant, est beaucoup plus élevée que celle déterminée par micro-ATR germanium. Cette différence pourrait s'expliquer par une mauvaise adhésion entre le matériau et le cristal de germanium lors de l'analyse de ce film microtomé ayant subi 250 heures de vieillissement. Ceci pourrait conduire à un rapport signal sur bruit réduit, contrairement à l'analyse ATR avec le cristal diamant où la surface du matériau vieilli est analysée [Jubete 2007]. De plus, comme nous le verrons par la suite, en présence de TiO<sub>2</sub>, la couche oxydée est plus rigide que celle du SBR23-V, un facteur qui pourrait coïncider avec une diminution du signal IR.

En présence de DAP, aucun profil d'oxydation n'a pu être mesuré dû à une perturbation du signal. C'est pourquoi, seuls les profils d'oxydation de SBR23-V et SBR23-V + TiO<sub>2</sub> sont représentés. En outre, ces résultats démontrent que l'oxydation est localisée sur les 20 premiers microns de l'échantillon. Afin d'obtenir des informations complémentaires sur l'épaisseur de cette couche oxydée et de ses propriétés intrinsèques, nous avons eu recours à une nouvelle génération de microscope à sonde locale. Cette technique nous permet d'obtenir une cartographie du module élastique de la section de l'échantillon par le modèle DMT [Schön 2011].

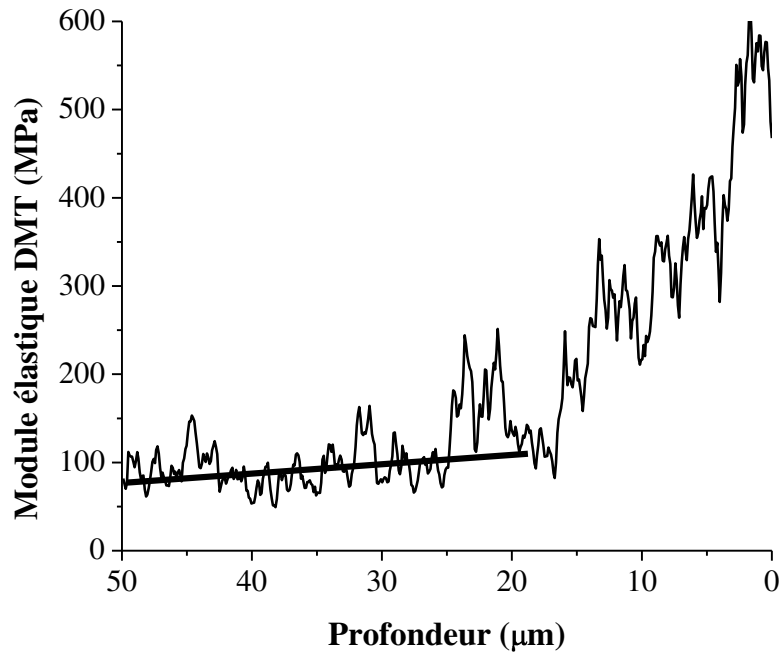
### 2.2) Analyse par AFM

Les analyses de profilage par spectroscopie FT-IR nous ont permis de caractériser les profils d'oxydation des composites SBR23-V et SBR23-V/TiO<sub>2</sub> et de mettre en évidence la nature chimique de la couche oxydée. Nous avons par ailleurs caractérisé cette couche oxydée au moyen du microscope AFM afin de déterminer ses propriétés nano-mécaniques. En effet, cette technique présente l'avantage de donner une cartographie du module élastique de la zone analysée et ce, en appliquant le modèle DMT (cf. chapitre 2). Les échantillons analysés ont été préalablement obtenus à l'aide d'une coupe microtome dans la tranche du matériau dans le but d'obtenir un état de surface lisse et ainsi s'affranchir de la rugosité de surface. Nous avons analysé une zone de 50x50 µm en sectionnant du côté vieilli vers le côté non vieilli.

La **figure 10-a** représente une image de la topographie de l'échantillon, tandis que la **figure 10-b** représente une cartographie en échelle de module élastique basé sur le modèle DMT. On constate sur la **figure 10-b** une coloration plus importante sur la moitié droite de la cartographie qui correspond à la zone vieillie. Afin de faciliter l'interprétation de l'évolution du module, il est possible de moyenniser chaque point de cette cartographie et avoir recours à un profil représentatif du module élastique en fonction de la distance sondée. La représentation de ces courbes en fonction de la charge introduite (**figures 11, 12 ,13**) sera tracée en abscisse inversée c'est-à-dire que la surface du matériau au point 0 µm sera à droite de l'axe afin d'être cohérent avec la **figure 9** où la zone dégradée se situe à droite.



**Figure 10** : a) Image topographique obtenue par AFM en mode peak force tapping, b) Cartographie en variation de module DMT, pour SBR23-V après 250 h. d'irradiation



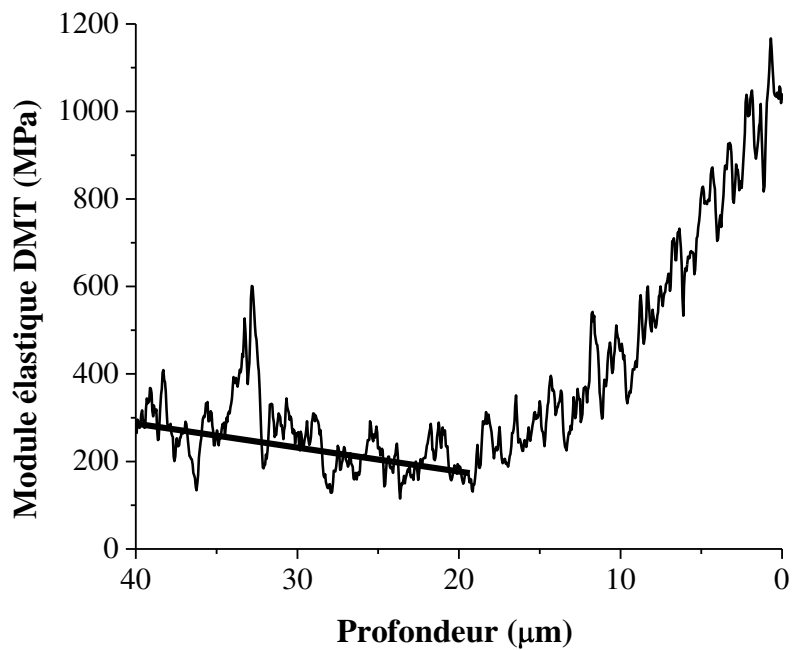
**Figure 11** : Evolution du module élastique DMT en fonction de la profondeur d'analyse pour le composite SBR23-V

Le profil DMT de SBR23-V présenté sur la **figure 11** se caractérise par un module de 600 MPa à la surface du matériau (point 0 µm). Le module décroît en fonction de la profondeur, puis atteint un régime stationnaire à partir d'environ 20 µm, caractérisé par un module de 100 MPa. La différence de module entre la surface et le cœur du matériau, correspondant à une augmentation de 500%, est le résultat de la formation d'un réseau réticulé lié au processus de photo-oxydation qui rigidifie le réseau moléculaire [Guzzo 1992]. Cette variation de 500% est obtenue à l'aide de la formule suivante :

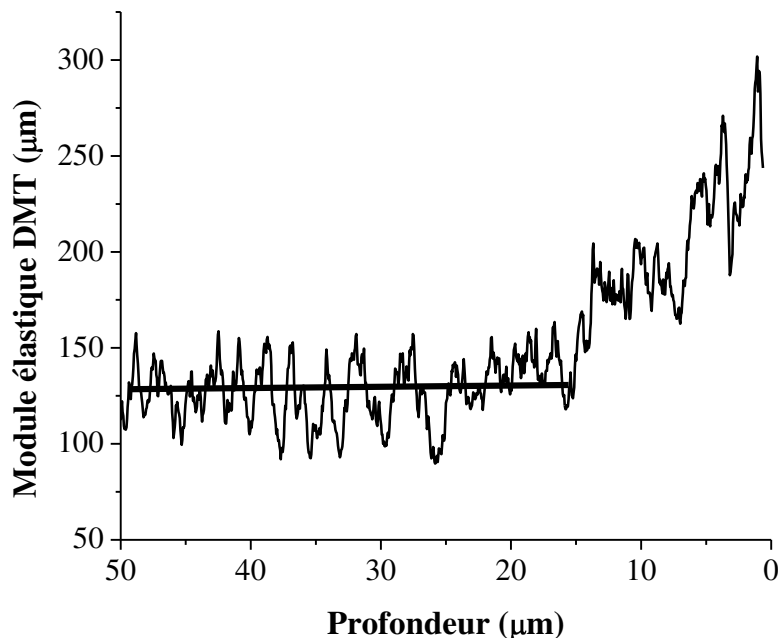
$$\text{Variation (\%)} = \frac{V_f - V_i}{V_i} \times 100$$

Avec  $V_i$  : valeur du module DMT non vieilli obtenue au cœur du matériau

$V_f$  : valeur du module DMT après vieillissement à la profondeur  $p = 0 \mu\text{m}$ .



**Figure 12** : Evolution du module élastique DMT en fonction de la profondeur d'analyse pour le composite SBR23-V/TiO<sub>2</sub>



**Figure 13** : Evolution du module élastique DMT en fonction de la profondeur d'analyse pour le composite SBR23-V/DAP

Les **figures 12** et **13** indiquent que les profils DMT des composites SBR23-V/TiO<sub>2</sub> et SBR23-V/DAP présentent la même allure que celui du SBR23-V (**figure 11**). Le composite SBR23-V/TiO<sub>2</sub>/DAP n'a pas pu être exploité car des difficultés liées au modèle DMT ne nous ont pas permis d'obtenir une cartographie. Celle-ci fut extrêmement bruitée. Ainsi, les deux matériaux SBR23-V et SBR23-V/TiO<sub>2</sub>, présentent une couche dégradée d'épaisseur  $20 \pm 5 \mu\text{m}$ , alors que le SBR23-V/DAP présente une couche dégradée d'épaisseur  $15 \pm 5 \mu\text{m}$ . Ces valeurs sont obtenues en traçant une ligne moyenne correspondant au régime stationnaire (zone non vieillie du matériau), l'intersection entre cette ligne et la courbe représentative du module nous donne l'information de l'épaisseur dégradée. Par ailleurs, nous remarquons une différence de la valeur effective des modules élastiques. En effet, à une profondeur de  $0 \mu\text{m}$  (correspondant à la surface du matériau) les valeurs des modules DMT pour SBR23-V, SBR23-V/TiO<sub>2</sub> et SBR23-V/DAP après 250 heures d'exposition aux rayonnements UV-visible, sont de l'ordre de 600, 1100 et 300 MPa respectivement (**tableau 2**).

**Tableau 2** : Module élastique DMT obtenu par AFM pour SBR23-V, SBR23-V/TiO<sub>2</sub>, SBR23-V/DAP avant et après 250 heures de photo-vieillessement

	Module élastique DMT fourni par AFM (MPa)			Epaisseur dégradée ( $\mu\text{m}$ )
	Non vieilli	Après 250 h. de vieillessement (à une profondeur de 0 $\mu\text{m}$ )	Variation	
SBR23-V	100	600	500%	20 $\pm$ 5
SBR23-V+ TiO <sub>2</sub>	200	1100	450%	20 $\pm$ 5
SBR23-V + DAP	125	300	140%	15 $\pm$ 5

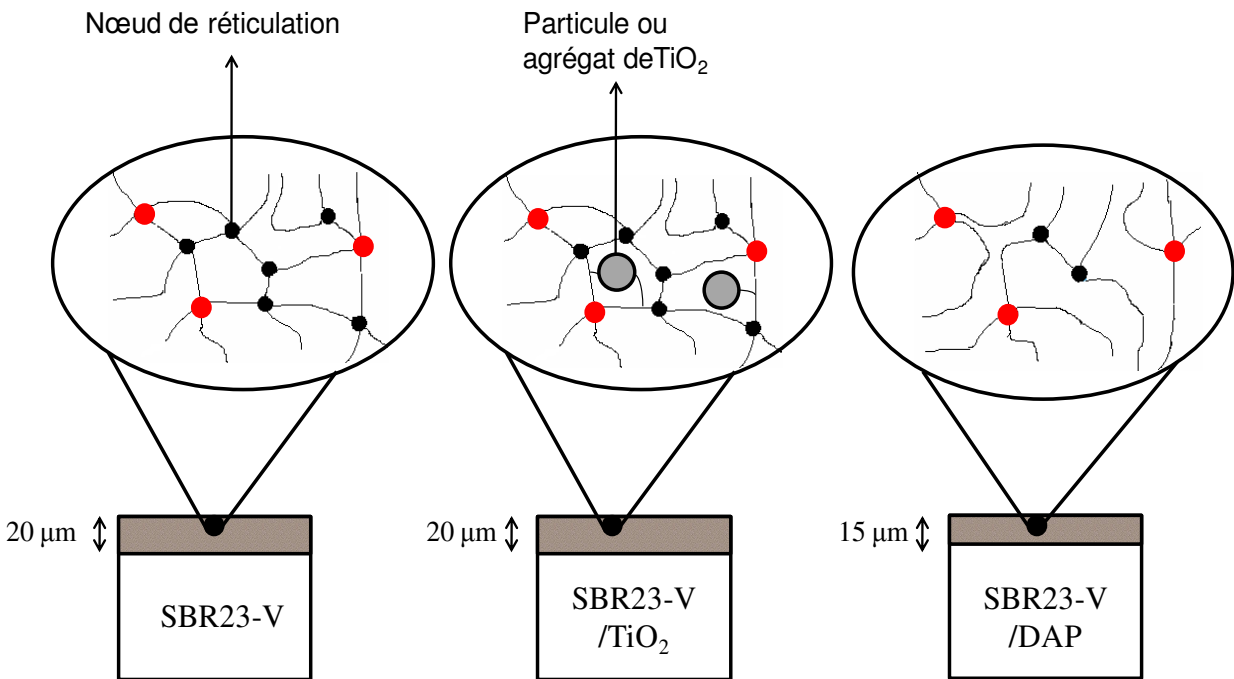
En présence de TiO<sub>2</sub>, le module élastique au cœur du matériau, qui correspond à la partie non vieilli du composite, est de 200 MPa au lieu de 100 MPa mesurée dans le SBR23-V (**tableau 2**). Cette surévaluation du module en présence de TiO<sub>2</sub> est le résultat de la moyenne du module de SBR23-V et de celui du TiO<sub>2</sub> dont le module est de l'ordre de plusieurs GPa [Anderson 1997], ceci est lié à la loi des mélanges. Après 250 heures d'irradiation, le module atteint une valeur de 1100 MPa, soit une augmentation de 450%, qui est une augmentation proche de celle observée dans le cas de SBR23-V. Ce résultat implique que la présence du TiO<sub>2</sub> n'a pas ou très peu d'influence sur l'augmentation de module élastique du SBR23-V au cours du photo-vieillessement. En d'autres termes, l'augmentation de densité de réticulation ainsi que la quantité en produits d'oxydations générées au cours de l'irradiation, à l'origine de l'augmentation de la rigidité dans le SBR23-V et SBR23-V/TiO<sub>2</sub> ne semblent pas être influencées par la présence de TiO<sub>2</sub>. Cependant, la présence de cette charge de haut module, associée à un réseau fortement réticulé induit une rigidité effective plus importante de la surface du matériau, et nous le verrons par la suite conditionnera les propriétés mécaniques de ce dernier.



En outre, la valeur du module DMT dans le composite SBR23-V/DAP évolue de 125 à 300 MPa après 250 heures de photo-vieillessement, soit une augmentation de 140%. Cette augmentation de module est inférieure à celle obtenue pour les composites SBR23-V et SBR23-V/TiO<sub>2</sub>. Cela est probablement dû à de plus faibles modifications physico-chimiques induites par le photo-vieillessement en présence du DAP. Ces résultats semblent mettre en évidence l'effet photo-protecteur du DAP vis-à-vis du vieillissement photo-oxydatif de la matrice comme observé lors du chapitre 3.

Le schéma ci-dessous résume l'ensemble des résultats obtenus jusqu'à présent à savoir :

- Une épaisseur dégradée de  $20 \pm 5 \mu\text{m}$  pour SBR23-V et SBR23-V/TiO<sub>2</sub>,  $15 \pm 5 \mu\text{m}$  pour SBR23-V/DAP,
- Une rigidité la plus élevée pour SBR23-V/TiO<sub>2</sub> liée à la présence du réseau réticulé et des particules de TiO<sub>2</sub>, suivi par SBR23-V et SBR23-V/DAP.



(Afin de simplifier le schéma ci-dessus les ponts soufrés liés à la vulcanisation sont représentés par un point rouge ●).

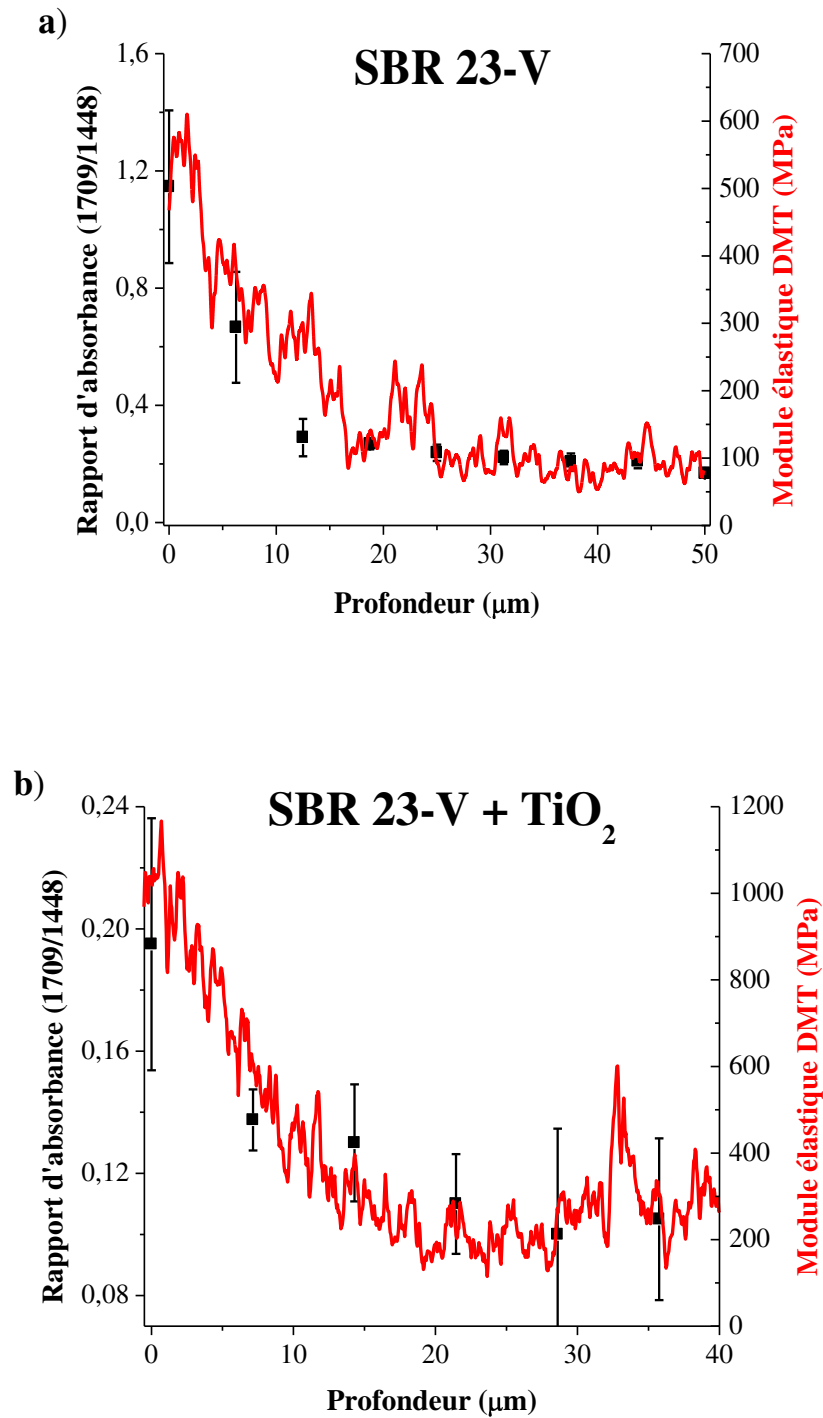
### 2.3) Corrélation entre profils micro FT-IR et AFM

Les résultats précédents ont mis en évidence une dégradation causée par l'oxydation. En outre, ces mécanismes sont gouvernés par la diffusion de l'oxygène qui occasionne des hétérogénéités au sein du matériau [Gillen 1986, Li 2005]. Afin de caractériser ces hétérogénéités d'oxydation, des profils dans la section du matériau ont été établis d'un point de vue chimique [Ahlblad 1998, Delor 1998, Kumar 2001, Do 2002] et également mécanique par mesure du module élastique [Celina 1998, Brown 2001].

Il est à noter que Celina *et al.* [Celina 1998 et 2000] lors de la thermo-oxydation de néoprène vulcanisé et Mailhot *et al.* [Mailhot 2004] lors de la photo-oxydation de résine époxy ont mis en évidence une superposition entre les profils chimiques (lié à la formation de photo-produits) et nano-mécaniques (lié à l'augmentation de la rigidité ou du durcissement du matériau), ces derniers évoluent de manière similaire.

Dans notre cas, seuls SBR23-V et SBR23-V/TiO<sub>2</sub> seront illustrés car les profils d'oxydation chimiques en présence de DAP ne sont pas exploitables. La **figure 14** présente les profils IR et AFM des échantillons SBR23-V et SBR23-V/TiO<sub>2</sub>. L'absorbance et le module DMT mesurés en fonction de l'épaisseur du film de chaque matériau ont la même allure et évoluent de manière synchronisés.

Nous pouvons ainsi traiter les profils de ces deux matériaux simultanément. Le module élastique DMT diminue de la surface vers le cœur du matériau, reflétant ainsi une rigidité supérieure proche de la surface liée au processus de photo-oxydation durant lequel des produits d'oxydation ainsi qu'un réseau réticulé sont formés. Ces deux mécanismes sont liés à la diffusion de l'oxygène et à la pénétration de la lumière au sein du matériau. Ainsi, à travers ces résultats, nous avons mis en évidence un parallélisme entre propriétés chimiques et mécaniques locales à l'échelle nanométrique pour des matériaux vulcanisés en présence de charges.



**Figure 14** : Profils d'oxydation et de module élastique DMT mesurés par micro-FTIR et AFM après 250 heures d'irradiation pour a) SBR23-V et b) SBR23-V/TiO<sub>2</sub>

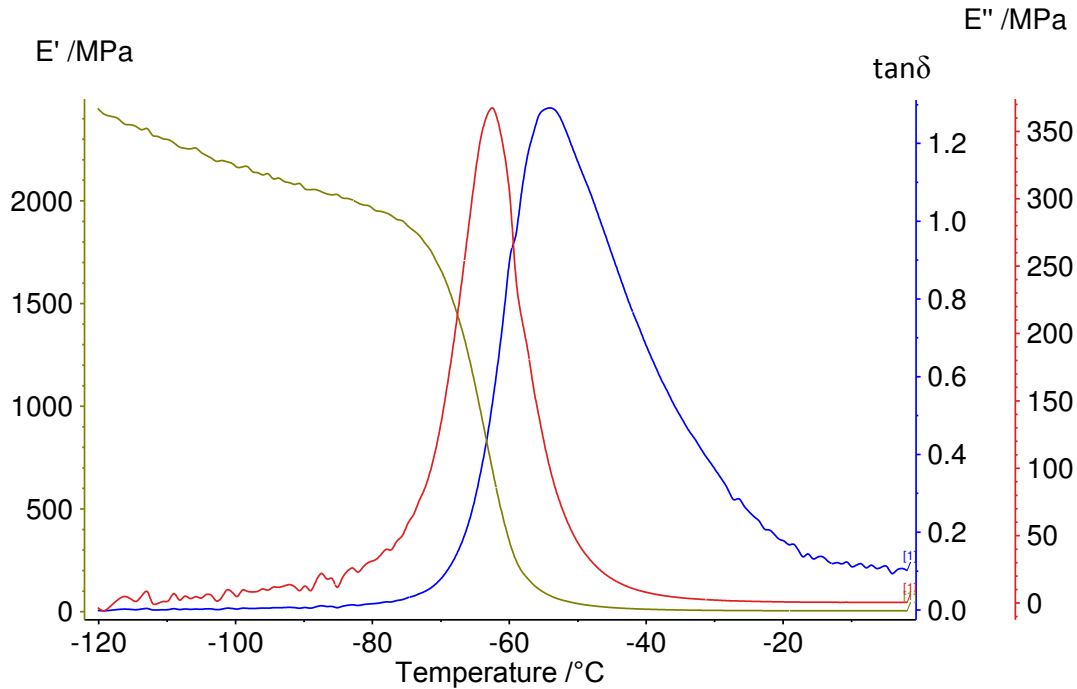
### **3) Evolution des propriétés mécaniques**

Après avoir déterminé et mis en évidence une modification de la structure chimique du SBR23-V au cours du photo-vieillessement et l'effet de la présence des additifs  $\text{TiO}_2$  et/ou le DAP sur les mécanismes et les cinétiques de photo-oxydation du SBR23-V, nous nous sommes intéressés à l'influence de ce photo-vieillessement sur les propriétés mécaniques de ces matériaux et ce, pour deux niveaux de déformation. Ainsi, les propriétés mécaniques des matériaux SBR23-V, SBR23-V/ $\text{TiO}_2$ , SBR23-V/DAP et SBR23-V/DAP/ $\text{TiO}_2$  ont été étudiées pour des faibles déformations par DMA et par traction jusqu'à rupture pour des états de déformation plus importants.

Les informations recueillies par DMA nous conduiront à montrer l'influence de la couche oxydée sur les propriétés intrinsèques des différents matériaux tels que l'amortissement viscoélastique. Quant aux tests de traction, ils permettent de mettre en évidence l'impact de la couche oxydée sur l'allongement global des matériaux.

#### 3.1) Faible déformation

Dans un premier temps, nous avons caractérisé le comportement viscoélastique des composites avant irradiation UV-visible (**figure 15**).



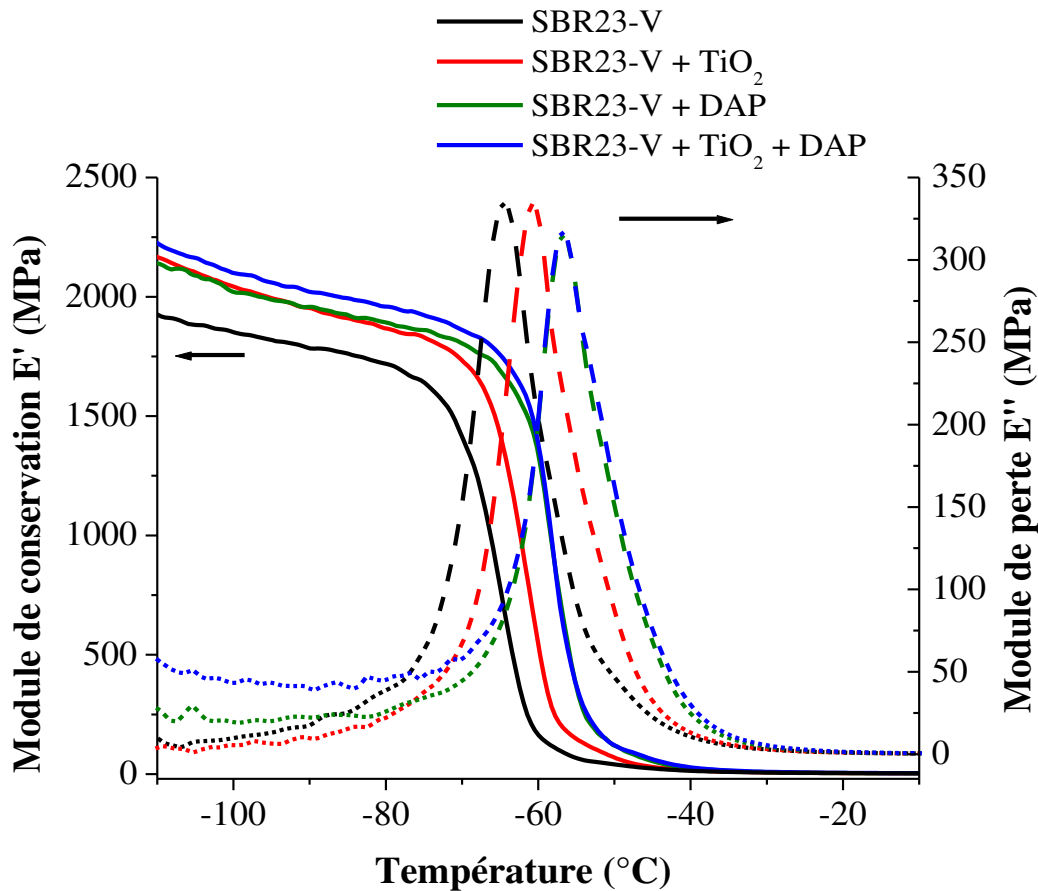
**Figure 15** : Evolution des module élastique  $E'$ , module de perte  $E''$  et de  $\tan \delta$  en fonction de la température dans le cas du matériau SBR23-V avant irradiation (fréquence de 1 Hz)

La **figure 15** présente les courbes caractéristiques obtenues par DMA de SBR23-V [Azoug 2010]. Le module de conservation ( $E'$ ), le module de perte ( $E''$ ) ainsi que le facteur d'amortissement, tangente delta ( $\tan \delta$ ) y sont représentés. Le comportement viscoélastique des différents composites SBR23-V/TiO<sub>2</sub>, SBR23-V/DAP et SBR23-V/DAP/TiO<sub>2</sub> (**figure 16**) est proche de celui du SBR23-V.

En dessous de -75°C, les différents composites sont dans leur état vitreux caractérisé par un module  $E'$  élevé compris entre 1800 et 2500 MPa. Cette rigidité peut s'expliquer par un nombre important d'interactions de type Van des Waals entre les chaînes macromoléculaires d'énergies supérieures à celle de l'agitation thermique [Ramier 2004, G'Sell 1997].

A partir de -75°C, une chute brutale du module  $E'$  qui passe de 1800 MPa à une dizaine de MPa est observée. C'est la relaxation  $\alpha$  ( $T\alpha$ ) du matériau. Cette relaxation correspond également à un pic pour le module  $E''$  et  $\tan \delta$ .  $T\alpha$  est associée à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du matériau. Cette dernière est dépendante de la mobilité intrinsèque des chaînes, qui elle même est

liée à l'encombrement stérique de l'unité monomérique ainsi qu'à la présence de groupements polaires [G'sell 1997]. Pour chaque composites, la Tg sera prise au maximum du pic de E'', à -66, -62, -57 et -57 ± 2°C pour SBR23-V, SBR23-V/TiO<sub>2</sub>, SBR23-V/DAP et SBR23-V/DAP/TiO<sub>2</sub> respectivement (**figure 16**).



**Figure 16** : Evolution des modules E' et E'' en fonction de la température pour les quatre composites

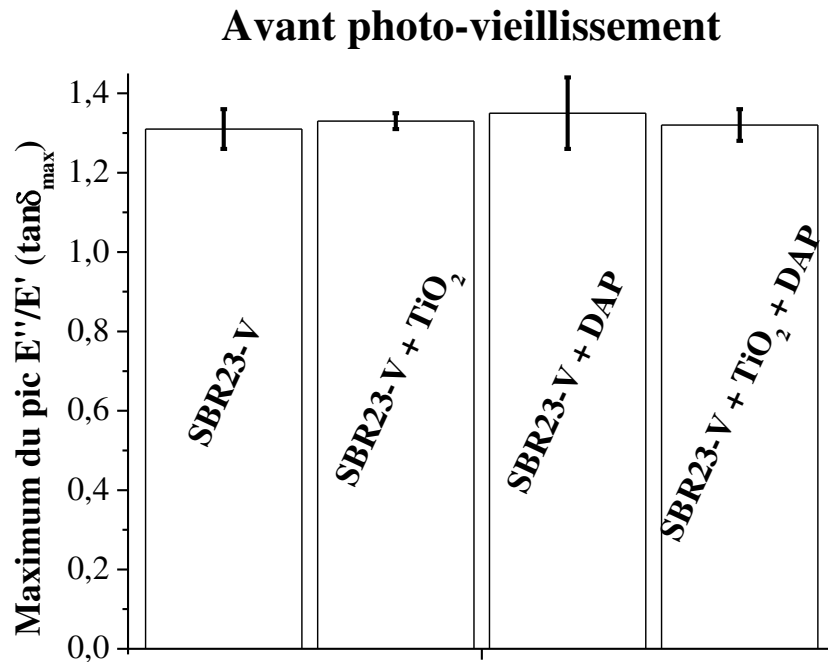
Il est à noter que l'influence de l'ajout de charge sur Tg se trouve être un sujet à controverse. En effet, certains auteurs observent une augmentation alors que d'autres observent une diminution de la Tg en présence de charges. Ce phénomène est lié à des interactions à l'interface charges-

polymères qui influencent l'élasticité globale des matériaux [Robertson 2008, Arrighi 2003]. Dans notre cas, nous ne nous sommes pas intéressés à étudier ces interactions spécifiques étant donné que les charges introduites ne possèdent aucun caractère lié au renforcement des caoutchoucs. Nous pouvons seulement constater que l'addition de charges tel que  $\text{TiO}_2$  et / ou DAP influence la mobilité moléculaire du polymère.

A des températures supérieures à la température de transition vitreuse  $T_g$ , la valeur du module  $E'$  est inférieure à 100 MPa. Les matériaux se situent ainsi dans le domaine caoutchoutique. Ce module est directement lié à l'enchevêtrement des chaînes (liaisons physiques) et à la réticulation (liaisons chimiques), mais également à la présence de charges [Ramier 2004].

Le rapport entre le module de perte et le module de conservation, défini comme étant le facteur de perte noté  $\tan\delta$ , est caractéristique de l'amortissement viscoélastique du matériau. La température à laquelle la valeur du facteur de perte est maximale est également définie dans cette étude comme étant la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). La valeur au maximum du pic de  $\tan \delta$ , c'est-à-dire à la  $T_g$ , notée  $\tan \delta_{\max}$ , permet de rendre compte de la mobilité des chaînes macromoléculaires à cette température. En effet, une modification de la mobilité des chaînes se refléterait par une diminution de l'intensité du signal du facteur de perte [Perera 2000, Roberts 1973]. Nous nous sommes servis de cette approche pour caractériser l'effet du photo-vieillissement sur les composites d'intérêt [Chailan 1995].

La **figure 17** présente le maximum du pic de  $E''/E'$  soit  $\tan \delta_{\max}$  pour chaque composite. Nous pouvons constater que les valeurs sont identiques pour les quatre matériaux SBR23-V, SBR23-V/ $\text{TiO}_2$ , SBR23-V/ DAP et SBR23-V/ $\text{TiO}_2$ / DAP, mettant ainsi en évidence un amortissement viscoélastique proche avant photo-vieillissement.

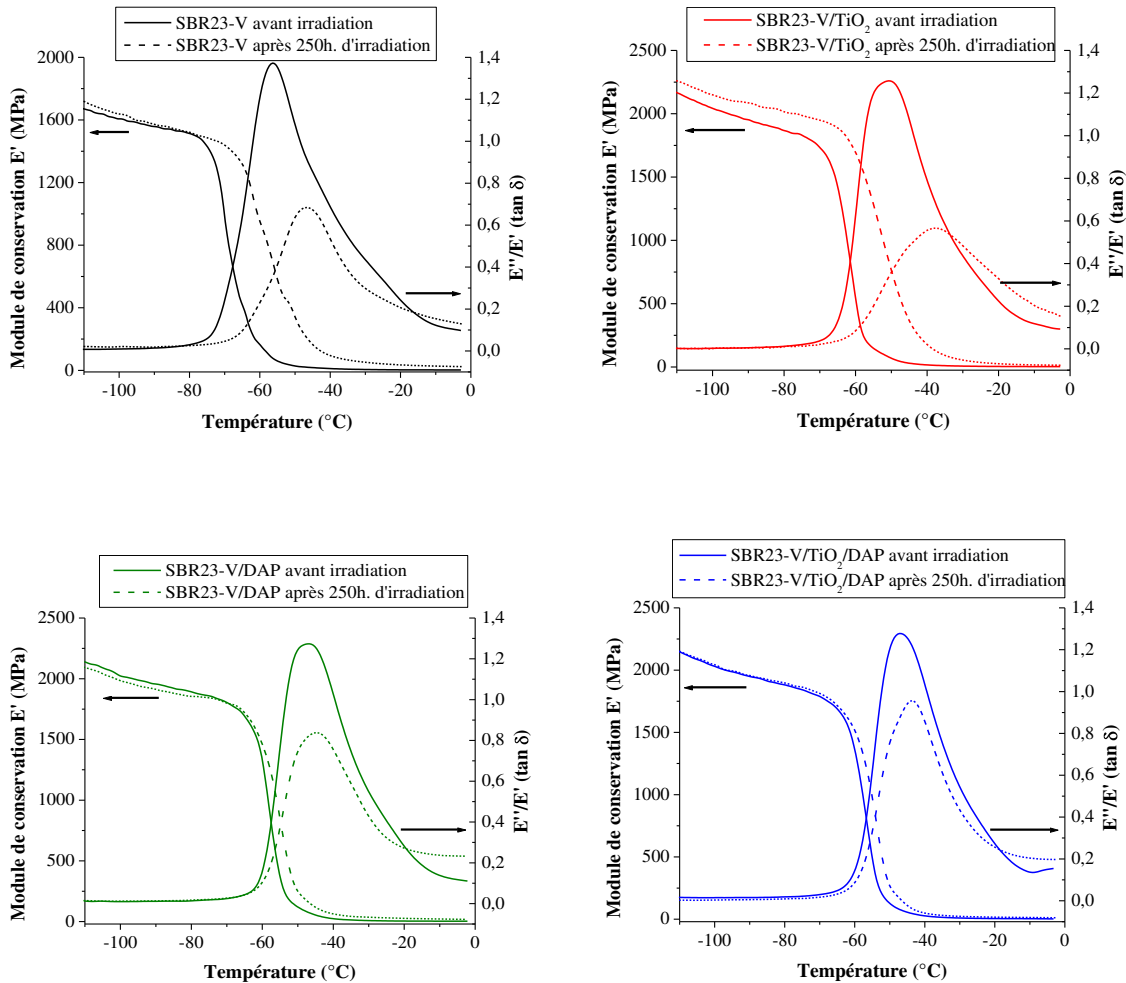


**Figure 17** : Représentation du maximum du pic E''/E' (tan  $\delta_{\max}$ ) pour les quatre matériaux SBR23-V, SBR23-V/TiO<sub>2</sub>, SBR23-V/DAP et SBR23-V/TiO<sub>2</sub>/DAP avant irradiation

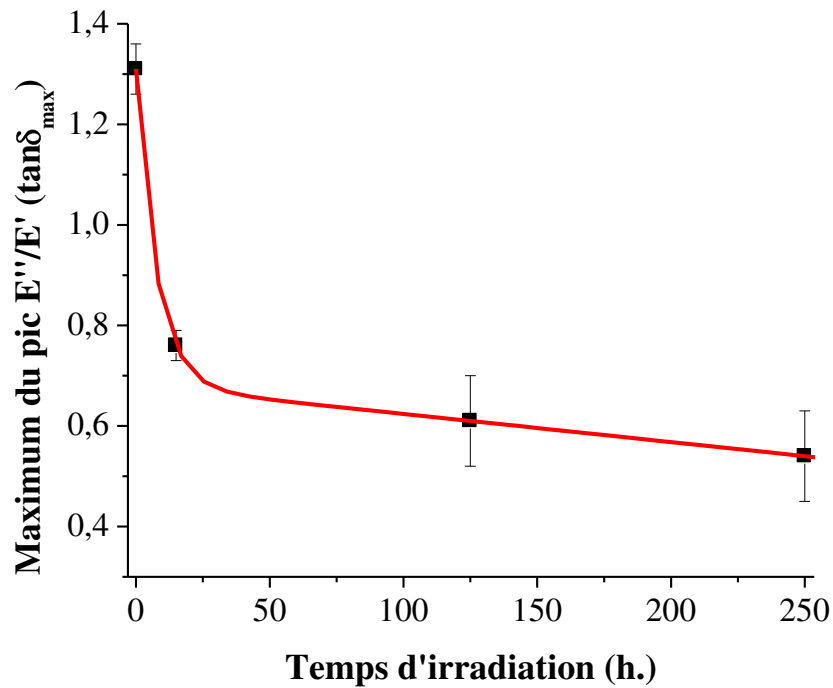
Par la suite, nous avons effectué des analyses par DMA des quatre composites (SBR23-V, SBR23-V/TiO<sub>2</sub>, SBR23-V/DAP et SBR23-V/TiO<sub>2</sub>/DAP) à différents temps d'irradiation (**figure 18**). Dans la **figure 19**, nous avons suivi le maximum du pic (E''/E') du composite SBR23-V en fonction de la durée d'irradiation. Celui-ci montre une forte diminution du maximum du pic après seulement 15 heures d'irradiation qui passe de 1,3 à 0,8, soit une diminution d'un facteur 2. Au delà de 15 heures, la diminution devient lente. Cette diminution rend compte de la réduction de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Les modifications chimiques causées par le vieillissement photo-oxydatif à la surface du matériau (quelques 20  $\mu\text{m}$ ) entraînent indiscutablement une évolution des propriétés viscoélastiques globales du matériau. En effet, la couche oxydée de nature chimique différente de la matrice non vieillie, constituée de groupements oxygénés et possédant une densité de réticulation plus élevée modifie la réponse



viscoélastique globale du matériau. Cependant, cette interprétation est à prendre avec une attention particulière. Le vieillissement n'a lieu que sur une partie du matériau, en l'occurrence à sa surface, la réponse obtenue par DMA n'est qu'une conséquence de la présence de cette couche oxydée et non une caractéristique du matériau vieilli.

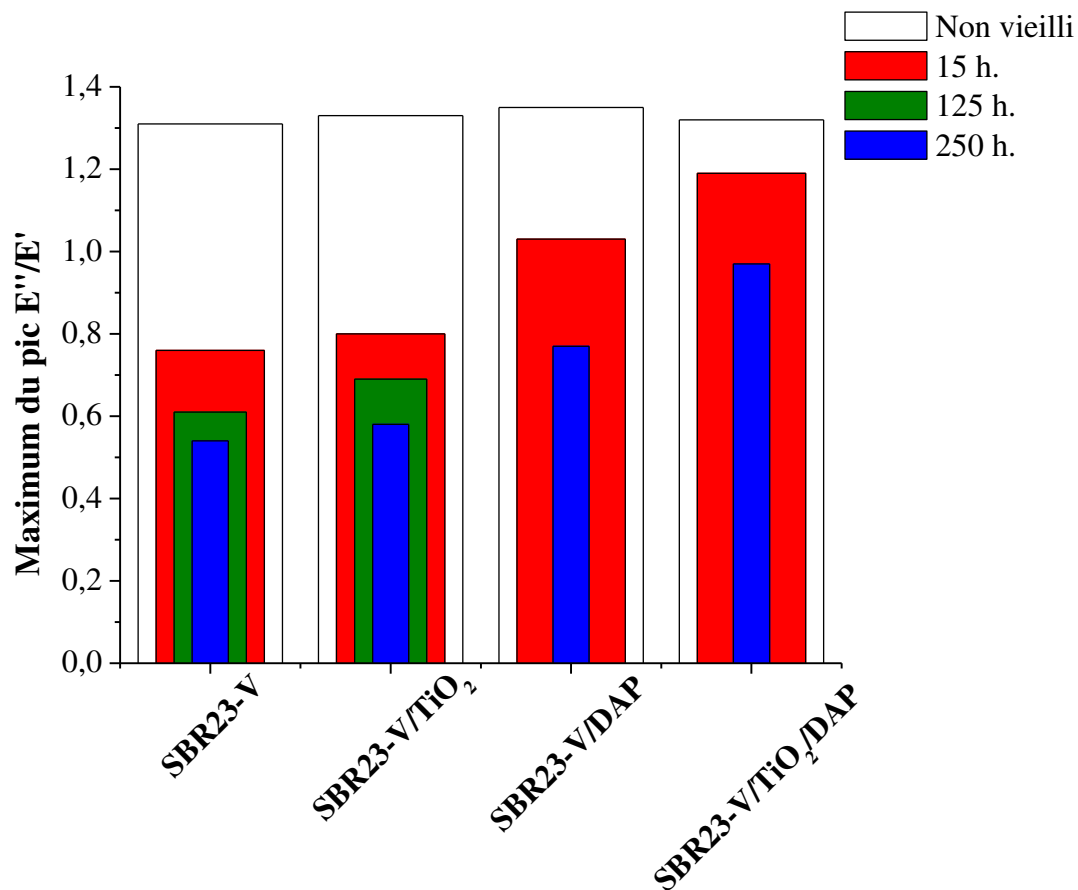


**Figure 18** : Evolution de  $E'$  et du rapport  $E''/E'$  avant et après 250 h. d'irradiation pour les quatre composites



**Figure 19** : Evolution du maximum du pic E''/E' en fonction de la durée d'irradiation du composite SBR23-V

La photo-oxydation des composites SBR23-V/TiO<sub>2</sub>, SBR23-V/DAP et SBR23-V/TiO<sub>2</sub>/DAP entraîne également une diminution du maximum du pic E''/E' au cours de l'irradiation (**figure 20**). Le comportement mécanique au cours de l'irradiation du composite SBR23-V/TiO<sub>2</sub> est identique à celui du SBR23-V avec un maximum des pics E''/E' très proches. En présence de DAP la diminution du maximum du pic E''/E' est plus faible. L'association des deux charges TiO<sub>2</sub> et DAP semble ralentir davantage la diminution du maximum du pic E''/E'. L'étude des propriétés mécaniques à faibles déformations des différents composites au cours de l'irradiation met en évidence des comportements différents entre les matériaux.



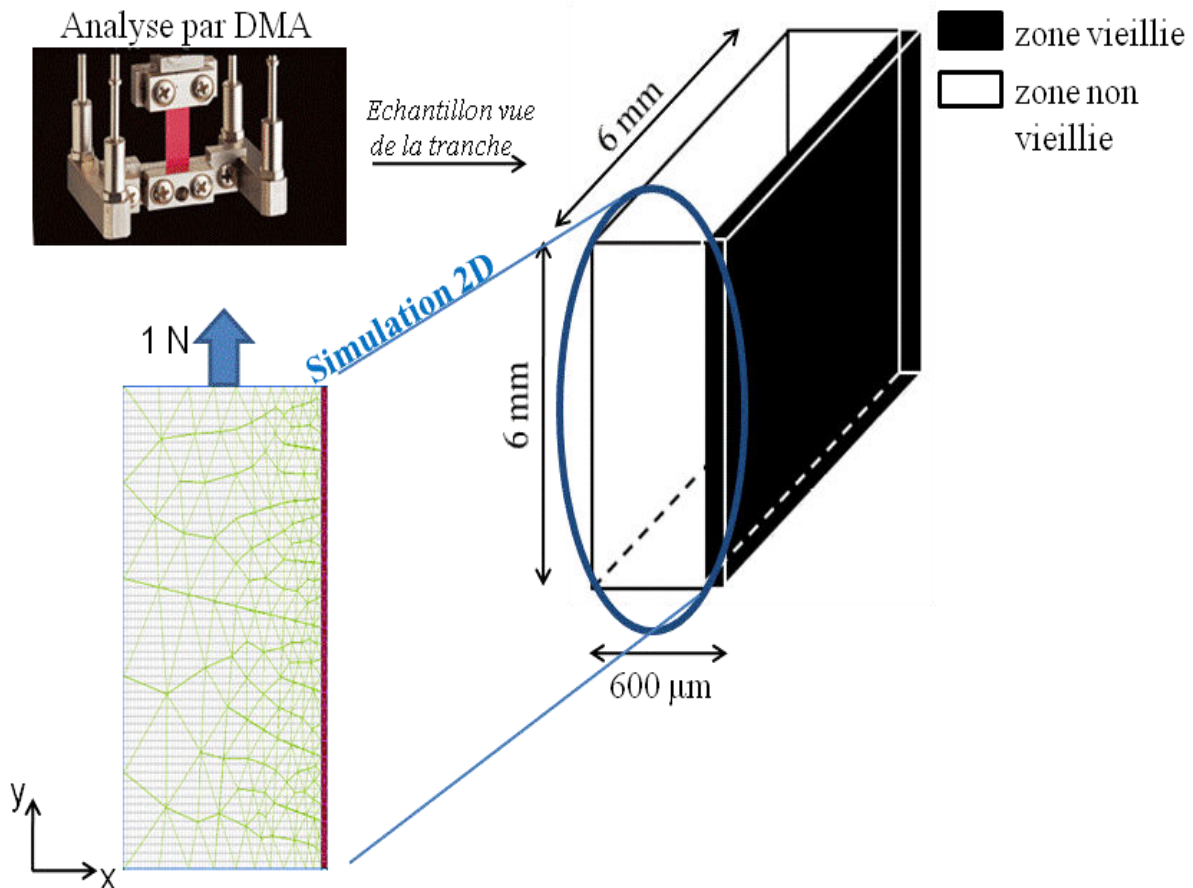
**Figure 20** : Evolution du maximum du pic  $E''/E'$  à différents temps d'irradiation (15, 125, 250 h.) pour les quatre échantillons vulcanisés

De plus, la comparaison de la variation du maximum du pic  $E''/E'$  mesurée par DMA avec celle du module DMT mesurée par AFM permet d'établir une corrélation entre ces deux mesures. En effet, en présence du  $TiO_2$ , l'augmentation du module élastique obtenu par AFM après 250 heures d'irradiation est de 450 %, soit une augmentation quasi-proche de celle observée dans le SBR23-V. De même, le maximum du pic  $E''/E'$  des deux composites vieillis est quasiment le même. Celle-ci est d'environ 0,5. En d'autres termes, la densité de réticulation ainsi que la quantité en produits d'oxydations générées au cours de l'irradiation, à l'origine de l'augmentation de la rigidité dans le SBR23-V et SBR23-V/ $TiO_2$ , sont quasi-identiques et

conditionnent les chutes de l'amortissement viscoélastique observées **figure 20**. De la même façon, l'ajout du DAP au SBR23-V semble ralentir la diminution de mobilité des chaînes macromoléculaires de la matrice conditionnée par la couche oxydée, en affichant un maximum du pic  $E''/E'$  plus élevée ( $\sim 0.8$  après 250 heures d'irradiation) et un gain de rigidité inférieur (140 % après 250 heures d'irradiation) par rapport au SBR23-V. Cette concordance confirme l'effet photo-protecteur du DAP vis-à-vis du vieillissement photo-oxydatif. Par ailleurs, n'ayant aucune information concernant les profils d'oxydation de SBR23-V/TiO<sub>2</sub>/DAP, nous pouvons seulement nous baser sur les commentaires précédents. Ainsi, il semblerait d'après nos observations que la chute du maximum du pic  $E''/E'$  de SBR23-V/TiO<sub>2</sub>/DAP soit conditionnée par une couche oxydée de plus faible épaisseur ou ayant une densité de nœuds de réticulation plus faible que celle des matériaux contenant seulement le DAP.

Par ailleurs, la position du pic de Tg prise au maximum de la courbe représentative de  $E''$  a augmenté de 10°C au cours du vieillissement pour SBR23-V et SBR23-V/TiO<sub>2</sub>, et de 3°C dans le cas des composites contenant le DAP. Ceci confirme l'influence de la couche oxydée sur les propriétés macroscopiques globales du matériau.

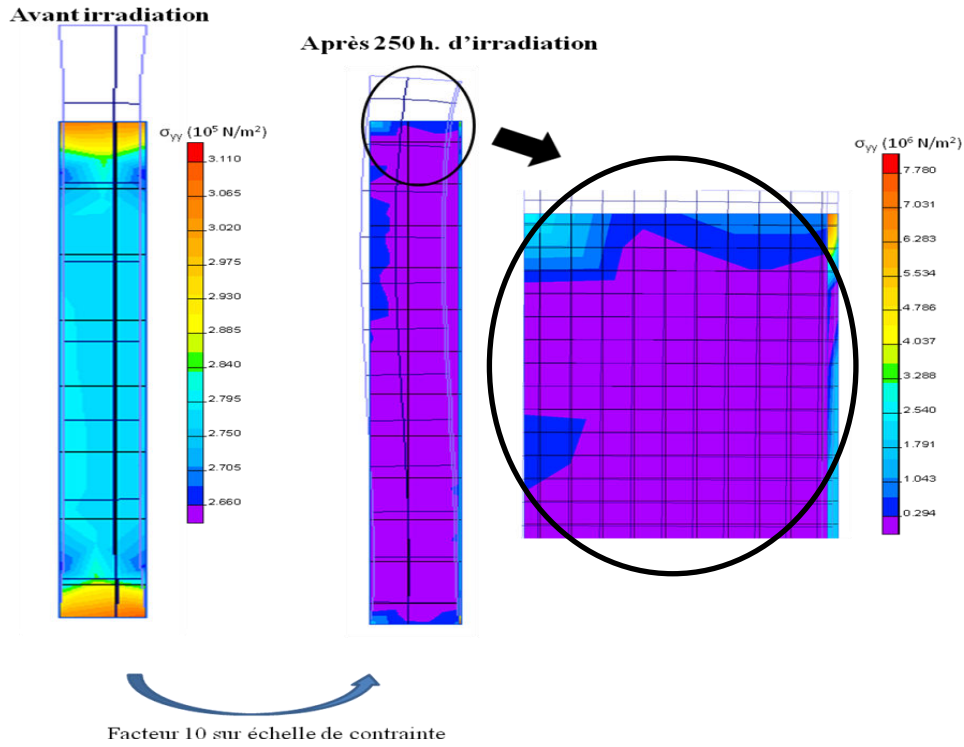
Afin de confirmer l'impact de la couche oxydée sur les propriétés mécaniques du matériau, nous avons entrepris de modéliser le comportement mécanique du SBR23-V à l'aide de la méthode des éléments finis *via* un logiciel gratuit de simulation Quickfield ([www.quickfield.com](http://www.quickfield.com)). Ce logiciel permet de simuler un test de traction dans le domaine élastique, nous permettant ainsi de simuler la réponse obtenue par DMA. L'échantillon est représenté **figure 21** (lors de l'analyse par DMA). Afin de paramétrer la simulation nous avons considéré le matériau dans sa tranche permettant ainsi de faire apparaître les zones vieilles et non vieilles.



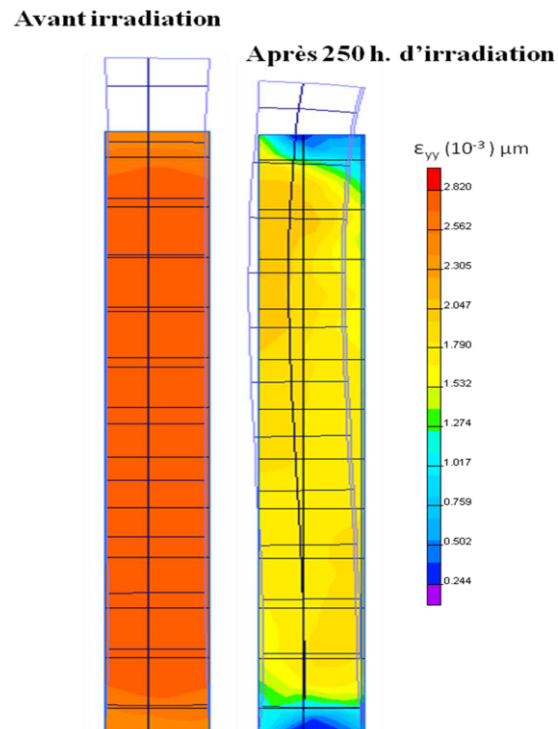
**Figure 21** : Représentation du maillage employé pour modéliser l'influence de la couche oxydée à partir de l'éprouvette de DMA

Le maillage 2D employé est représenté sur la **figure 21**. Il contient 165 nœuds dans la zone non vieillie et 64 nœuds pour la zone vieillie. Les modules élastiques utilisés ont été fixés à 100 MPa pour la zone non vieillie et 600 MPa pour la zone vieillie, avec un coefficient de poisson de 0,49 pour les deux zones. Une force de 1 N est appliquée sur la surface supérieure afin de simuler un test de traction uniaxiale à température ambiante. Le côté inférieur parallèle à l'axe des abscisses (où  $y=0$ ) a été fixé à déformation nulle lors de la contrainte. Il représente ainsi le mors inférieur de la DMA qui est immobile.

a)



b)



**Figure 22** : Champ de contrainte a) et de déformation b) sous traction uniaxiale purement élastique pour SBR23-V avant et après 250 h. d'irradiation en présence d'une couche oxydée

La **figure 22** est une représentation du champ de contrainte et de déformation du matériau après sollicitation élastique. Nous pouvons constater (**figure 22**) qu'en l'absence de couche dégradée, la contrainte et la déformation de l'échantillon sont homogènes latéralement et qu'un gradient du champ de déplacement a lieu longitudinalement. Cependant, en présence d'une couche oxydée soit après 250 h. d'irradiation, les champs de déformation et de contrainte sont influencés. Nous pouvons noter un facteur 10 sur l'échelle des contraintes entre non vieilli et vieilli. Cette contrainte est localisée sur la couche oxydée car elle possède des propriétés différentes par rapport à la partie non vieilli (cf. résultats précédents par AFM). En effet, nous avons constaté précédemment que cette couche oxydée se caractérise par une rigidité et un durcissement plus important que la partie non vieilli. De plus, la présence de cette couche influence la totalité du champ de déformation du matériau (**figure 22b**). Le matériau vieilli possède une déformation plus faible que celle du matériau non vieilli. Une fois de plus les propriétés intrinsèques de la couche oxydée sont impliquées.

Ainsi, à travers cet essai de modélisation par la méthode des éléments finis nous pouvons conclure qu'une couche oxydée de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  sur les 600  $\mu\text{m}$  que représente le matériau conditionne les propriétés mécaniques globales du matériau, ce qui renforce notre hypothèse quant à l'influence de cette couche sur les réponses viscoélastiques obtenues par DMA.

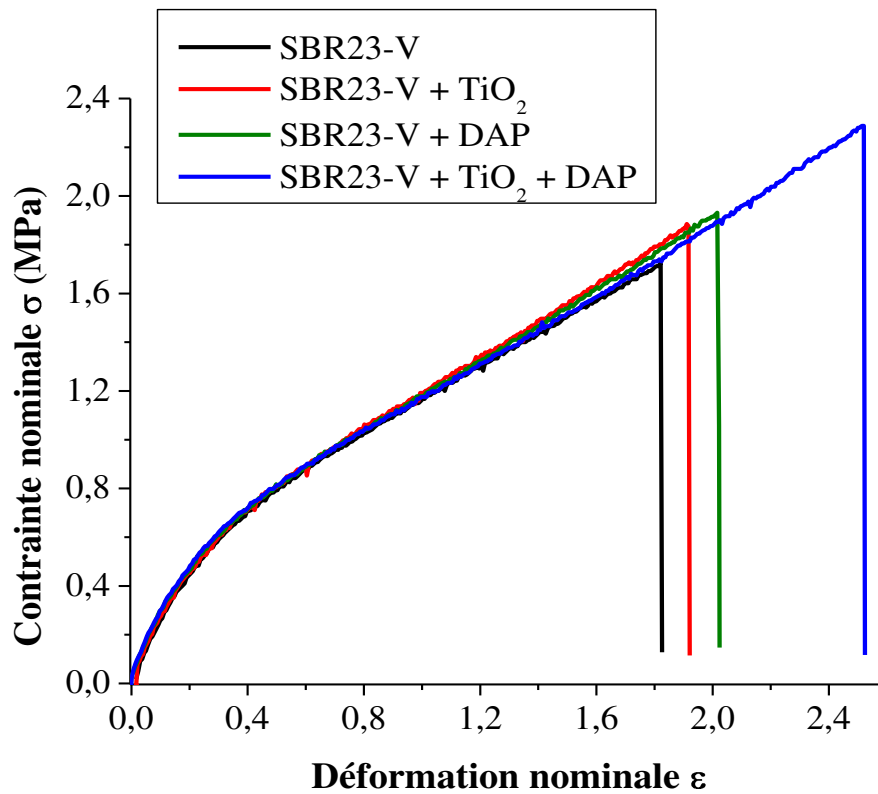
Cette étude pilote de simulation du comportement mécanique du SBR23-V en l'absence et en présence de la couche oxydée permet de conforter qualitativement nos résultats obtenus par DMA et de pouvoir ainsi les valider.

### 3.2) Grande déformation

Après avoir étudié la réponse mécanique des matériaux soumis à des sollicitations de faibles états de déformation, nous avons évalué leur comportement mécanique pour de plus grands états de déformation et ce, jusqu'à la rupture du matériau.

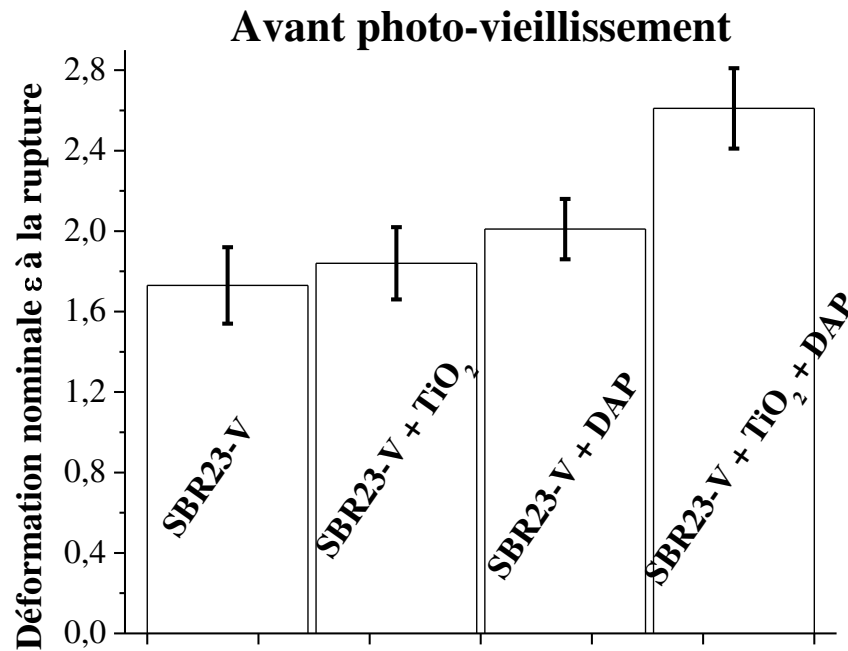
La **figure 23** représente les courbes contrainte nominale-déformation nominale avant irradiation des quatre composites. De plus, la **figure 24** montre les déformations nominales à la rupture des

quatre composites avant irradiation. Il convient de noter que les composites SBR23-V/TiO<sub>2</sub> et SBR23-V/DAP présentent des déformations à rupture relativement proches de celle du SBR23-V, qui est de l'ordre de 180 % en tenant compte des essais de reproductibilité et des erreurs associées. Le matériau contenant les deux charges présente une déformation nominale supérieure à celles des trois précédents matériaux.



**Figure 23** : Courbes contrainte nominale-déformation nominale des quatre composites avant irradiation à une vitesse de déformation de 100 mm/min avant irradiation à température ambiante



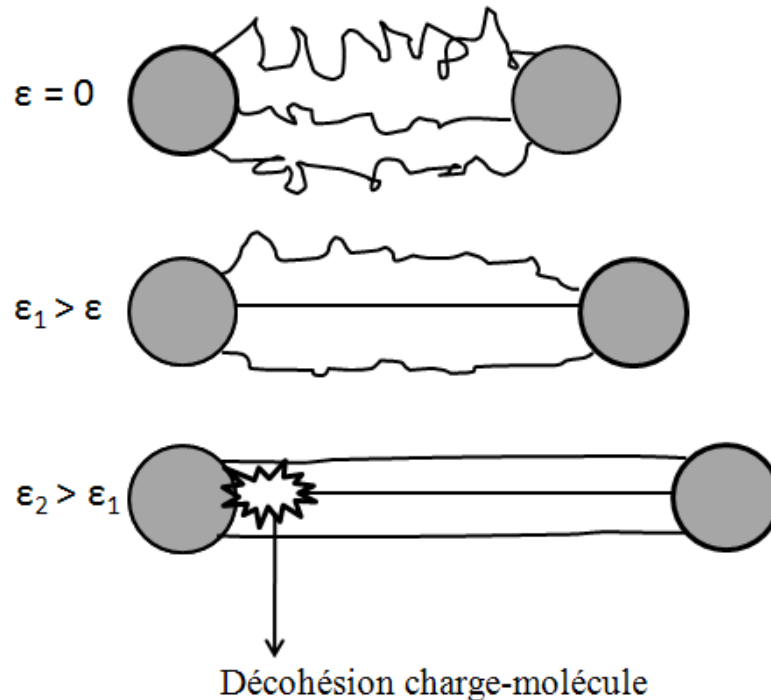


**Figure 24** : Déformation nominale à rupture des quatre composites avant irradiation

Lorsque des charges sont mélangées à un élastomère deux types de comportement mécanique existent :

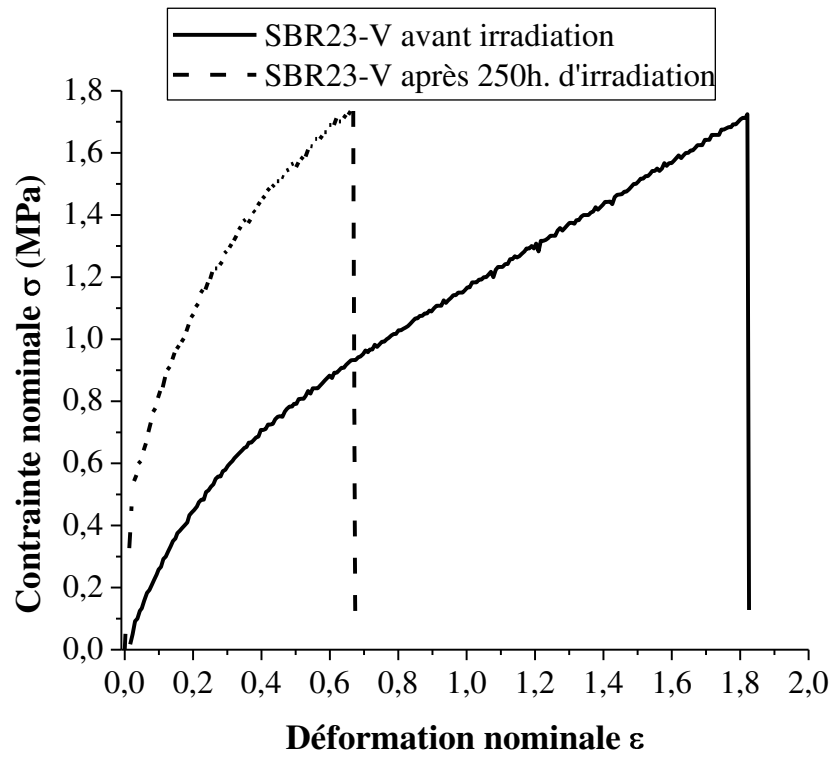
- un comportement de renforcement où les interactions fortes entre la charge et la matrice conduisent à une augmentation de la résistance à la traction et une diminution de l'allongement à la rupture, ceci étant lié entre autre aux surfaces spécifiques importantes de ces charges [Poh 2002],
- et un comportement non renforçant où les faibles interactions entre la charge et la matrice conduisent à un comportement opposé à celui précédemment décrit [Poh 2002]. Ces faibles interactions pourraient engendrer des décohésions charges-molécules lors de la déformation du matériau, comme représenté à la **figure 25**, contribuant ainsi à l'augmentation de la ductilité locale et de la déformation à la rupture [Ramier 2004].

Dans notre cas, les charges employées ne présentent aucun caractère de renfort avéré envers la matrice, ceci pourrait expliquer l'augmentation de l'allongement à la rupture observée.

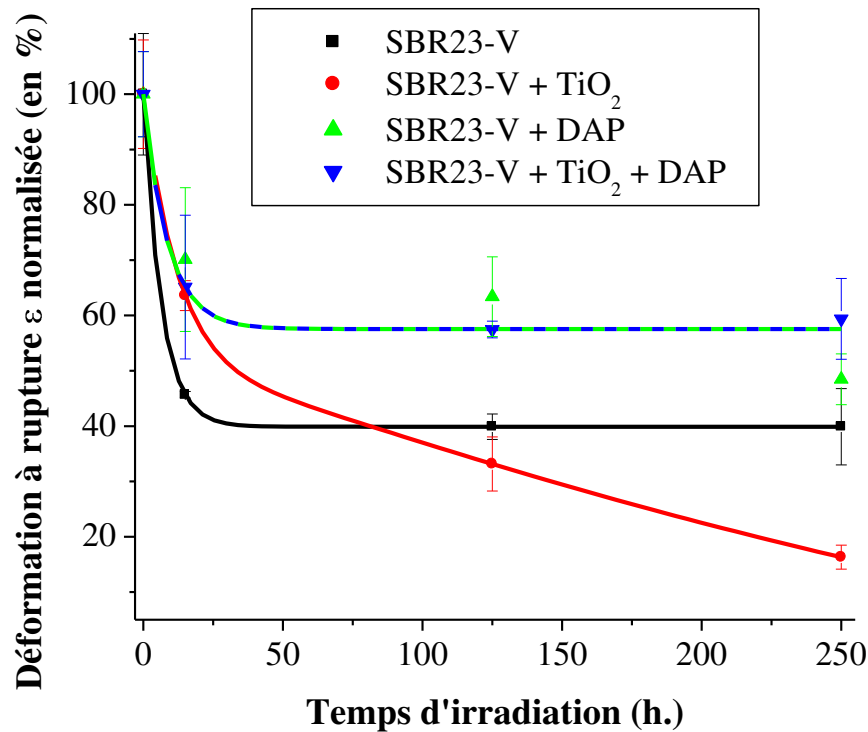


**Figure 25** : Schématisation de la décohésion charge-matrice au cours de l'allongement uniaxial

Nous avons par la suite suivi la déformation à rupture en fonction de la durée d'irradiation des quatre matériaux. La **figure 26** représente les courbes contrainte-déformation nominale avant et après 250 heures d'irradiation de SBR23-V. Par ailleurs, la déformation nominale avant photo-vieillessement n'étant pas équivalente pour chacun des matériaux, nous avons représenté les résultats en pourcentage en considérant chaque déformation initiale égale à 100% (**figure 27**), permettant ainsi de comparer les matériaux entre eux au cours de l'irradiation. Ces valeurs représentent ainsi des déformations normalisées dont la valeur initiale avant irradiation est de 100%.



**Figure 26** : Courbes contrainte nominale-déformation nominale de SBR23-V avant et après 250 h. d'irradiation



**Figure 27** : Evolution de la déformation à rupture normalisées en fonction du temps d'irradiation pour les quatre échantillons de SBR23 vulcanisés

Il convient d'ores et déjà de noter que l'allongement à la rupture des différents composites diminue au cours de l'irradiation mettant ainsi en évidence l'influence de la formation de la couche oxydée sur les mécanismes de déformation des matériaux.

En effet, durant les 15 premières heures d'irradiation, nous constatons une perte importante de l'allongement à la rupture des quatre matériaux par rapport à la valeur initiale (matériaux non vieillis). Cette perte est d'environ 55% dans le cas SBR23-V et de 30% dans le cas des matériaux contenant les charges DAP et/ou TiO<sub>2</sub>, après quoi la déformation reste invariante, excepté pour le cas du SBR23-V/TiO<sub>2</sub>. En présence de TiO<sub>2</sub>, une perte quasi-linéaire est observée à partir de 40 h. d'irradiation. Afin d'expliquer la variation de l'allongement à la rupture en fonction de la

composition du SBR23-V au cours de l'irradiation, nous avons confronté les résultats AFM à ceux des tests de traction (**tableau 3**).

En effet, les valeurs du module élastique DMT déterminées par AFM à l'extrême surface des matériaux vieillis pendant 250 heures présentées dans le **tableau 2** montrent que le composite SBR23-V/TiO<sub>2</sub> se distingue par le module le plus élevé dû à l'existence d'un réseau réticulé généré au cours de l'exposition aux rayonnements UV-visible et à la présence d'une charge de module très élevé engendrant une rigidité apparente accrue à l'extrême surface du matériau. La présence de cette couche oxydée rend le système beaucoup plus fragile et influence sa réponse mécanique globale.

Puis, avec une augmentation de module DMT le plus bas, soit une rigidité de la couche oxydée plus faible que celle en présence de TiO<sub>2</sub>, le SBR23-V/DAP vieilli 250 heures, présente l'allongement à la rupture le plus important. Il semble que la variation du module DMT mesurée par AFM et celui de l'allongement à la rupture mesuré par test de traction soient également corrélés. Le même comportement est observé pour SBR23-V/TiO<sub>2</sub>/DAP. Cependant, les valeurs du module n'ayant pas été possible à déterminer dû à la complexité du matériau, aucune conclusion ne pourra être dressée pour ce matériau quant à la corrélation module DMT/allongement.

Enfin, la chute de l'allongement à la rupture du SBR23-V vieilli s'inscrit entre celle du DAP et du TiO<sub>2</sub>. Il en est de même pour les valeurs de module DMT (**tableau 2, 3**). Ainsi, notre hypothèse portant sur les propriétés de la couche oxydée obtenues par AFM se trouvent être directement reliées à la diminution d'allongement lors des tests de traction et permet de confirmer l'impact de cette dernière sur le comportement macroscopique globale du matériau dans notre cas (**tableau 3**).

Il convient de préciser que ce lien entre les propriétés intrinsèques de la couche oxydée et la chute de l'allongement à rupture n'est pas en général aussi direct.

**Tableau 3** : Corrélation entre le module DMT et l'allongement à rupture après 250 h. d'irradiation des composites SBR23-V

	<b>SBR23-V</b>	<b>SBR23-V/TiO<sub>2</sub></b>	<b>SBR23-V/DAP</b>
Allongement à rupture normalisé à 250h. d'irradiation (%)	40	16	60
E <sub>DMT</sub> obtenu par AFM à l'extrême surface du matériau vieilli 250 h. (en MPa )	600	1100	300

Un point que nous n'avons pas abordé précédemment et qui mérite d'être discuté est le comportement mécanique du SBR23-V/TiO<sub>2</sub> pendant les 15 premières heures d'irradiation. Nous avons observé que l'influence de la couche oxydée sur les propriétés mécaniques à faible déformation des deux matériaux était similaire, sauf que la présence de cette charge au sein du réseau réticulé engendre une rigidité supérieure générant une chute plus importante de l'allongement. Or, pendant les 15 premières heures d'irradiation, la diminution de l'allongement à la rupture en présence de TiO<sub>2</sub> est plus faible que celle du SBR23-V. Nous pouvons imaginer que les propriétés intrinsèques de la couche oxydée ne soient pas autant marquées qu'à 250 h. d'irradiation. Nous pouvons ainsi envisager une compétition entre la formation du réseau réticulé conduisant à une diminution de l'allongement à rupture (1) et, les phénomènes de décohésions charges-molécules qui impliquent une augmentation de l'allongement à rupture (2). Ce qui conduirait aux faibles temps d'irradiation à quasiment compenser le mécanisme (1) par le mécanisme (2). Tandis qu'à des temps d'irradiation plus élevés le mécanisme (1) serait prépondérant sur le mécanisme (2).

En outre, des analyses complémentaires par AFM à différents temps de vieillissement nous permettraient d'obtenir une caractérisation de cette couche oxydée tout au long de l'irradiation. Et, ainsi pouvoir corréler plus finement chaque point intermédiaire mesuré, par une valeur de module DMT obtenue par microscopie AFM.

En conclusion, la couche oxydée formée lors de l'irradiation des différents composites se caractérise par une rigidité plus au moins grande en fonction de la nature des charges introduites. En fonction des propriétés intrinsèques de cette couche, il est ainsi possible d'expliquer la chute de l'allongement à rupture.

### Détermination du module élastique de la phase vieillie

Nous avons par la suite cherché à déterminer la valeur moyenne de cette couche oxydée à l'aide de la loi de Voigt. En supposant que le matériau vieilli dont le module  $E_G$  peut être obtenu par DMA ou par des tests de traction, soit constitué de deux phases : une non vieillie caractérisée par sa fraction volumique  $V_i$  et son module élastique  $E_i$  et une vieillie caractérisée par  $V_v$  et  $E_v$  (fraction volumique et module élastique de la phase vieillie respectivement), la loi de Voigt nous conduit à :

$$E_G = E_i V_i + E_v V_v \quad \text{avec } V_i + V_v = 1$$

Avec

$E_G$  : module globale du matériau vieilli (MPa)

$E_i$  : module de la partie non vieillie (MPa)

$V_i$  : fraction volumique de la partie non vieillie

$E_v$  : module de la partie vieillie (MPa)

$V_v$  : fraction volumique de la partie vieillie

Les valeurs de  $E_i$  et  $E_G$  sont obtenues soit par DMA à 0°C sur la courbe de  $E'$  correspondant au plateau caoutchoutique soit par la pente initiale des courbes contrainte –déformation. Le module  $E_i$  sera considéré identique à celui du module du matériau non vieilli. Il nous est ainsi possible de déterminer le module de la partie vieillie  $E_v$ .

**Tableau 4** : Module d'élasticité des trois matériaux d'intérêts avant et après 250h. d'irradiation obtenu par DMA et test de traction

Module d'élasticité (MPa)				
	Test de traction		DMA	
	Avant irradiation $E_i$	Après 250h. d'irradiation $E_G$	Avant irradiation $E_i$	Après 250h. d'irradiation $E_G$
SBR23-V	2,5±0,2	20,9±2,6	2,8±0,3	26,5±3,5
SBR-23/TiO <sub>2</sub>	3,1±0,3	23,3±1,9	3,1±0,3	18,2±4,2
SBR23-V/DAP	3±0,2	13,7±4,9	3,6±0,2	26,8±6,9

A l'aide du **tableau 4**, nous pouvons constater tout d'abord que les modules d'élasticité  $E_i$  (avant vieillissement) obtenus lors des test d'allongements (pris initialement) et les tests DMA pour les quatre matériaux non vieillis présentent des valeurs relativement proches et du même ordre de grandeur. Cependant, après 250 heures d'irradiation les valeurs obtenues diffèrent selon la technique employée. En effet, si nous tenons compte des résultats précédemment obtenus et notamment ceux obtenus par AFM (voir **tableau 2, 3**), d'un point de vu qualitatif il semblerait que les tests d'allongement présente le même classement. Par DMA, les valeurs des modules  $E_G$  mettent en évidence une chute de rigidité en présence de TiO<sub>2</sub>, ce résultat semble surprenant au vu des résultats précédemment décrits dans ce chapitre. De plus, les erreurs expérimentales par DMA à 250 heures d'irradiation sont plus importantes que celles obtenues par les tests de traction. En tenant compte de ces erreurs expérimentales, il semblerait que les modules  $E_G$  de ces trois échantillons soit du même ordre de grandeur.



Nous avons par la suite entrepris de déterminer les valeurs des modules  $E_v$  de la phase vieillie des trois matériaux à l'aide de la relation de Voigt en se basant sur les résultats obtenus lors des tests de traction jusqu'à rupture (**tableau 5**).

**Tableau 5** : Module élastique de la phase vieillie pour les trois matériaux d'intérêts

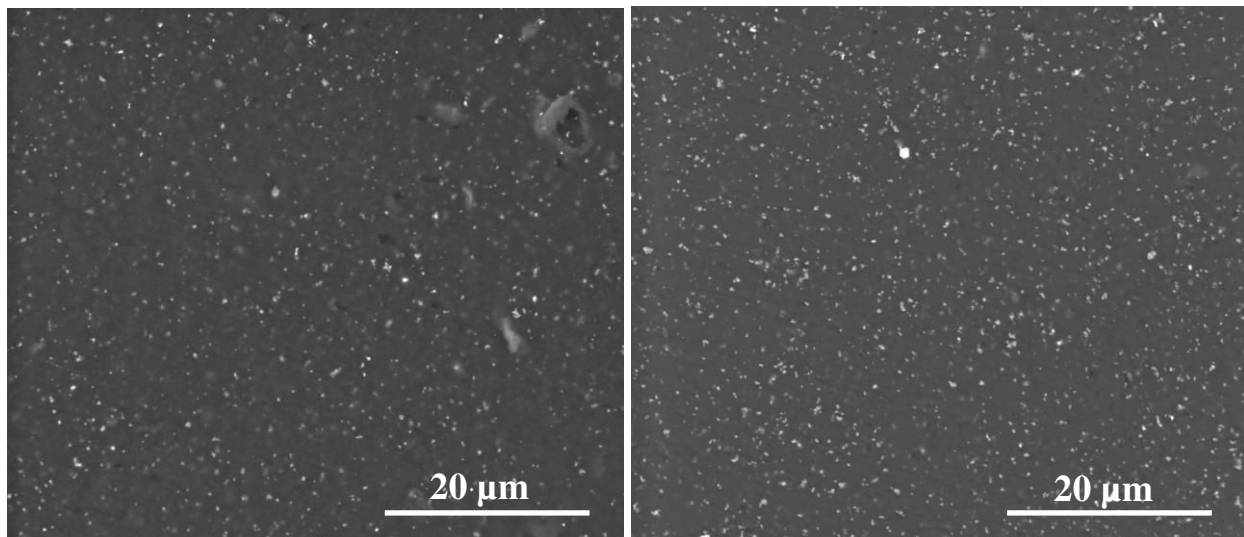
(en MPa)	<b>SBR23-V</b>	<b>SBR23-V/TiO<sub>2</sub></b>	<b>SBR23-V/DAP</b>
$E_v$ (par test traction)	560	600	430
$E_{DMT}$ (obtenu par AFM à l'extrême surface)	600	1100	300

Les valeurs des modules de la phase vieillie obtenues par la relation de Voigt suggèrent des valeurs relativement proche pour les composites avec et sans TiO<sub>2</sub>, 600 et 560 MPa respectivement. En présence de DAP le module est plus faible, 430 MPa. D'après nos conclusions précédemment discutées et notamment celles par AFM dont les valeurs sont représentées **tableau 5**, le classement des modules en fonction de la charge présente est similaire pour les modules  $E_v$  et  $E_{DMT}$ . Cependant, une attention particulière est à prendre concernant les valeurs de ces modules de la phase vieillie. En effet, la valeur du module  $E_v$  est une valeur moyenne de la couche oxydée, car ne l'oublions pas cette couche est hétérogène. Nous l'avons observé par profilage AFM (le module décroît de la surface vers le cœur du matériau (**figure 10,11**)). Tandis que la valeur obtenue par AFM est une valeur de module à l'extrême surface de la phase vieillie. Ainsi, il semble plus complexe de pouvoir comparer ces deux valeurs de module  $E_v$  et  $E_{DMT}$ . Nous sommes conscients que cette étude représente une approche légère de la loi de Voigt, ceci étant dit nous pouvons constater tout de même que les valeurs macroscopiques obtenues sont de même ordre de grandeur que les valeurs locales obtenues par AFM.

#### **4) Evolution des morphologies**

Nous avons étudié dans cette partie la microstructure de ces matériaux par microscopie électronique à balayage avant et après vieillissement. De plus, la morphologie après déformation en traction a été étudiée post mortem (après rupture) afin d'obtenir des informations complémentaires sur les changements ayant lieu à la surface du matériau au cours du photo-vieillissement.

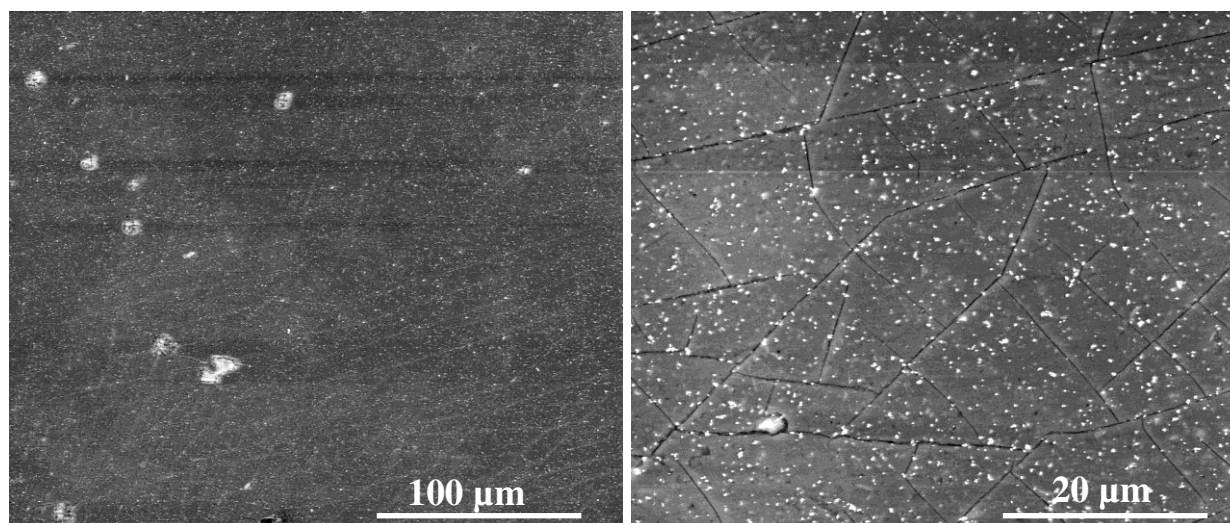
La **figure 28** représente les micrographies de la surface du SBR23-V/TiO<sub>2</sub> avant et après irradiation. La matrice est caractérisée par une couleur sombre alors que les charges telles que TiO<sub>2</sub> et ZnO (lié au processus de vulcanisation) apparaissent à travers des points blancs. Nous pouvons constater dans les deux cas une distribution homogène des charges avec un diamètre de l'ordre du micromètre. Les mêmes observations peuvent être dressées pour les autres composites.



**Figure 28** : Micrographies de la surface avant irradiation (à gauche) et après 250h. d'irradiation (à droite) de SBR23-V/TiO<sub>2</sub>

Concernant les échantillons non vieillis après rupture la morphologie de surface s'est révélée identique à celle présenté dans la **figure 28**. Cependant, dans le cas des échantillons vieillis après

allongement jusqu'à la rupture, les micrographies ont été obtenues à la surface du matériau côté vieilli et au plus près de la rupture.

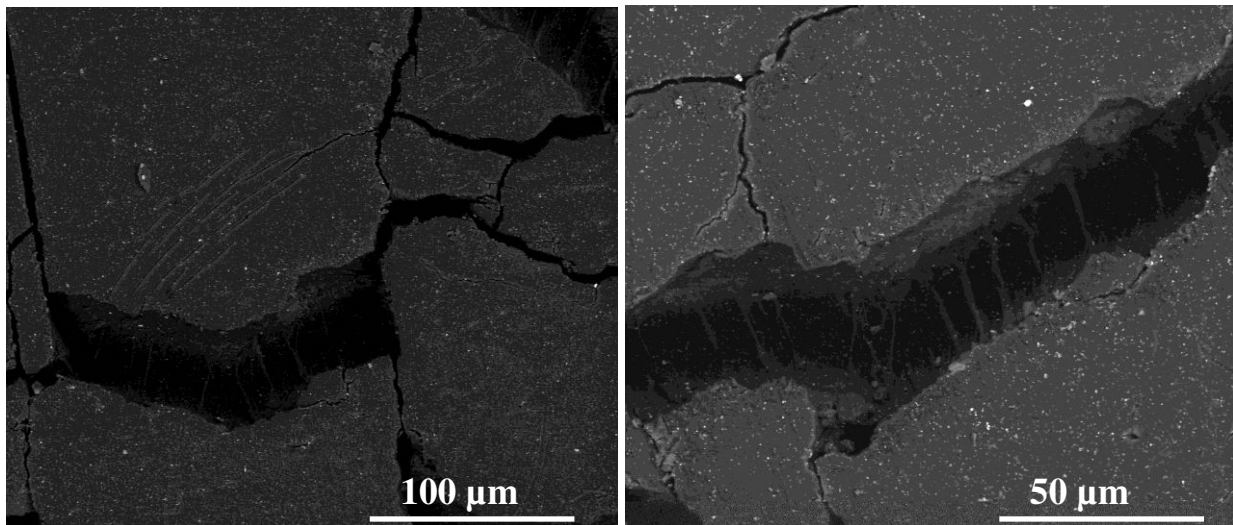


**Figure 29** : Micrographies de la surface vieillie 250 heures de SBR23-V/TiO<sub>2</sub> après rupture à deux grossissements

La **figure 29** met en évidence la formation de fissures à la surface de SBR23-V/TiO<sub>2</sub> après 250 h. d'irradiation et après rupture. Nous pouvons constater une propagation aléatoire de ces fissures ayant une épaisseur homogène de l'ordre du micromètre.

La surface vieillie présentant une rigidité supérieure et des propriétés viscoélastiques différentes de la matrice non vieillie se trouve être le lieu de formation de fissures. Lors de la traction uniaxiale, la contrainte se concentre sur cette zone et contribue à la formation de fissures qui se propagent et conditionne un allongement à la rupture plus faible que la matrice non vieillie (**figure 29**) [Tireau 2011, Tavares 2003, Guzzo 1992]. De plus, nous pouvons constater que la formation des fissures et leurs parcours sont indépendants de la présence des charges (**figure 30**). Or, par exemple lors de test de traction d'éprouvettes de caoutchouc, la présence de défauts existants au sein du matériau est souvent à l'origine de la rupture [Naït 1997, Bennani 2006]. Ces défauts jouent le rôle de concentrateurs de contraintes et constituent des sites privilégiés d'amorçage des fissures [Saintier 2001].

Dans notre cas, la différence entre l'échantillon vieilli et non vieilli est la présence d'une couche oxydée ayant des caractéristiques intrinsèques différentes de la matrice non vieillie. De plus, comme présenté précédemment cette couche conditionne la chute de l'allongement à la rupture au cours du photo-vieillessement. Bien que le mécanisme de rupture des caoutchoucs soit lié à des ruptures de chaînes ainsi qu'à des phénomènes de cavitation et de décohésion charge-matrice [Ramier 2004], nous pouvons d'ores et déjà supposer que celui concernant les matériaux vieillis n'est plus le même, et que celui-ci est gouverné par la présence de la couche oxydée.



**Figure 30** : Micrographies à deux grandissements de la surface vieillie 250 heures de SBR23-V/TiO<sub>2</sub> lors d'une déformation de 150%

En effet, Guzzo *et al.* [Guzzo 1992] ont mis en évidence l'apparition de micro-fissures à la surface de l'EPDM au cours du photo-vieillessement. En particulier, ces auteurs ont expliqué que les rayonnements UV engendraient à la surface du matériau une couche ayant un module plus élevé entraînant ainsi une plus faible mobilité des chaînes en raison de la formation d'un réseau réticulé. Ceci, induit la formation et la propagation de micro-fissures, et occasionnent une variation lors de leurs tests d'allongement à rupture. Dans notre cas, les mêmes conclusions peuvent être avancées. La couche oxydée de part ses caractéristiques intrinsèques différentes du cœur du matériau se trouve être le siège de concentration de contraintes lors des tests d'allongement. Ce phénomène se traduisant par l'apparition de fissures se propageant de manière

aléatoire dans la couche oxydée à la surface du matériau et conduisant à une perte des propriétés d'allongement au cours de l'irradiation.

### 5) Bilan

Les résultats obtenus dans les chapitres 3 et 4 nous permettent d'affirmer que d'un point de vu du mécanisme de photo-oxydation, l'action conjuguée des rayonnements UV-visibles et de l'oxygène engendrent les mêmes modifications structurales sur les matrices vulcanisées ou non vulcanisées, en l'occurrence la formation des mêmes photo-produits et la consommation des doubles liaisons, conséquence de la réticulation de la matrice polymère.

Par ailleurs, l'effet photo-protecteur des charges DAP s'est avéré identique envers les deux matériaux (vulcanisé ou non) contrairement aux charges  $\text{TiO}_2$ . En effet, ces dernières qui présentaient un effet photo-stabilisateur envers la matrice non vulcanisée n'affichent aucune photo-protection envers la matrice vulcanisée. Nous pensons que la présence de charges telles que ZnO ou la formation du réseau vulcanisé ont contribué à cet effet. En effet, la particule de ZnO peut également présenter des propriétés d'absorbeur des rayonnements UV-visibles [Zhao 2006]. En outre, d'après les travaux de Adam *et al.*, l'épaisseur de la couche oxydée pour les matériaux SBR non vulcanisés est de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$  [Adam 1989], nous avons observé des couches d'épaisseurs d'environ 20  $\mu\text{m}$  dans le cas des vulcanisés, mettant ainsi en évidence une photo-sensibilité à la photo-dégradation moins accrue dans les matériaux vulcanisés. En effet, la présence de charges nécessaires à la vulcanisation telles que le ZnO et la formation du réseau vulcanisé ont un impact considérable sur la diffusion de l'oxygène et sur la capacité de la lumière à pénétrer dans le réseau. De plus, des études entreprises par Degteva et Kuzminskii ont mis en évidence un effet protecteur de certains groupements contenant le soufre lors de thermo-oxydation du polyisoprène [Degteva 1956]. Ces derniers ont proposé que le soufre libéré lors de la rupture des ponts soufrés au cours du vieillissement pourrait agir en tant qu'anti-oxydant et ainsi protéger la matrice. Bateman *et al.* ont démontré que les chaînes alkyles contenant l'atome de soufre pourraient agir en tant que décomposeur des hydroperoxydes [Bateman 1956 a,b].

Enfin, Colin *et al.* ont conclu que l'oxydabilité des composés vulcanisés était complexe et dépendante de nombreux paramètres rendant difficile d'obtenir une synthèse cohérente.

La complexité de ces matériaux composites vulcanisés au cours du photo-vieillissement étant avérée, nous avons eu recours à différentes techniques d'analyses afin d'obtenir des informations complémentaires nous permettant de suivre les modifications à différentes échelles. A l'échelle moléculaire, par IR en mode ATR, les propriétés chimiques à l'extrême surface des matériaux ont été étudiées. A l'échelle microscopique, nous avons choisi deux techniques permettant d'obtenir davantage d'information sur le photo-vieillissement dans l'épaisseur du matériau par des études de profilages, car il a été démontré que le photo-vieillissement est régi par la diffusion en oxygène et la pénétration des rayonnements UV-visibles. La micro-IR et la microscopie AFM ont permis d'obtenir des informations complémentaires sur les propriétés chimiques et nano-mécaniques de la couche oxydée, respectivement. Par la suite, le suivi de l'évolution des propriétés d'usage du matériau a été réalisé, à savoir le suivi des propriétés mécaniques à faible et grande déformation. Bien souvent, les conséquences du vieillissement sur les propriétés mécaniques sont un point prépondérant des études présentées dans la littérature et permettent de rendre compte de l'effet de dégradation des matériaux. Les chutes de l'amortissement viscoélastique et de l'allongement à rupture observées au cours du photo-vieillissement ont été en partie expliquées et reliées aux propriétés intrinsèques de la couche oxydée. À ce titre, la complémentarité de chacune des ces techniques nous a permis d'établir une méthodologie d'étude nous permettant de caractériser et de suivre le comportement des matériaux vulcanisés et ce en présence de charges au cours du photo-vieillissement. Par ailleurs, au cours de l'étude présentée, nous avons insisté sur la complexité de pouvoir caractériser ces matériaux liée à la présence d'un grand nombre de charges. Limite que nous avons subi, par exemple, lors de l'étude des profilages pour les composites SBR23-V/DAP et SBR23-V/TiO<sub>2</sub>/DAP.

## **Conclusions**

Lors de cette étude, nous avons analysé les mécanismes du photo-vieillissement de caoutchouc du type SBR23 (contenant 23 % de styrène) vulcanisé en présence de charges inorganiques ou organiques telles que TiO<sub>2</sub> et DAP.

Nous avons combiné différentes techniques telles que la spectroscopie IR en mode ATR, des profilages AFM et IR ainsi que des tests mécaniques à faibles et grandes déformations. Cette association multi-techniques nous a permis d'obtenir diverses informations complémentaires, nous permettant de mettre en évidence un mécanisme de photo-oxydation similaire à celui de la matrice non-vulcanisée (cf. chapitre 3) et indépendant de la présence des charges d'intérêts.

Par ailleurs, le processus de photo-oxydation étant gouverné par la diffusion de l'oxygène et le pouvoir de pénétration des rayonnements UV-visibles dans le matériau, nous avons réalisé des tests de profilage afin de caractériser la couche oxydée formée au cours du photo-vieillissement. Une épaisseur dégradée de  $20 \pm 5 \mu\text{m}$  a été déterminée pour SBR23-V et SBR23-V/TiO<sub>2</sub>, tandis que SBR23-V/DAP a présenté une épaisseur de l'ordre de  $15 \pm 5 \mu\text{m}$  liée à ses propriétés photo-protectrice.

Les informations obtenues à l'aide des profilages par AFM nous ont permis d'établir un lien direct entre la chute des propriétés mécaniques et les propriétés intrinsèques de la couche oxydée de chacun des composites dont la nature est différente en fonction de la charge présente. Nous avons observé qu'un module DMT élevé de la couche oxydée conduit à une chute de l'allongement à rupture au cours de l'irradiation.

L'apport le plus significatif de ce travail réside dans l'association de ces différentes techniques complémentaires permettant de suivre et de caractériser de l'échelle moléculaire, puis microscopique à macroscopique les modifications s'opérant lors du photo-vieillissement de matériaux composites vulcanisés, nous permettant ainsi de mettre en évidence les relations existantes entre la structure chimique et les propriétés mécaniques au cours du photo-vieillissement et ceci en fonction de la charge présente.

Comme perspectives à ce travail, il serait envisageable de corréler les propriétés d'allongement à la rupture avec les modules élastiques DMT de la couche oxydée au cours des différents temps de vieillissement afin de clairement mettre en évidence l'influence de la couche oxydée sur la réponse mécanique globale du matériau à des temps intermédiaires.





CONCLUSION  
GÉNÉRALE ET  
PERSPECTIVES



Cette thèse s'est inscrite dans le cadre d'une collaboration entre deux laboratoires à savoir l'unité de Physique et plasticité du département SI2M (IJL de Nancy) et le laboratoire Advanced Materials and Structures (CRP Henri Tudor à Luxembourg). A travers cette démarche, deux objectifs ont été définis :

- D'une part, mettre en évidence des relations entre les modifications de la structure chimique et les propriétés mécaniques au cours du photo-vieillessement pour des matériaux vulcanisés, ainsi que l'influence de deux charges de nature différentes : une charge organique, un colorant orange de la famille des disazopyrazolones (DAP)) et une charge inorganique, le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sur la nature chimique de la couche oxydée et sur les propriétés mécaniques de cette dernière,
- D'autre part, établir les mécanismes et les cinétiques de photo-oxydation de matériaux vulcanisés et déterminer l'influence de la présence de charges telles que le DAP et le  $\text{TiO}_2$  sur ces mécanismes de photo-vieillessement.

Pour atteindre nos objectifs, nous avons associé différentes techniques de caractérisation afin d'obtenir des informations complémentaires à différentes échelles d'analyses. Cette association constitue l'originalité de ce travail, car elle regroupe une approche multi-techniques et multi-échelles.

Afin d'étudier ces caoutchoucs vulcanisés nous avons scindés nos travaux en deux volets. Tout d'abord le matériau vulcanisé a été simplifié dans le but de s'affranchir de l'étape de vulcanisation qui implique l'emploi de différents additifs. Ainsi, nous nous sommes focalisés sur la matrice et les charges d'intérêts uniquement. Cette première étude nous a servi de base à la compréhension des matériaux vulcanisés plus complexes et constitue le chapitre 3. Ce dernier nous a permis de mettre en évidence un mécanisme de photo-oxydation des matrices polybutadiène (PB) et styrène butadiène rubber (SBR) chargés ou non, similaires à celui proposé par Piton *et al.* Cependant, la présence des charges a conduit à un ralentissement de la vitesse d'accumulations des photo-produits. Le  $\text{TiO}_2$  rutile, de part ses propriétés d'absorbeur des rayonnements UV-visible inférieurs à 380 nm a contribué à la photo-protection des différentes

matrices. En présence du DAP, les cinétiques d'accumulation des photo-produits se sont avérées plus lentes que celles en présence de  $\text{TiO}_2$ , suggérant ainsi une plus grande capacité à protéger les matrices sur des temps d'irradiation relativement court. Nous avons proposé un mécanisme de photo-protection basée sur les propriétés anti-oxydantes et d'absorbeur de la lumière de ce dernier. Cette première étude nous a permis de dégager des mécanismes de comportement photo-chimique de composites PB et SBR, nous permettant de mieux appréhender l'étude des composites vulcanisés.

Le deuxième volet (chapitre 4) s'est attaché à analyser les conséquences du photo-vieillissement de caoutchoucs vulcanisés en présence des charges. Nous avons mis en évidence un mécanisme de photo-oxydation similaires à celui des matrices non vulcanisés et indépendant de la présence des charges d'intérêts.

Par ailleurs, des tests de profilage nous ont permis de déterminer les propriétés intrinsèques des couches oxydées formées au cours du photo-vieillissement. En fonction de la charge présente, les propriétés intrinsèques de la couche oxydée se sont avérées différentes, avec une épaisseur de l'ordre de  $20 \pm 5 \mu\text{m}$  pour les composites avec et sans  $\text{TiO}_2$  et  $15 \pm 5 \mu\text{m}$  pour le composite en présence de colorant, et un module élastique à la surface des matériaux de l'ordre de 1100, 600 et 300 MPa pour les composites en présence de  $\text{TiO}_2$ , sans charges et en présence du colorant respectivement. Nous avons par la suite confronté ces résultats avec la chute des propriétés mécaniques observées au cours du photo-vieillissement. Nous avons ainsi mis en évidence un lien direct entre la variation de la structure chimique de la couche oxydée et la chute des propriétés mécaniques en fonction de la charge présente. Afin de compléter cette étude, des analyses complémentaires par AFM à différents temps de vieillissement nous permettraient d'obtenir une caractérisation de cette couche oxydée tout au long de l'irradiation. Et ainsi pouvoir corrélérer plus finement chaque point intermédiaire mesuré, par une valeur de module DMT obtenue par microscopie AFM.

Pour conclure, cette thèse nous a permis d'établir une méthodologie nous permettant de suivre les modifications engendrées lors de la photo-oxydation des caoutchoucs vulcanisés, d'un point de vue chimique et mécanique à différentes échelles d'analyses. Et, ainsi pouvoir relier les modifications chimiques à la surface du matériau avec la chute des propriétés mécaniques de ce dernier. De plus, l'utilité d'associer différentes techniques s'est illustrée et s'est avérée

nécessaire au vu des difficultés d'analyses et d'interprétations liées à la complexité de ces composites.



# BIBLIOGRAPHIE





- [Adam 1989] : Adam *et al.*, Photo-oxidation of elastomeric materials. Part 1-Photo-oxidation of polybutadienes, *Polymer Degradation and Stability*, 24 (1989) 185.
- [Adam 1989a] : Adam *et al.*, Photo-oxidation of elastomeric materials: Part II—Photo-oxidation of styrene-butadiene copolymer, *Polymer Degradation and Stability*, 26 (1989) 269.
- [Ahlblad 1998] : Ahlblad *et al.*, Thermal oxidation of hydroxyl-terminated polybutadiene rubber II. Oxidation depth profiles studied by imaging chemiluminescence, *Polymer Degradation and Stability*, 65 (1999) 185.
- [Allen 1980] : Allen *et al.*, livre : *Photochemistry of dyed and pigmented polymers*, Elsevier.
- [Allen 1983] : Allen *et al.*, livre: *Degradation and stabilization of polyolefins*, Elsevier.
- [Allen 1993] : Allen *et al.*, Photofading and light stability of dyed and pigmented polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 44 (1994) 357.
- [Allen 1997] : Allen *et al.*, Ageing and stabilisation of filled polymers: an overview, *Polymer Degradation and Stability*, 61 (1998) 183.
- [Allen 2008] : Allen *et al.*, Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 1632.
- [AM 3150–3153] : J. Verdu, livre : *Les techniques de l'Ingénieur, traités AM 3150 à 3153*, 2005.
- [Arrighi 2003] : Arrighi *et al.*, The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber containing silica nanofiller, *Polymer*, 44 (2003) 6259.
- [Atlas] : <http://atlas-mts.com>
- [Azoug 2010] : A. Azoug, thèse « *Micromécanismes et comportement macroscopique d'un élastomère fortement chargé* », Ecole Polytechnique ParisTech, 2010.
- [Baba 1999] : Baba *et al.*, Crosslinking on ageing of elastomers: I. Photoageing of EPDM monitored by gel, swelling and DSC measurements, *Polymer Degradation and Stability*, 63 (1999) 121.

- [Bateman 1956 a] : Bateman *et al.*, Rubber Chemistry and Technology, 29 (1956) 1996.
- [Bateman 1956 b] : Bateman *et al.*, Oxidation of organic sulphides. Part VII. The mechanism of autoxidation of but-2-enyl methyl sulphide, methyl 1-methylbut-2-enyl sulphide, and *n*-butyl methyl sulphide, Rubber Chemistry and Technology, 29 (1956) 3056.
- [Bauer 1999] : Bauer *et al.*, Investigation of the interaction between a sulfonated azo dye (AO7) and a TiO<sub>2</sub> surface, Chemical Physics Letters, 307 (1999) 397.
- [Beavan 1973] : Beavan *et al.*, Phosphorescence of carbonyl compounds produced by thermal and photo-oxidation of polybutadiene, European Polymer Journal, 10 (1974) 925.
- [Bennani 2006] : A. Bennani, thèse « *Elaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice* », Ecole des Mines de Paris, 2006.
- [Bjork 1985] : Bjork *et al.*, Influence of the formation of an oxidized layer on the dynamic-mechanical properties of natural rubber, Polymer Testing, 5 (1985) 245.
- [Bottino 2004] : Bottino *et al.*, A study on chemical modifications, mechanical properties and surface photo-oxidation of films of polystyrene (PS) stabilised by hindered amines (HAS), Polymer testing, 23 (2004) 405.
- [Bousquet 1987] : Bousquet *et al.*, Photo-oxidation of elastomers. A fundamental approach based on the study of a series of photo-sensitive elastomeric systems: A review, Polymer Degradation and Stability, 18 (1987) 163.
- [Braun 1987] : Braun *et al.*, Titanium dioxide's contribution to the durability of paint films, Progress in Organic Coatings, 15 (1987) 249.
- [Brown 2001] : Brown *et al.*, Microhardness profiles on aged rubber compounds, Polymer Testing 20 (2001) 295.
- [Bussière 2005] : Bussiere *et al.*, Characterization of photodegradation of polybutadiene and polyisoprene: chronology of crosslinking and chain-scission, Polymer Degradation and Stability, 88 (2005) 182.

[Cambon 2001]: S. Cambon, thèse : *Etude des mécanismes de dégradation radiochimique d'un élastomère de type EPDM*, Université Blaise Pascal, 2001.

[Celina 1998]: Celina *et al.*, Oxidation profiles of thermally aged nitrile rubber, *Polymer Degradation and Stability*, 60 (1998) 493.

[Celina 2000] : Celina *et al.*, Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene, *Polymer Degradation and Stability*, 68 (2000) 171.

[Celina 2002] : Celina *et al.*, Attenuated total reflectance infrared microspectroscopy of aged carbon-filled rubbers, *Polymer Degradation and Stability*, 77 (2002) 417.

[Chailan 1995] : Chailan *et al.*, Viscoelastic and dielectric study of thermally aged ethylene—propylene diene monomer (EPDM) compounds, *Polymer Degradation and Stability*, 47 (1995) 397.

[Chambon 2008] : Chambon *et al.*, Durability of MDMO-PPV and MDMO-PPV: PCBM blends under illumination in the absence of oxygen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 (2008) 785.

[Chen 2007] : Chen *et al.*, Roles of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles in photooxidation of polyurethane, *Polymer Testing*, 26 (2007) 202.

[Christie 2009] : Christie *et al.*, Potential alternatives for 3,3'-dichlorobenzidine as tetrazo components for diarylide yellow and orange pigments, Part 1: p-Phenylenediamine and its derivatives, *Dyes and Piments*, 80 (2009) 245.

[Colin 2007] : Colin *et al.*, Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 2: Effect of sulfur vulcanization on mass changes and thickness distribution of oxidation products during thermal oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007) 898.

[Commereuc 2002] : Commereuc *et al.*, New insights into crosslinking of elastomers through photo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, 78 (2002) 561.

[Coquillat 2007] : M. Guyader Coquillat, thèse : Vieillissement des propergols à matrice polybutadiène, modélisation cinétique de l'oxydation, Ecoles Nationale Supérieures d'Arts et Métiers de Paris, 2007.

[Coran 2002] : Coran *et al.*, Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements, Journal of Applied Polymer Science, 87 (2003) 24.

[Cullis 1977] : Cullis *et al.*, The thermal degradation and oxidation of polybutadiene, European Polymer Journal, 14 (1978) 571.

[Degteva 1956] : Degteva *et al.*, Oxidative Degradation of Swollen Vulcanizates, Rubber Chemistry and Technology, 29 (1956) 1276.

[Delor 1998] : Delor *et al.*, Oxidation of rubbers analysed by HATR/IR spectroscopy, Polymer Degradation and Stability, 62 (1998) 395.

[Delor 2000] : Delor *et al.*, Photo-, thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents, Polymer Degradation and Stability, 67 (2000) 469.

[Delor-jestin 1999] : Delor Jestin *et al.*, Thermal ageing of acrylonitrile-butadiene copolymer, Polymer Degradation and Stability, 70 (2000) 1.

[DePaoli 1983] : DePaoli *et al.*, The chemical effects of photo-oxidation on butadiene rubber, European Polymer Journal, 19 (1983) 761.

[Do 2002] : Do *et al.*, Attenuated total reflectance infrared microspectroscopy of aged carbon-filled rubbers, Polymer Degradation and Stability, 77 (2002) 417.

[Efremkin 1984] : Efremkin *et al.*, Light protective action of azo compounds in polydienes, Polymer Photochemistry, 4 (1984) 179.

[Feldman 2002] : Feldman *et al.*, Polymer Weathering: Photo-Oxidation, Journal of Polymers and the Environment, 10 (2002) 163.

[G'Sell 1997] : C. G'Sell, livre : *Génie Mécanique des Caoutchoucs*, 1997.

[Galindo 2001] : Galindo *et al.*, Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO<sub>2</sub>: kinetic and mechanistic investigations, *Chemosphere*, 45 (2001) 997.

[Garcia 2002] : Garcia *et al.*, Dynamic atomic force microscopy methods, *Surface Science Reports*, 47 (2002) 197.

[Gardette 1997] : J. Gardette, Caractérisation des polymères par spectrométrie optique, *Techniques de l'ingénieur, Traité « Analyses et Caractérisation »*, 1997, PE-3762.

[Gesenhues 2000] : Gesenhues *et al.*, Influence of titanium dioxide pigments on the photodegradation of poly(vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability*, 68 (2000) 185.

[Gijsman1999] : Gijsman *et al.*, Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate, *Polymer Degradation and Stability*, 65 (1999) 433.

[Gillen 1986] : Gillen *et al.*, Density profiling of polymers, *Polymer*, 27 (1986) 225.

[Gillen 1987] : Gillen *et al.*, Modulus profiling of polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 17 (1987) 31.

[Gillen 1989] : Gillen *et al.*, Polymer aging insights available from modulus profiling data, *Polymer Engineering and Science*, 29 (1989) 29.

[Gillen 2001] : Gillen *et al.*, modulus mapping of rubbers using micro- and nano- indentation techniques, *Rubber Chemistry and Technology*, 74 (2001) 428.

[Gonzalez 1996] : Gonzalez *et al.*, Crosslink reaction mechanisms of diene rubber with dicumyl peroxide, *Rubber Chemistry and Technology*, 69 (1996) 203.

[Guzzo 1992] : Guzzo *et al.*, The photo-oxidation of EPDM rubber: Part V—mechanical properties degradation of vulcanized filled samples, *Polymer Degradation and Stability*, 38 (1992) 41.

[Hoekstra 1995] : Hoekstra *et al.*, UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization, *Polymer Degradation and Stability*, 49 (1995) 251.

[Hu 2003] : Hu *et al.*, Photocatalytic degradation of triazine-containing azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Applied Catalysis B*, 42 (2003) 47.

[Hwang 2004] : Hwang *et al.*, Fundamental insights into the oxidation of lignocellulosics obtained from singlet oxygen photochemistry, *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168 (2004) 205.

[IFIPS 2005] : Institut de Formation d'Ingénieurs de Paris Sud, cours sur le renforcement des polymères par Stéphane Dupres, [http://stephanedupres.kilu.de/Cours\\_IFIPS\\_2005.pdf](http://stephanedupres.kilu.de/Cours_IFIPS_2005.pdf).

[Ivanov 1982] : Ivanov *et al.*, Structure of azo compounds and effectiveness of their light-screening effect in elastomers, *Russian Chemical Bulletin*, 31 (1982) 1782.

[Jubete 2007] : Jubete *et al.*, Degradation of carboxylated styrene butadiene rubber based water born paints. Part 1: Effect of talc filler and titania pigment on UV stability, *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007) 1611.

[Jubete 2007]: Jubete *et al.*, Degradation of carboxylated styrene butadiene rubber based water born paints: Part 2 – Models to predict UV stability and water absorption through central composite design, *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007) 2033.

[Kagiya 1976] : Kagiya *et al.*, Crosslinking and Oxidation of 1, 2-Polybutadiene by UV Irradiation, *Journal of Macromolecular Science*, 10 (1976) 795.

[Katon1996] : Katon *et al.*, Infrared microspectroscopy, A review of fundamentals and applications, *Micron*, 27 (1996) 303.

[Khoylou 2005] : Khoylou *et al.*, The Effect of Environmental Conditions on Electron Beam Cross-linked Agricultural Polyethylene Films, *Iranian Polymer Journal*, 14 (2005) 875.

[Klemchuk 1983] : Klemchuk *et al.*, Influence of pigments on the light stability of polymers: A critical review, *Polymer Photochemistry*, 3 (1983) 1.

[Kumar 2001] : Kumar *et al.*, Depth-profile of photo-oxidation of polyoctenamer, *Polymer Degradation and Stability*, 75 (2002) 509.

[Kumar 2004] : Kumar *et al.*, Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization, *Polymer Degradation and Stability*, 85 (2004) 751.

[Lacoste 1994] : Lacoste *et al.*, Ozonization, a minor route for elastomer weathering, *European Polymer Journal*, 30 (1994) 433.

[Li 2003] : Li *et al.*, FTIR imaging of oxidation of polyisoprene 2. The role of N-phenyl-N'-dimethyl-butyl-p-phenylenediamine antioxidant, *Polymer Degradation and Stability*, 81 (2003) 377.

[Li 2005] : Li *et al.*, A Review of Rubber Oxidation, *Rubber Chemistry and Technology*, 78 (2005) 355.

[Luengo 2006] : Luengo *et al.*, Photo-oxidative degradation mechanisms in styrene–ethylene–butadiene–styrene (SEBS) triblock copolymer, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 947.

[Mabrouka 2006] : B. Mabrouka, rapport : *Synthèse et caractérisation d'un absorbeur UV: le 2-hydroxy-4'-vinyl benzophénone*, Université de Batna, 2006.

[Mailhot 2004] : Mailhot *et al.*, Depth Profiling by AFM Nanoindentations and Micro-FTIR Spectroscopy for the Study of Polymer Ageing, *Macromolecular Rapid Comm*, 25 (2004) 436.

[Mallakpour 2004] : Mallakpour *et al.*, Synthesis and characterization of new self-colored thermally stable poly(amide-ether-urethane) based on an azo dye and different diisocyanates, *Dyes and Pigments*, 74 (2004) 713.

[Marchal 2006] : J. Marchal, thèse : *Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : Effet sur les chaînes amorphes*, Université Paris XI Orsay, 2006.

[Mc Neill 1985] : McNeill *et al.*, The structure and stability of oxidised polybutadiene, *Polymer Degradation and Stability*, 11 (1985) 123.



[Mercier 1993] : J.P. Mercier, livre : *Chimie des Polymères : Synthèses, réactions, dégradations*, 1993.

[Mertz 2011] : Mertz *et al.*, Effect of Coated Rutile TiO<sub>2</sub> and Disazopyrazolone Dye Additives on Unvulcanised, *Journal of Engineering Materials and Technology*, XX (2011) XX.

[Mills 1997] : Mills *et al.*, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1997) 1.

[Moser 1986] : Moser, thèse : *Dynamique des réactions de transfert d'électrons induites par la lumière à la surface de semi-conducteurs colloïdaux*, Ecole Polytechnique de Lausanne, 1986.

[Munteanu 2005]: Munteanu *et al.*, Thermal and thermo-oxidative behaviour of butadiene–styrene copolymers with different architectures, *Polymer Degradation and Stability*, 89 (2005) 501.

[Nagle 2007] : Nagle *et al.*, Infrared microspectroscopic study of the thermo-oxidative degradation of hydroxy-terminated polybutadiene/isophorone diisocyanate polyurethane rubber, *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007) 1446.

[Naït 1997] : Naït *et al.*, « Rupture et déchirement des élastomères », livre : *Génie mécanique des caoutchoucs* édité par G'Sell et Coupard.

[Nedjar 2010] : Nedjar *et al.*, *Annales de chimie*, 35 (2010) 81.

[Nowakowska 1984] : Nowakowska *et al.*, Photo-oxidation of styrene-butadiene copolymer: Importance of a copolymer-oxygen collision complex, *Polymer Photochemistry*, 6 (1985) 303.

[Osawa 1979] : Osawa *et al.*, Study of the degradation of polyurethanes. VI. The effect of various additives on the photodegradation of polyurethanes, *Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition*, 17 (1979) 409

[Perera 2000] : Perera *et al.*, Thermal degradation of PVC/NBR and PVC/ENR50 binary blends and PVC/ENR50/NBR ternary blends studied by DMA and solid state NMR, *Polymer Degradation and Stability*, 68 (2000) 393.

[PerkinElmer2005] : note technique publiée par Perkin Elmer: “FT-IR Spectroscopy, Attenuated Total Reflectance (ATR)”

[http://shop.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH\\_FTIRATR.pdf](http://shop.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf)

[Piton 1996] : Piton *et al.*, Photooxidation of polybutadiene at long wavelengths ( $\lambda > 300$  nm), *Polymer Degradation and Stability*, 53 (1996) 343.

[Planès 2008] : E. Planès, thèse « *Influences des charges sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM chargés lors de leur vieillissement par irradiation* », INSA Lyon, 2008.

[Poh 2002] : Poh *et al.*, Effect of filler loading on tensile and tear properties of SMR L/ENR 25 and SMR L/SBR blends cured via a semi-efficient vulcanization system, *Polymer Testing*, 21 (2002) 801.

[Projet 2006] : T. Chardin, V. Coissard, P.E. Gille, A. Mekki-Berrada, F. Weyer, Rapport : *Etudes de surfaces autonettoyantes par photocatalyse*, 2006.

[Rabek 1990] : Rabek *et al.*, livre : *Photostabilization of polymers*, Elsevier.

[Ramier 2004] : J. Ramier, thèse : *Comportement mécanique d'élastomères chargés*, INSA Lyon, 2004

[Ranby 1989] : Ranby *et al.*, Photodegradation and photo-oxidation of synthetic polymers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 15 (1989) 237.

[Rigbi 1980] : Rigbi *et al.*, Reinforcement of rubber by carbon black, *Advances in Polymer Science*, 36 (1980) 21.

[Roberts 1973] : Roberts *et al.*, *The physics of glassy polymers*, New York, Wiley, 1973, p.153

[Robertson 2008] : Robertson *et al.*, Influence of Particle Size and Polymer-Filler Coupling on Viscoelastic Glass Transition of Particle-Reinforced Polymers, *Macromolecules*, 41 (2008) 2727.

[Rodrigues 1984] : Rodrigues *et al.*, The chemical effects of photo-oxidation on isoprene rubber, *European Polymer Journal*, 21 (1985) 15.

[Rohaut] : J.L. Rohaut, rapport : *L'action des toxiques*

([www.ac-creteil.fr/biotechnologies/fichiers%20pdf/introduction.pdf](http://www.ac-creteil.fr/biotechnologies/fichiers%20pdf/introduction.pdf) ).

[Ruch 2008] : Ruch *et al.*, Surface characterization of photodegraded dyed styrene butadiene and natural rubbers, *Surface and Interface Analysis*, 40 (2008) 668.

[Sabaa 2005a] : Sabaa *et al.*, *N*-Phenyl-3-Substituted 5-Pyrazolone Derivatives as Organic Stabilizers for Rigid Poly(vinyl chloride) Against Photodegradation, *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (2006) 1543.

[Sabaa 2005b] : Sabaa *et al.*, Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). Part XII: *N*-phenyl-3-substituted-5-pyrazolone derivatives, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 911.

[Saintier 2001] : N. Saintier, thèse « *Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type NR chargé* ». Ecoles des Mines de Paris, 2001. p96.

[Santos 2005] : Santos *et al.*, Photo-degradation of synthetic and natural polyisoprenes at specific UV radiations, *Polymer Degradation and Stability*, 90 (2005) 34.

[Saron 2006] : Saron *et al.*, Influence of copper-phthalocyanine on the photodegradation of polycarbonate, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 3301.

[Schnabel 1999] : Schnabel *et al.*, Thermal degradation of polystyrene, poly(1,4-butadiene) and copolymers of styrene and 1,4-butadiene irradiated under air or argon with <sup>60</sup>Co- $\gamma$ -rays, *Polymer Degradation and Stability*, 63 (1999) 365.

[Schön 2011] : Schön *et al.*, Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM, *European Polymer Journal*, 47 (2011) 692.

[Singh 1999] : Singh *et al.*, Photodegradation and stabilization of styrene-butadiene-styrene rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 75 (2000) 1103.

[SNCP 2009] : Syndicat National du Caoutchouc et des Polymères, rapport : *La formulation des caoutchoucs*, 2009.

[Somers 2000] : Somers *et al.*, Quantifying rubber degradation using NMR, *Polymer Degradation and Stability*, 70 (2000) 31.

[Stevenson 2001] : Stevenson *et al.*, Influence of SiO<sub>2</sub> fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers, *Polymer*, 42 (2001) 9287.

[Tavares 2003] : Tavares *et al.*, The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 81 (2003) 367.

[Techniques Spectrométriques] : Spectrométrie Raman, Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.

[Thanki 2002] : Thanki *et al.*, Photostabilization of Nylon 66 in presence of acid blue dyes, *Polymer Degradation and Stability*, 75 (2002) 423.

[Thomas 2001] : Thomas *et al.*, The degradation of dyed cotton fabrics by the sensitised production of singlet oxygen via an aqueous soluble phthalocyanine dye, *Dyes and Pigments*, 53 (2002) 195.

[Tireau 2011] : J. Tireau, thèse « *Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans* », École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2011.

[Turton 2001] : Turton *et al.*, Effect of stabilizer and pigment on photo-degradation depth profiles in polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 74 (2001) 559.

[Wang 1996] : Wang *et al.*, Infrared studies of thermal oxidative degradation of polystyrene-block polybutadiene-block-polystyrene thermoplastic elastomers, *Polymer Degradation and Stability*, 52 (1996) 51.

[Woodward 2003] : Woodward *et al.*, Super-hydrophobic Surfaces Produced by Plasma Fluorination of Polybutadiene Films, *Langmuir*, 19 (2003) 3432.

[Zanjanichi 2011] : Zanjanichi *et al.*, Photo-oxidation of phenylazonaphthol dyes and their reactivity analysis in the gas phase and adsorbed on cellulose fibers states using DFT and TD-DFT, *Dyes and Pigments*, 89 (2011) 16.

[Zhao 2006] : Zhao *et al.*, A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites, *Polymer*, 47 (2006) 3207.

[Zweifel 2009] : Zweifel *et al.*, livre : *Plastics Additives Handbook*, 2009.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Roland SEGUELA, Directeur de Recherche, INSA de Lyon**

**Madame Florence DELOR-JESTIN, Maître de Conférences, Université Blaise Pascal de Clermont-ferrand**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur MERTZ Grégory**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Evolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques de composites à base  
caoutchoucs lors du photo-vieillissement. "**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Intitulé du doctorat : « **Sciences des Matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 26 octobre 2011

Le Président de l'I.N.P.L.,

**F. LAURENT** délégué  
Le Directeur Général des Services  
de l'INPL

**J.Y. RIVIERE**





# **Evolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques de composites à base caoutchoucs lors du photo-vieillissement**

## **Résumé :**

Les caoutchoucs, ou plus généralement, les polymères subissent de façon néfaste les agressions du milieu environnant au cours de leur utilisation. Deux facteurs sont connus comme étant parmi les plus importants impliqués lors du vieillissement : l'oxygène atmosphérique et les rayonnements UV-visibles solaire, conduisant au phénomène de photo-oxydation. Sachant que le vieillissement dans ce cas est régi par la pénétration de la lumière et la diffusion de l'oxygène, il y a au cours de l'irradiation formation d'une couche d'oxydation sur les premiers microns de la surface du matériau.

L'objectif majeur de cette thèse est de mettre en évidence un lien entre l'évolution de la structure chimique et la perte des propriétés mécaniques dans le cadre de matériaux vulcanisés au cours du photo-vieillissement, en présence de charges telles que le dioxyde de titane et un colorant organique, au moyen d'une approche multi-techniques et multi-échelles.

Afin d'y parvenir nous avons tout d'abord simplifié le matériau vulcanisé et nous nous sommes focalisés sur la matrice et les charges. Cette première étape nous a permis de déterminer l'influence des charges sur les mécanismes de photo-oxydation des caoutchoucs non vulcanisés, et nous a servi de base à la compréhension des matériaux vulcanisés plus complexes.

Dans la deuxième étude, la caractérisation physico-chimique de la couche dégradée formée au cours de l'irradiation des composites vulcanisés a été effectuée. Nous avons par la suite confronté ces résultats avec la chute des propriétés mécaniques observée au cours du vieillissement. Nous avons ainsi mis en évidence une corrélation directe entre la structure chimique liée aux propriétés de la couche oxydée et la chute des propriétés mécaniques.

**Mots clés :** caoutchouc, vulcanisation, TiO<sub>2</sub>, colorant organique, photo-oxydation, profilage, propriété mécanique, AFM



# Evolution of physico-chemical and mechanical properties of composites based rubber during photo-ageing

## **Abstract:**

Rubbers or mostly polymers are exposed to different attacks from the surroundings during their uses. Two factors are known to be among the most important involved during aging: atmospheric oxygen and UV-visible radiation from the sun, leading to the phenomenon of photo-oxidation. Photo-ageing is governed by the light penetration and diffusion of oxygen, which involve the formation of an oxidative layer on the first microns at the surface of the material.

The main objective of this thesis is to point out the relationship between the changes in the chemical structure due to the formation of the oxidative layer and the loss of mechanical properties during photo-ageing of vulcanised rubber in the presence of fillers such as titanium dioxide and organic dye by means of a multi-techniques and multi-scale approach.

To achieve this goal, we first simplified the vulcanized material and we focused only on the matrix and fillers. This first step allowed us to determine the influence of fillers on the mechanisms of photo-oxidation of unvulcanised rubber. This study helped to better understand more complex materials such as vulcanised rubbers.

In the second study, we focused on the physic-chemical characterization of the degraded layer formed during irradiation of vulcanised rubber. After that, we compared the results with the loss of the mechanical properties observed during aging. This study highlighted a link between the changes of the chemical structure related to the properties of the oxidized layer and the loss of the mechanical properties.

**Keywords:** rubber, vulcanisation, TiO<sub>2</sub>, organic dye, photo-oxidation, depth profiling, mechanical properties, AFM