

# Université de Lille

Ecole Doctorale de Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

## Thèse de Doctorat

En vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille

Filière doctorale : Molécules et Matière Condensée

Spécialité : Chimie

Laboratoire : Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman

présentée et soutenue publiquement par

**Camille ELIARD**

Le 11 Juillet 2018

## Etude spectroscopique de la réaction de vulcanisation et du vieillissement thermique de matériaux caoutchoutiques

### Membres du jury :

Sylvie CHOUA	MCF HDR	Rapporteur
Cédric LORTHIOIR	CR HDR	Rapporteur
Patrice WOISEL	Professeur	Examineur
Jacques DESBRIERES	Professeur	Examineur
Hervé VEZIN	Directeur de recherche	Directeur de thèse
Karima MEZIANE	MCF	Co-encadrante
Brice GABRIELLE	HUTCHINSON	Invité



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements à TOTAL et HUTCHINSON qui ont financé ces travaux. J'adresse une pensée reconnaissante à Isabelle **BETREMIEUX**, pour l'attention portée au déroulement de ma thèse.

Cette étude a été menée en collaboration avec le Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman (LASIR). Je remercie vivement **Hervé VEZIN**, mon directeur de thèse, pour avoir accepté que je sois l'étudiante en charge de ce sujet et pour m'avoir offert l'opportunité de faire partie de son équipe durant ces trois années. Je remercie aussi **Karima Meziane**, mon encadrante, pour son aide et son attention portée à mon travail. Ces travaux de thèse n'auraient pas vu le jour sans la confiance que m'a accordée **Emmanuel GOMEZ**, merci d'avoir initié ces recherches novatrices. Pour son dynamisme, sa sérénité et ses conseils avisés, je tiens à exprimer ma reconnaissance à **Brice GABRIELLE**. Je les remercie tous les quatre, pour le partage de leurs connaissances. J'ai beaucoup appris à leurs côtés, mais trois ans ne sont pas suffisants pour tout comprendre.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'ont fait **Sylvie CHOUA** et **Cédric LORTHIOIR** qui ont accepté la lourde tâche d'être rapporteurs de ce mémoire. Je tiens à remercier **Patrice WOISEL** et **Jacques DESBRIERES** d'avoir pris part au jury de cette thèse. Je leur témoigne toute ma reconnaissance pour le temps et l'énergie qu'ils y ont consacrés.

J'ai bien souvent sollicité **Brice BOUYSSIERE** et **François GUILLAUME** et je leur adresse ma plus vive reconnaissance. Mes passages au sein de leurs laboratoires furent un réel enrichissement d'un point de vue scientifique et humain. Je transmets mes sincères

remerciements à **Olivier DUMOULIN** pour les analyses par spectrométrie à plasma à couplage inductif et pour sa disponibilité.

Ces années passées m'ont donné l'opportunité de rencontrer et d'échanger avec de nombreuses personnes. Beaucoup d'entre eux m'ont volontiers accueilli, aidé, aiguillé et conseillé chaleureusement. Je pense en particulier à **Ludovic DUPONCHEL**, **Hania AHOUARI**, **Giuseppe SICOLI**, **Corinne BEAUDOIN**, **Olivier CASSE**, **Olivier CHEYROUSE**, **Etienne DELEBECQ**, **Marie-France FALZON**, **Carine ARNAUDGUILHEM** et **Carmen CIOTONEA** pour leurs conseils et leur sympathie.

D'un point de vue personnel, je remercie chaleureusement **Pierre** pour ses avis et conseils perspicaces. Je remercie mes amis qui m'ont apporté un soutien moral à l'aide de leur convivialité.

Je remercie mes parents sans qui, je ne serais jamais arrivée là où je suis. Pour m'avoir encouragé dans mes projets, m'apportant leur soutien sans faille.

**Marjorie**, ma confidente, avec qui j'ai partagé les bons moments comme les moins bons. Je lui exprime toute ma gratitude pour sa présence constante et bienveillante à mes côtés.

Enfin, la dernière personne et non des moindres ! Je ne remercierai jamais assez **Sylvain**, qui m'a aidé à surmonter tous les obstacles. Ce manuscrit aurait difficilement vu le jour sans lui. « 01101010 01100101 00100000 01110100 00100111 01100001 01101001 01101101 01100101 ».

Un chapitre de ma vie se termine et un autre commence...

# Abréviations

SBR : Polystyrène-butadiène

BR : Butadiène

IR : Polyisoprène de synthèse

EPM : Ethylène-propylène-monomère

EPDM : Ethylène-propylène-diène-monomère

MBT : 2-mercaptobenzothiazole

MBTS : 2,2'-dithiobisbenzothiazole

CV : Conventionnel

SEV : Semi-efficace

EV : Efficace

RMN : Résonance magnétique nucléaire

RPE : Résonance paramagnétique électronique

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

LC/MS : Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse

ICP : Plasma à couplage inductif

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

DART : Analyse directe en temps réel

NR : Caoutchouc Naturel

NR-C : Caoutchouc naturel avec noir de carbone

IR-C : Polyisoprène de synthèse avec noir de carbone

NR-Hex : Caoutchouc naturel avec hexanoate de zinc

ZnO : Oxyde de zinc

ESEEM : Electron spin echo envelope modulation

HYSCORE : Hyperfine sub-level correlation

OES : Optical emission spectrometry

AES : Atomic emission spectrometry

MS : Spectrométrie de masse

ATR : Réflectance totale atténuée

# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>III</b>
<b>Abréviation</b> .....	<b>V</b>
<b>Introduction Générale</b> .....	<b>5</b>
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique</b> .....	<b>9</b>
1. Elastomère .....	11
1.1. Introduction .....	12
1.1.1. L'histoire des élastomères .....	12
1.1.2. Consommation mondiale en élastomère .....	13
1.1.3. Le caoutchouc naturel.....	13
1.1.4. Le polyisoprène de synthèse.....	15
1.2. Comportement mécanique des polymères .....	16
1.3. Formulation des élastomères .....	17
1.4. Vulcanisation des élastomères .....	19
2. Mécanismes de vulcanisation .....	22
2.1. Vulcanisation au soufre seul.....	22
2.1.1. Mécanisme radicalaire.....	22
2.1.2. Mécanisme ionique.....	24
2.2. Vulcanisation accélérée au soufre.....	25
3. Caractérisation de vulcanisation.....	28
3.1. Caractérisation du réseau de vulcanisation.....	28
3.1.1. Mesures mécaniques .....	28
3.1.2. Gonflement .....	29
3.1.3. Attaques chimiques sélectives.....	30
3.1.4. Résonance Magnétique Nucléaire à bas champ.....	30
3.2. Caractérisation de la cinétique de vulcanisation.....	32
3.3. Caractérisation structurale du processus de vulcanisation.....	32
3.3.1. Spectroscopie infrarouge.....	33
3.3.2. Spectroscopie Raman.....	34
3.3.3. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone.....	35
3.3.4. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du Soufre.....	35

4. RPE des élastomères dans la littérature .....	36
5. Conclusion et objectif de la thèse.....	40
<b>Chapitre 2 : Matériaux d'étude et description des techniques d'analyse.....</b>	<b>41</b>
1. Les matériaux d'étude .....	43
2. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	46
2.1. La RPE en onde continue.....	46
2.1.1. Effet Zeeman.....	46
2.1.2. L'interaction hyperfine .....	47
2.1.3. L'interaction quadrupolaire .....	48
2.1.4. Le phénomène de relaxation .....	49
2.1.5. L'instrumentation .....	50
2.1.6. Présentation d'un spectre RPE .....	51
2.1.7. Paramètres utiles.....	53
2.2. L'imagerie RPE.....	57
2.2.1. L'imagerie spatiale .....	57
2.2.2. L'imagerie spectrale spatiale .....	59
2.3. La RPE en onde pulsée .....	59
2.3.1. L'écho de spin .....	60
2.3.2. L'ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation).....	60
2.3.3. L'ESEEM-4P et l'HYSCORE (HYperfine Sub-level CORrElation).....	62
2.4. Procédure expérimentale.....	64
2.4.1. La RPE en onde continue .....	64
2.4.2. L'imagerie RPE .....	65
2.4.3. La RPE en onde pulsée .....	65
3. La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP).....	66
3.1. Le principe .....	66
3.1.1. L'ICP AES.....	66
3.1.2. L'ICP MS .....	68
3.2. Procédure expérimentale.....	69
3.2.1. Préparation des échantillons .....	69
3.2.2. L'analyse.....	69
4. La spectrométrie de masse à temps de vol pour l'analyse directe en temps réel (DART) .....	70
4.1. Le principe .....	71
4.1.1. L'ionisation positive .....	72
4.1.2. L'ionisation négative .....	73



4.2. Procédure expérimentale.....	73
4.2.1. Préparation des échantillons .....	73
4.2.2. L'analyse.....	74
5. Les spectrométries Raman et infrarouge.....	75
5.1. Le Raman .....	75
5.1.1. L'interaction lumière-matière.....	75
5.1.2. La polarisabilité.....	76
5.1.3. L'instrumentation .....	78
5.2. L'infrarouge .....	79
5.3. Procédure expérimentale.....	81
5.3.1. Le Raman.....	81
5.3.2. L'infrarouge.....	81
<b>Chapitre 3 : Etude de la phase de mélangeage.....</b>	<b>83</b>
1. L'étude des différents additifs .....	85
1.1. Caractérisation par la spectroscopie RPE.....	85
1.1.1. Le N-Isopropyl-N'-phenyl-1,4-phenylenediamine (IPPD) .....	86
1.1.2. Le 2,2,4-Trimethyl-1,2-Dihydroquinoline polymère (TMQ).....	87
1.1.3. L'oxyde de Zinc (ZnO).....	89
1.1.4. L'huile.....	89
1.1.5. Les noirs de carbone .....	89
1.2. Caractérisation par la spectroscopie ICP AES et MS .....	90
1.3. Caractérisation par DART MS .....	92
1.3.1. Ionisation positive.....	92
1.3.2. Ionisation négative.....	94
1.4. Conclusion .....	95
2. L'étude des mélanges à différentes étapes de préparation du caoutchouc.....	97
2.1. Caractérisation par la spectroscopie RPE.....	97
2.1.1. Etude de l'hétérogénéité du matériau .....	97
2.1.2. Etude du mélange à base de caoutchouc naturel (NR) .....	100
2.1.3. Etude du mélange à base de polyisoprène de synthèse (IR).....	102
2.1.4. Conclusion.....	104
2.2. Caractérisation par DART MS.....	106
2.2.1. Optimisation de la température du gaz ionisant .....	106
2.2.2. Ionisation positive.....	107
2.2.3. Ionisation négative.....	109

2.3. Caractérisation par Raman et infrarouge.....	111
2.3.1. Le Raman.....	111
2.3.2. L'infrarouge.....	115
3. L'impact des charges.....	117
3.1. Caractérisation par la spectroscopie RPE.....	118
3.2. Caractérisation par ICP AES et MS.....	122
3.3. Caractérisation par DART MS.....	124
4. Conclusion.....	126
<b>Chapitre 4 : Caractérisation de la réaction de vulcanisation par spectroscopie RPE.....</b>	<b>129</b>
1. Etude ex-situ de la réaction de vulcanisation.....	131
1.1. Caoutchouc naturel (NR).....	132
1.2. Polyisoprène de synthèse (IR).....	135
2. Etude in situ de la réaction de vulcanisation.....	137
2.1. Caoutchouc naturel (NR).....	138
2.2. Polyisoprène de synthèse (IR).....	145
3. Conclusion.....	149
<b>Chapitre 5 : Perspectives sur le vieillissement accéléré des matériaux caoutchoutiques.....</b>	<b>151</b>
1. Etude in situ du vieillissement accéléré.....	153
1.1. Caoutchouc naturel (NR).....	154
1.1.1. Etude de la cinétique des espèces paramagnétiques.....	154
1.1.2. Etude de la distribution des espèces paramagnétiques.....	156
1.1.3. Etude de l'environnement des espèces paramagnétiques.....	158
1.2. Polyisoprène de synthèse (IR).....	159
1.2.1. Etude de la cinétique des espèces paramagnétiques.....	159
1.2.2. Etude de la distribution des espèces paramagnétiques.....	160
1.2.3. Etude de l'environnement des espèces paramagnétiques.....	161
2. Etude ex-situ du vieillissement accéléré.....	163
2.1. Vieillissement accéléré à 70°C.....	164
2.2. Vieillissement accéléré à 100°C.....	165
3. Conclusion.....	167
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>169</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>175</b>
<b>Annexe 1 : Etude de la réaction de vulcanisation par DART MS.....</b>	<b>183</b>
<b>Annexe 2 : Spectres ESEEM et HYSORE de caoutchouc naturel pour l'étude de l'impact des charges.....</b>	<b>197</b>

# Introduction générale

Le caoutchouc est un matériau d'usage courant ; que ce soit pour des pneumatiques, imperméables, courroies ou autre. Mais l'origine de ce mot est peu connue, il vient du Quechua, où « cao » signifie bois et « tchu » qui pleure. Certaines de ses propriétés et utilisations ont été découvertes en Amérique du Sud durant la période précolombienne. Les Espagnols tentèrent pendant de nombreuses années, de reproduire les articles résistants à l'eau (chaussures, vestes et capes) des populations qu'ils colonisèrent. Au 18<sup>ème</sup> siècle, les Européens ramenèrent ce matériau par bateaux, mais celui-ci durcissait à l'air et arrivait inutilisable.

Plusieurs découvertes déterminantes vont alors permettre son utilisation. La vulcanisation au soufre a été trouvée en 1839 par Charles Goodyear. Le soufre réagit chimiquement en formant des ponts entre les chaînes de caoutchouc. Le réseau tridimensionnel ainsi créé lui permet de conserver ses propriétés mécaniques à haute ou basse température. A la suite de cette découverte l'utilisation du caoutchouc naturel devient intéressante pour de multiples applications. De nombreuses recherches ont été mises en œuvre afin de diminuer la durée de la réticulation et d'améliorer la mise en forme des élastomères. Ces travaux ont mené à la découverte de nouvelles molécules, nommées système de réticulation. La vulcanisation au soufre est pratiquée quotidiennement par l'industrie du caoutchouc sans être concrètement caractérisée et comprise. Elle induit une succession de réactions aboutissant à la formation de ponts soufrés. Ces mécanismes restent un point de débat et les intermédiaires réactionnels sont peu connus.

Les pièces en caoutchouc ont des durées de vie de plusieurs années et l'un des défis industriels est de prédire ce vieillissement afin de pouvoir le ralentir. Durant ces travaux nous sommes intéressés plus particulièrement au vieillissement de type thermique qui est décrit dans la littérature par des phénomènes radicalaires. L'insolubilité du matériau, son caractère amorphe, et la faible quantité de motifs structuraux modifiés par la vulcanisation complique fortement son analyse à l'échelle moléculaire. Actuellement, aucune technique d'analyse ne peut apporter les réponses désirées à elle seule. Cela est dû à la complexité du matériau qui entraîne des effets de synergie. Dans cette thèse, nous avons décidé de travailler avec une approche multi-technique (Figure 1) qui permettrait d'avoir une vision globale et en même temps spécifique sur certaines caractéristiques des réactions étudiées. Cette approche combine des techniques classiques et d'autres innovantes comme la Résonance

Paramagnétique Electronique (RPE) ou encore l'analyse directe en temps réel couplée à la spectrométrie de masse (DART-MS).

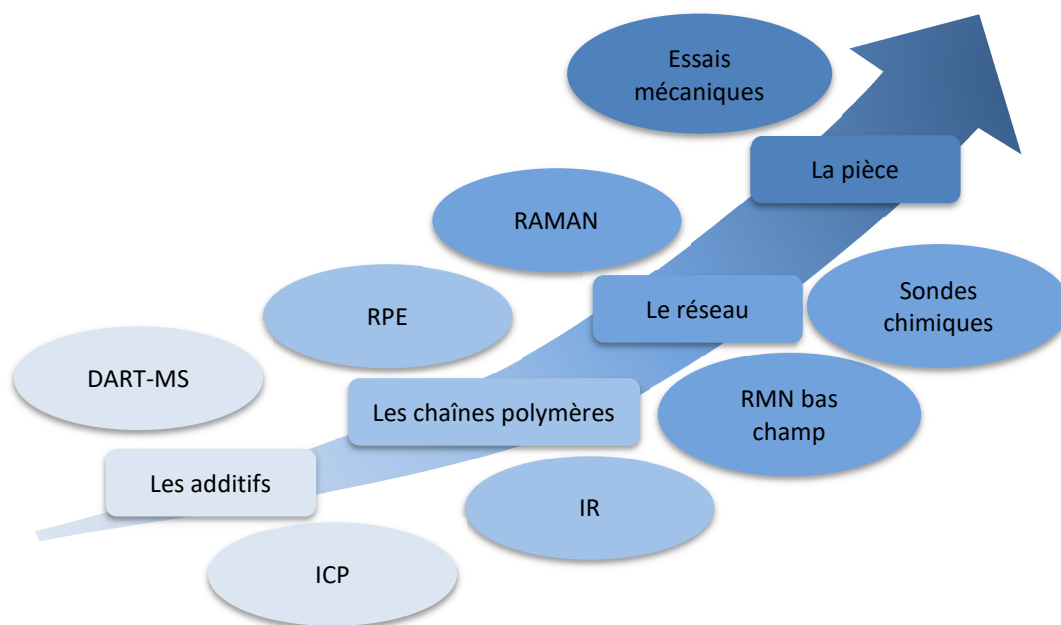


Figure 1 : Approche multi-technique.

Afin de répondre aux problématiques de vieillissement, une étude caractérisant le matériau à l'état initial (vulcanisé) est essentielle. Une analyse préliminaire nous a permis de mettre en évidence des radicaux dans le matériau vulcanisé. La connaissance de ces mécanismes de vulcanisation permettrait une amélioration de la qualité, de la spécificité et de la durée de vie des caoutchoucs. L'objectif principal de cette thèse a été d'évaluer l'apport de différentes techniques pouvant caractériser le vieillissement et la réaction de vulcanisation. Une technique a été majoritairement utilisée tout au long de cette étude : la résonance paramagnétique électronique permettant d'étudier les espèces paramagnétiques. Cette technique est la plus qualifiée pour caractériser les changements chimiques durant les mécanismes de vieillissement. De plus cette technique permettrait de confirmer l'hypothèse d'un mécanisme radicalaire durant la vulcanisation qui est supposé tel quel dans la littérature. Par ailleurs, dans un objectif de simplification et de gain de temps de la procédure d'analyse des composés organiques par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS), une approche par l'analyse directe en temps réel couplée à la spectrométrie de masse, a été testée. Cette technique permet l'étude des composés organiques sans préparation d'échantillon et sans

modifications chimiques du matériau. L'analyse est rapide, notamment en évitant les étapes longues et fastidieuses de préparation de l'échantillon. L'ICP est la seule technique permettant de quantifier les traces de composés métalliques présent dans un échantillon. Le RAMAN et l'infrarouge quant à eux permettent de déterminer des liaisons soufrées ou des changements dans le spectre du polyisoprène pour caractériser le réseau de la vulcanisation.

Cette thèse est le fruit de collaboration entre le Centre de Recherche d'Hutchinson (à Montargis), le laboratoire de spectrochimie infrarouge et RAMAN (CNRS - UMR 8516 à Villeneuve d'Ascq), l'institut des sciences analytiques et physico-chimie pour l'environnement et les matériaux (CNRS - UMR 5254 à Pau) et l'institut des sciences moléculaires (CNRS - UMR 5255 à Talence).

Le manuscrit est organisé en cinq chapitres. Le premier chapitre présente les élastomères et rappelle les principales caractéristiques des matériaux utilisés : le caoutchouc naturel (NR) et le polyisoprène de synthèse (IR). Un état de l'art sur les mécanismes de réticulation est également décrit. Enfin une approche exploratoire, par la littérature, est effectuée sur les apports des différentes techniques analytiques utilisées pour caractériser la vulcanisation. Dans le second chapitre, nous aborderons les objets de l'étude en détaillant leurs formulations. La suite de ce chapitre sera consacrée à la description des techniques utilisées. Dans le chapitre trois, les différents précurseurs utilisés dans la formulation des mélanges et les mélanges, sont caractérisés aux différentes étapes de leur élaboration. Pour terminer ce chapitre une étude de l'impact du noir de carbone est effectuée. L'avant-dernier chapitre traite de la réaction de vulcanisation. Deux études différentes sont effectuées permettant de corréliser les résultats obtenus. La première consiste à étudier de pastilles rhéométriques qui sont figées à différents instants de la réaction de vulcanisation. La seconde est une analyse *in situ* de la vulcanisation c'est-à-dire que le matériau est analysé en même temps que la réaction de vulcanisation a lieu. Pour finir dans le chapitre cinq, une étude prospective du vieillissement accéléré est effectuée. La première partie porte sur le vieillissement thermique effectué à l'aide d'une étuve et la seconde sur des analyses *in situ*.

# Chapitre 1 :

## Etude

# Bibliographique

# Sommaire du Chapitre 1

1. Elastomère .....	11
1.1. Introduction .....	12
1.2. Comportement mécanique des polymères .....	16
1.3. Formulation des élastomères .....	17
1.4. Vulcanisation des élastomères .....	19
2. Mécanismes de vulcanisation .....	22
2.1. Vulcanisation au soufre seul .....	22
2.2. Vulcanisation accélérée au soufre .....	25
3. Caractérisation de vulcanisation .....	28
3.1. Caractérisation du réseau de vulcanisation .....	28
3.2. Caractérisation de la cinétique de vulcanisation .....	32
3.3. Caractérisation structurale du processus de vulcanisation .....	32
4. RPE des élastomères dans la littérature .....	36
5. Conclusion et objectif de la thèse .....	40



La vulcanisation permet la réticulation des chaînes carbonées du caoutchouc afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Depuis la découverte de cette réaction, le caoutchouc est un matériau incontournable dans diverses applications techniques, notamment dans l'industrie électrique et automobile (joints, câbles, supports antivibratoires, pneus, etc...). Ces matériaux sont soumis à diverses contraintes mécaniques selon leurs utilisations, ce qui entraîne un besoin perpétuel d'améliorer leurs propriétés. Pour cela il est essentiel de comprendre au mieux le mécanisme de vulcanisation qui sera développé dans ce chapitre.

Dans un premier temps, une description des élastomères majoritairement utilisés dans l'industrie du caoutchouc, ainsi que leurs propriétés, leur formulation et leur réticulation sera effectuée. Dans la seconde partie de ce chapitre, un état de l'art des mécanismes de la vulcanisation au soufre sera détaillé. Une troisième section exposera les différents moyens de caractérisation de la vulcanisation au soufre. Durant cette thèse des techniques classiques mais aussi peu usitées ont été mises en place. Cette partie s'appuiera sur la littérature afin de décrire les techniques classiques utilisées pour caractériser le réseau, la cinétique ou encore la structure des différentes espèces présentes. Les moyens de caractérisation utilisés jusqu'à aujourd'hui sont insuffisants pour décrire précisément les mécanismes de la vulcanisation au soufre. La partie suivante passera en revue certains travaux publiés dans la littérature concernant la Résonance Paramagnétique Electronique du caoutchouc. Enfin nous conclurons et détermineront les objectifs de la thèse.

## 1. Élastomères

Les polymères sont des molécules de masse élevée, formés par la répétition de nombreuses molécules, appelées monomères et liées ensemble par des liaisons covalentes. Les élastomères désignent tous les polymères ayant des propriétés élastiques. Les normes recommandent l'emploi du terme « caoutchouc ». Parmi les élastomères, il y a les caoutchoucs d'origine naturelle et les caoutchoucs synthétiques, issus du pétrole [1 et 2].

# 1.1.Introduction

## 1.1.1. L'histoire des élastomères

L'utilisation du caoutchouc naturel daterait des civilisations dites « précolombiennes » et a connu un fort essor au début du XIX<sup>e</sup> siècle, notamment pour l'imperméabilisation des tissus. Durant les pénuries qui découlèrent des Première et Seconde guerres mondiales, le développement des caoutchoucs synthétiques débuta. Dans les années 1930, devant les difficultés à obtenir du polyisoprène synthétique, les recherches se portèrent sur le butadiène. Des chimistes allemands mirent au point des produits issus de la copolymérisation du butadiène. La réaction de polymérisation en chaîne permet d'associer bout à bout des monomères par ouverture d'une double liaison. Le polystyrène-butadiène est issu de la copolymérisation du butadiène et du styrène. L'enchaînement de ces motifs est le plus souvent statistique et la proportion de chaque motif constituant le polymère définit sa microstructure. De ce procédé est né le polystyrène-butadiène (SBR) au début des années 1940 aux États-Unis. Il a fallu attendre les années 1960 avec les méthodes catalytiques de K. Ziegler et G. Natta [3], pour voir la mise au point du polybutadiène (BR), du polyisoprène (IR) et des polymères éthylène-propylène-diène-monomère (EPM et EPDM). Les catalyseurs permettent d'avoir un meilleur contrôle de la structure des polymères. Les caoutchoucs synthétiques, sont issus de dérivés du pétrole, à l'exception des silicones qui sont d'origine minérale (à partir de silice) [4 et 5]. Tous les élastomères sont obtenus par polymérisation (homo- ou copolymérisation). Les atomes constitutifs des élastomères sont essentiellement le carbone et l'hydrogène. Ils peuvent quelquefois être constitués par des hétéroatomes comme le chlore, l'azote, l'oxygène ou le fluor. On compte environ une quinzaine de familles de caoutchouc synthétique. Ces dernières sont regroupées en trois catégories :

- Caoutchoucs à usages généraux (styrène-butadiène, butadiène, isoprène de synthèse). Leur principale utilisation est le domaine du pneumatique.
- Caoutchoucs à usage spéciaux (poly-chloroprène, nitrile, EPDM, butyle...). Pour une utilisation dans l'automobile, le bâtiment, ou encore dans l'électroménager.
- Caoutchoucs à usages très spéciaux de très forte valeur unitaire (silicones, fluoroélastomères, polyacrylates...). Ces caoutchoucs sont utilisés dans l'automobile, l'électronique et le secteur électrique [1 et 2].

### 1.1.2. Consommation mondiale en élastomère

La consommation de caoutchouc a fortement augmenté ces dernières décennies. On comptait 9 millions de tonnes produites en 1970 contre 27 millions de tonnes en 2015. En 2015, la consommation en polyisoprène de synthèse a été prépondérante par rapport à celle du caoutchouc naturel (Figure 2).

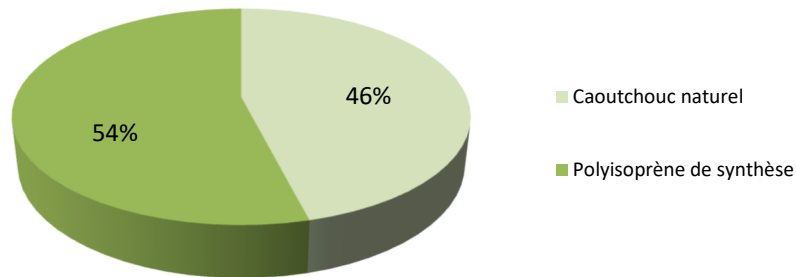


Figure 2 : Consommation mondiale de caoutchouc en 2015 [1].

En 2015, la production française s'est élevée à 717 000 tonnes dont 51% pour l'industrie pneumatique et 49% pour l'industrie du caoutchouc comme décrit en figure 3 [1].

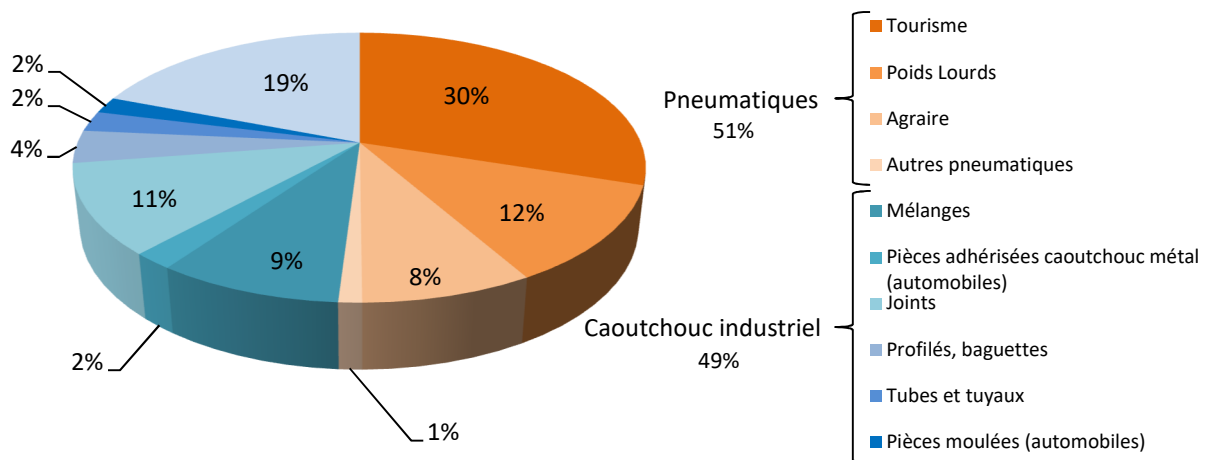


Figure 3 : Répartition dans les différents domaines de production en 2015 en France [1].

### 1.1.3. Le caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel tient une part très importante dans la formulation des produits de haute spécialité. Celui-ci est produit à plus de 70 % en Asie du sud-est et est d'origine agro-industrielle. Il est récolté par incision de l'écorce de différentes espèces végétales, mais principalement de l'hevea brasiliensis. Il provient initialement du latex, suspension colloïdale laiteuse présente dans l'écorce d'arbre et jouant un rôle de protection en cas d'agression extérieure (à ne pas confondre avec la sève de l'arbre). Cette émulsion contient environ 60%

à 80% d'eau, ainsi qu'un faible pourcentage de protéines, sels minéraux, acides gras et glucides. Le caoutchouc est localisé dans les particules en suspension du latex dont il représente plus de 90 % du poids sec. Cette suspension colloïdale issue de l'écorce est très instable. Par évaporation de l'eau et coagulation, on obtient ce qu'on appelle le caoutchouc. Les méthodes primitives de stabilisation du caoutchouc étaient l'enfumage (la fumée du bois contient des acides pyroligneux jouant le même rôle que l'ammoniaque), l'ébullition ou le mélange avec des décoctions de plantes contenant des acides et des sels organiques.

De nos jours, le caoutchouc est obtenu par évaporation ou par coagulation à l'aide d'acides (acide acétique ou acide formique). Pour conserver le caoutchouc naturel en solution, on doit y ajouter de l'ammoniaque afin de le stabiliser pour éviter sa décomposition (le caoutchouc naturel est donc alcalin). Il est disponible sous deux formes [1] :

- Liquide, c'est-à-dire du latex concentré à 60 % de teneur en caoutchouc sec,
- Solide, soit sous forme de feuilles fumées (RSS : Ribbed Smoked Sheet) ou séchées à l'air chaud et compactées en balle de 113 kg, soit sous forme de granulés compactés après séchage et spécifiés techniquement (TSR : Technically Specified Rubber) en balle de 33 kg sous emballage plastique.

Le caoutchouc naturel est composé exclusivement d'un polymère linéaire 1,4-cis-polyisoprène de formule  $(C_5H_8)_n$ , avec une part de protéines, nommée la partie « non-caoutchouc ». Quand les molécules sont étirées, elles s'orientent dans le sens de la traction et forment des zones cristallines. C'est une spécificité du caoutchouc naturel. Le tableau suivant présente les avantages et inconvénients du caoutchouc naturel comparés aux autres élastomères.

Propriétés recherchées	Propriétés déconseillées
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bonne cristallisation induite</li> <li>- Bonne résistance intrinsèque (bonnes propriétés mécaniques)</li> <li>- Excellent collant</li> <li>- Bonne résistance à la propagation</li> <li>- Faible échauffement</li> <li>- Bonnes propriétés d'amortissement</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mauvaise résistance aux huiles et solvants pétroliers</li> <li>- Mauvaise résistance au vieillissement et à l'ozone</li> </ul>

**Tableau 1 : Propriétés recherchées et déconseillées du caoutchouc naturel [1, 6 et 7].**

### 1.1.4. Le polyisoprène de synthèse

La polymérisation des monomères d'isoprène génère un polyisoprène présentant potentiellement plusieurs motifs de type (1,2), (3,4), ou (1,4), détaillés dans le Tableau 2.

	Motif 1-2	Motif 3-4	Motifs 1-4
Polyisoprène (IR)			<p style="text-align: center;"><b>1,4-CIS</b></p> <p style="text-align: center;"><b>1,4-TRANS</b></p>

Tableau 2 : Motifs de polymérisation du polyisoprène de synthèse.

Il est obtenu par polymérisation en solution selon deux méthodes :

- Catalyse par métaux de transition : la masse molaire des chaînes obtenues et leurs distributions sont proches de celles du caoutchouc naturel mais leur microstructure 1,4-cis est moins régulière que celle du caoutchouc naturel. Leur cohésion à cru est donc légèrement inférieure.
- Voie anionique : les chaînes ont une teneur en 1,4-cis d'environ 92%, une masse moléculaire élevée et une distribution en masses molaires plus étroite. La mise en œuvre de cette méthode est plus difficile, elle est donc utilisée avec d'autres élastomères ou alors pour la fabrication d'articles translucides. Ce qui est uniquement possible par cette voie.

Bien que le polyisoprène de synthèse présente la même structure de la chaîne polymère que le caoutchouc naturel leurs propriétés sont différentes. En raison de sa plus faible masse molaire (moyenne en masse, notée  $M_w$ ), le caoutchouc synthétique ( $M_w = 3,5 \times 10^4$ ) se plastifie plus rapidement que son équivalent naturel ( $M_w = 1,5 \times 10^6$ ), mais il est sensible au travail mécanique et à la thermo-oxydation. Il possède une plus grande pureté et

une moindre coloration. Sa viscosité à cru n'a pas tendance à augmenter avec le temps. L'absence de cristallisation sous tension entraîne une résistance à cru plus faible [7].

## 1.2. Comportement mécanique des polymères

A l'état fondu, les unités monomères constituant ces polymères ont une grande flexibilité autour de leurs liaisons simples entraînant de très nombreuses possibilités de conformations. Les polymères amorphes ont une conformation des chaînes aléatoire et complètement désorganisée. Pour un polymère formé d'un nombre important de chaînes, elles-mêmes constituées de nombreux monomères, cette conformation aléatoire permet l'enchevêtrement des chaînes entre elles. L'organisation spatiale d'un polymère la plus probable statistiquement est schématisée par une pelote statistique (Figure 4) [5].



Figure 4 : Représentation schématique d'un polymère non réticulé sous forme de pelote statistique [6].

La masse molaire entre enchevêtrements ( $M_e$ ), est déterminée par :  $M_e = \frac{M}{n_e}$ , où  $M$  correspond à la masse molaire moyenne des chaînes du polymère et  $n_e$  est le nombre moyen d'enchevêtrements par chaîne. Les élastomères sont formés de macromolécules ayant un poids moléculaire élevé [5].

Le module d'Young ( $E$ ) permet de suivre les propriétés mécaniques d'un matériau et est défini comme le coefficient de proportionnalité entre la contrainte ( $\sigma$ ) appliquée au matériau (compression ou élongation) et sa déformation ( $\epsilon$ ), tel que :  $\sigma = E\epsilon$ . Plus  $E$  est élevé, plus le matériau se déforme difficilement. Les matériaux polymères ont la particularité d'être dotés d'une très forte variation de ce module en fonction de la température (Figure 5) [5].

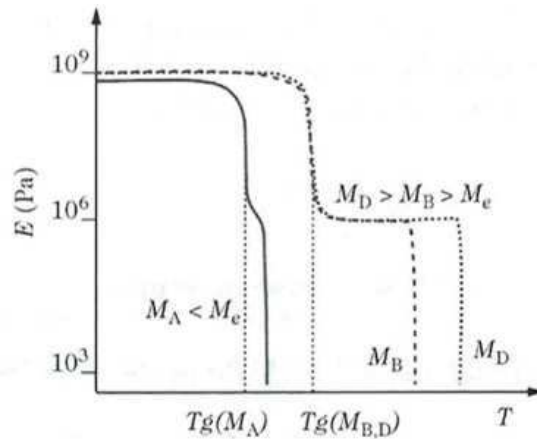


Figure 5 : Représentation de l'évolution du module d'Young en fonction de la température pour des polymères non réticulés et de différentes masses [6].

A basse température, le polymère est dit à l'état vitreux : son module est élevé (environ  $10^9$  Pa), il est dur et cassant. Au-delà d'une certaine température appelée température de transition vitreuse ( $T_g$ ), le module d'Young va chuter de façon importante. Pour un élastomère, la  $T_g$  se situe environ entre  $-80^\circ\text{C}$  et  $0^\circ\text{C}$ . Si  $M < M_e$ , un écoulement est observé. Si  $M > M_e$ , le module reste constant sur une gamme de température ce qui est dû à la présence d'enchevêtrement : c'est le plateau caoutchoutique [5].

### 1.3. Formulation des élastomères

La mobilité des chaînes de polymère dans le caoutchouc est telle que si nous appliquons une contrainte nous observons un écoulement (le module d'Young est peu élevé). Pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques il est nécessaire de réticuler les chaînes (pour éviter l'écoulement) et de formuler le matériau. La formulation permet d'augmenter la valeur du module d'Young afin d'obtenir les propriétés désirées. Une formulation peut contenir jusqu'à 20 ingrédients. Une formulation courante en caoutchouterie comprend un système de vulcanisation (un agent vulcanisant, un accélérateur à effet retardé et un couple activateur). L'activateur couramment utilisé est l'oxyde de zinc (ZnO). Du fait de sa mauvaise solubilité dans les élastomères, il nécessite l'utilisation conjointe d'un acide gras tel que l'acide stéarique. Les rôles des différents ingrédients sont détaillés dans la figure 6.

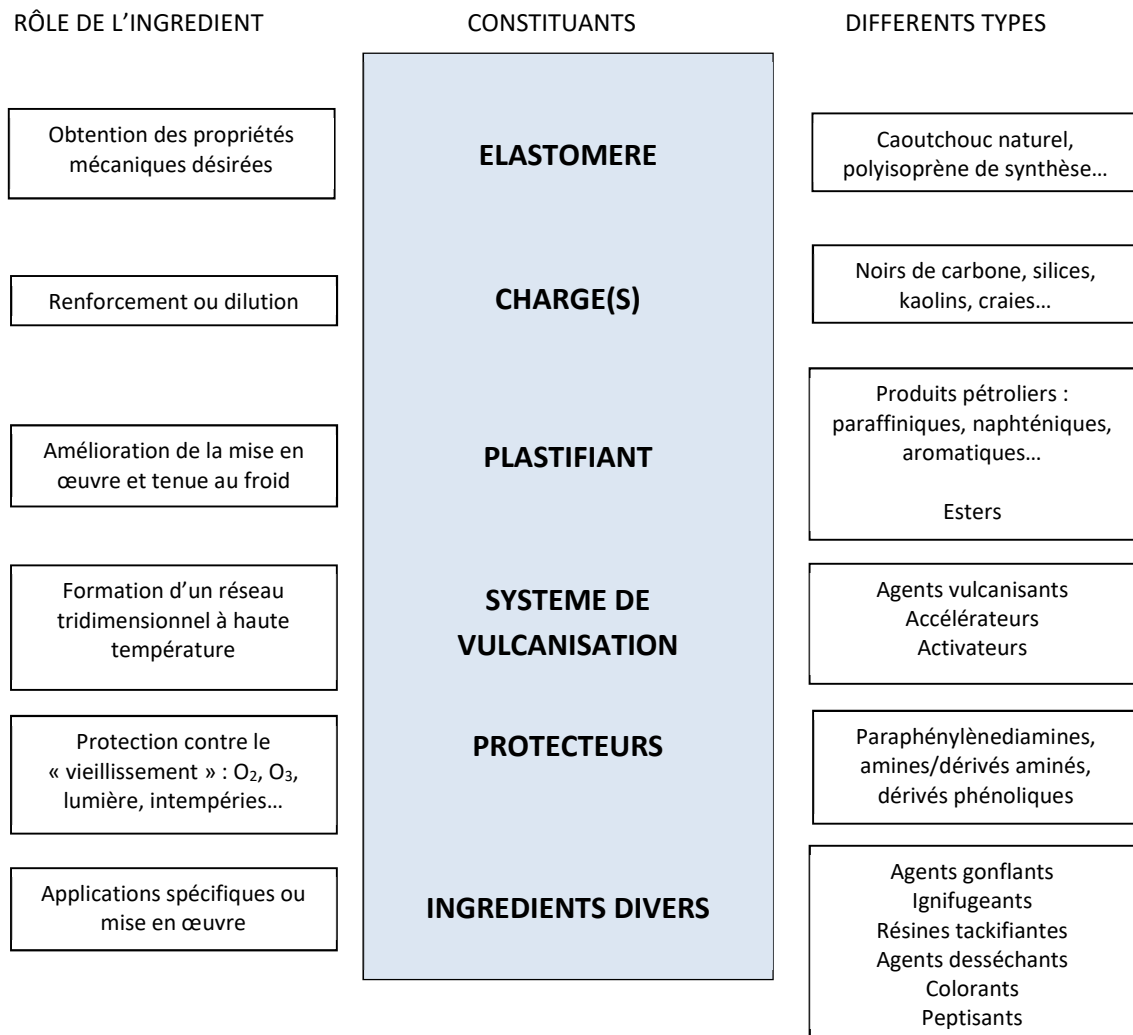


Figure 6 : Rôle des différents ingrédients d'une formulation de caoutchouc.

L'élastomère détermine les propriétés physico-chimiques dépendant de sa structure. Les charges sont des particules nanométriques permettant la modification des propriétés des vulcanisats (augmentation du module d'Young) et la diminution du coût du matériau. Les plastifiants facilitent la mise en œuvre en diminuant la température de transition vitreuse ce qui induit une diminution de la viscosité. Le système de vulcanisation est un ensemble de molécules qui permet d'induire et d'améliorer la vulcanisation. Au cours du temps, les élastomères subissent une dégradation due à la lumière, l'oxygène..., un système complexe de protection est alors ajouté pour ralentir le vieillissement.

Une fois la formulation effectuée, l'étape suivante est le mélangeage. Le mélange des matières premières constitue une opération fondamentale de la production industrielle de caoutchouc. Le processus de mélangeage varie selon les entreprises et les formulations, il est



souvent effectué en deux étapes. La première phase du travail est réalisée dans un mélangeur interne. La gomme, les charges et les additifs sont d'abord incorporés dans le mélangeur interne par une trémie de chargement. La chambre de mélange renferme deux rotors qui cisailent pour casser les gros agglomérats afin de favoriser la dispersion. L'auto-échauffement induit par le cisaillement peut provoquer une augmentation de la température du mélange pouvant atteindre 130°C. Le système de vulcanisation est quant à lui introduit au cours d'une deuxième étape sur le mélangeur externe pour éviter un début de réticulation. Le mélangeur externe est constitué de deux cylindres parallèles, chauffés à 40°C, tournant en sens inverse l'un de l'autre. Le passage de la gomme entre les cylindres induit un cisaillement qui permet d'incorporer le système de vulcanisation. L'écart entre les cylindres peut être modifié selon le type de caoutchouc à produire.

## 1.4.Vulcanisation des élastomères

L'utilisation d'un caoutchouc nécessite une étape de vulcanisation pour créer un réseau polymère tridimensionnel fournissant les propriétés mécaniques désirées au matériau. Selon le système de vulcanisation, les conditions de vulcanisation et le type de caoutchouc, la chimie de ce processus change. Cela entraîne des conséquences importantes sur la structure du réseau et, sur les propriétés techniques de ces matériaux.

Le principal inconvénient du caoutchouc naturel est sa mauvaise stabilité à la température : il est malodorant et collant par temps chaud. Cet inconvénient est resté pendant de nombreuses années le point limitant de son développement industriel. Un grand nombre de travaux ont été menés pour essayer de le rendre stable aux changements de température. La première réaction de vulcanisation au soufre a été attribuée à Charles Goodyear en 1839. Mais le premier brevet du procédé de vulcanisation est déposé en 1844 par Thomas Hancock. Cette réaction de réticulation par le soufre seul a une cinétique très lente. En effet, plusieurs heures de réaction sont requises à une température minimale de 140°C, ce qui a impliqué un manque d'intérêt commercial [5].

De nombreuses recherches ont été mises en œuvre afin de diminuer la durée de la réticulation et d'améliorer la mise en forme des élastomères. En 1906, il a été démontré que

l'ajout de molécules aminées augmenterait la vitesse de la réaction et améliorerait les propriétés du vulcanisat. Le temps de vulcanisation a été considérablement réduit par ces accélérateurs organiques ce qui a participé à l'essor industriel des élastomères. Des recherches sur la mise en forme de l'objet avant sa réticulation ont été menées. Elles ont mené à la découverte d'agents accélérateurs à effet retardé: le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et le 2,2'-dithiobisbenzothiazole (MBTS) [5].

Il existe une grande variété de systèmes de réticulation (peroxydes organiques ou oxydes métalliques) mais la vulcanisation au soufre reste la plus usitée. Dans la vulcanisation au soufre, le caoutchouc est réticulé par pontage des chaînes à l'aide d'atomes de soufre. Le soufre réagit en alpha des doubles liaisons C=C, pour former un réseau tridimensionnel en créant des ponts soufrés, tel que schématisé à la Figure 7. Lorsque le soufre est utilisé seul, la vulcanisation entraîne principalement la création de ponts de quelques atomes de soufre et de très nombreuses modifications de chaîne (sulfures cycliques).

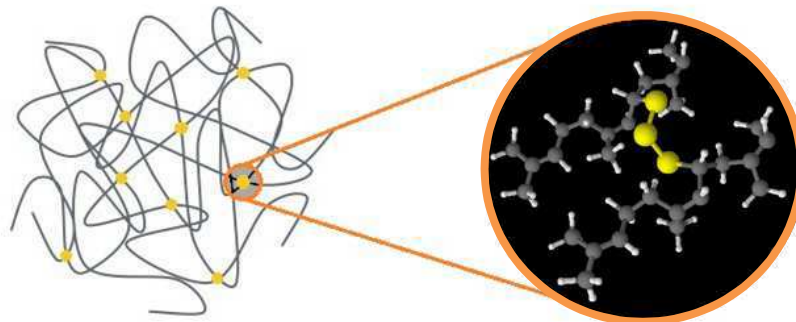


Figure 7 : Schéma d'un polymère réticulé au soufre.

Cette opération de vulcanisation est irréversible. Elle rend le matériau insoluble, améliore sa tenue thermique en perdant sa thermoplasticité et gagne en élasticité et en force de cohésion en évitant l'écoulement du polymère. A haute température, le plateau caoutchoutique persiste jusqu'à la décomposition du matériau. Il peut alors subir d'importantes déformations, complètement réversibles. La température de transition vitreuse et le module d'Young au plateau caoutchoutique sont dépendants de la masse molaire entre les points de réticulation. Par conséquent, seulement deux états distincts (l'état vitreux et l'état caoutchoutique) sont visibles sur le diagramme d'état d'un élastomère réticulé, comme le schématise la Figure 8 [5 et 6].

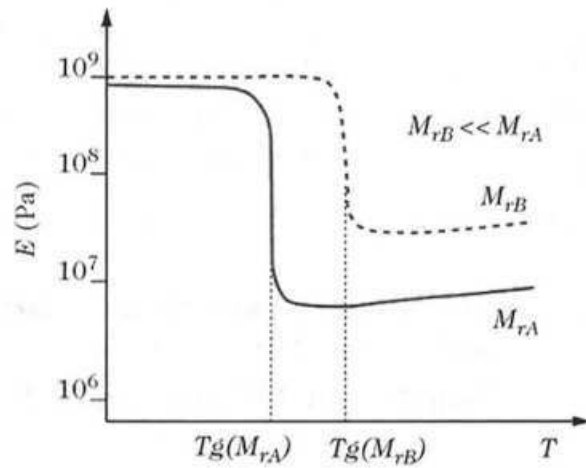


Figure 8 : Représentation de l'évolution du module d'Young en fonction de la température de polymères réticulés de différentes masses entre points de réticulation ( $M_r$ ) [6].

De nombreuses propriétés du matériau dépendent de la densité de réticulation et des ponts formés. La nature des ponts change suivant les agents de vulcanisation employés. L'évolution de certaines de ces propriétés en fonction de la densité de réticulation est présentée en Figure 9. Le nombre de ponts et leur répartition ont une influence sur les propriétés mécaniques et dynamiques de l'élastomère [5 et 9].

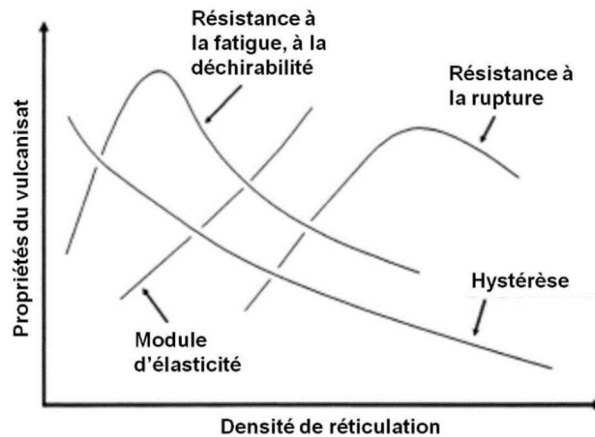


Figure 9 : Evolution des propriétés d'un élastomère vulcanisé en fonction de la densité de réticulation [9].

Dans la littérature il est admis que le contrôle de la longueur des ponts est possible en faisant varier le rapport soufre/accélérateur. Trois types de système de vulcanisation (Tableau 3) ont été définis : (i) les systèmes conventionnels (CV) qui sont riches en soufre et pauvres en accélérateur, ils conduisent à la formation de longs ponts polysulfures ; (ii) les systèmes semi-efficaces (SEV) avec des teneurs en soufre et en accélérateur équivalentes ; (iii) les systèmes efficaces (EV) qui sont pauvres en soufre et riches en accélérateur, permettant la formation majoritaire de ponts courts : mono et di-sulfurés.

	Conventionnel (CV)	Semi-efficace (SEV)	Efficace (EV)
Soufre (phr)	2,0 – 3,5	1,0 – 1,7	0,4 – 0,8
Accélérateur (phr)	0,4 – 1,2	1,2 – 2,5	2,0 – 5,0
Ratio Accélérateur/Soufre	0,1 – 0,6	0,7 – 2,5	2,5 – 12

Tableau 3 : Différents types de système de vulcanisation ; phr : part pour 100g de gomme [7].

## 2. Mécanismes de vulcanisation

Depuis plus de 170 ans, ce procédé de réticulation chimique au soufre est très largement utilisé. Néanmoins les mécanismes réactionnels et la structure des matériaux formés sont encore très controversés. Le caractère ionique ou radicalaire de la réaction est encore en débat au sein de la communauté scientifique [10 et 11]. Cette réaction a fait l'objet de plusieurs recherches qui sont résumées ci-dessous. Les mécanismes sans et avec accélérateur sont décrites dans la partie suivante.

### 2.1. Vulcanisation au soufre seul

#### 2.1.1. Mécanisme radicalaire

En 1946, Farmer et Shipley se sont penchés sur cette réaction de vulcanisation et ont présenté un type de mécanisme radicalaire [9]. La réaction débute par une étape d'amorçage du soufre à haute température. Le soufre cyclique est ouvert par rupture homolytique entraînant une espèce soufrée biradicalaire. Cette espèce réagit ensuite avec un atome d'hydrogène de la molécule d'isoprène donnant un monoradical isopropényle très stable (Figure 10).

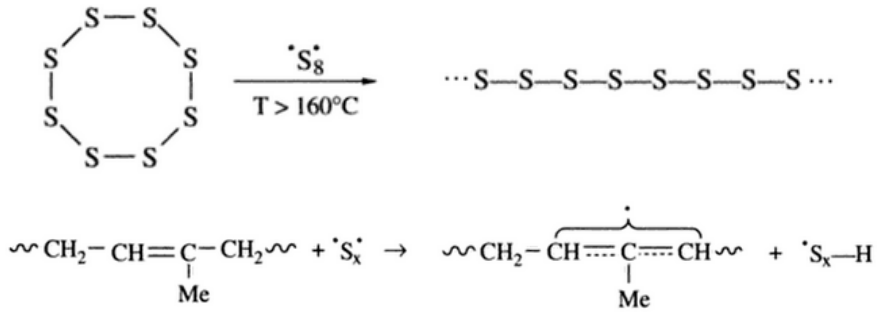


Figure 10 : Etape d'amorçage [12].

La seconde phase est l'étape de propagation comme détaillé en Figure 11. Le radical isopropényle réagit avec une molécule de soufre cyclique (S<sub>8</sub>) pour former un radical polysulfure. Ce dernier réagit avec une molécule de polyisoprène pour former une liaison pontale.

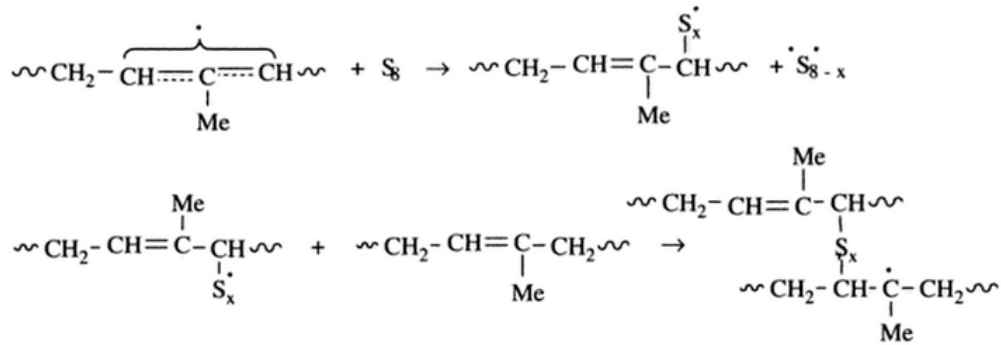


Figure 11 : Etape de propagation [12].

Une réaction de transfert d'hydrogène a ensuite lieu en présence d'une molécule de polyisoprène. Le radical avec la liaison soufrée peut réagir avec le caoutchouc en lui arrachant un hydrogène (Figure 12) :

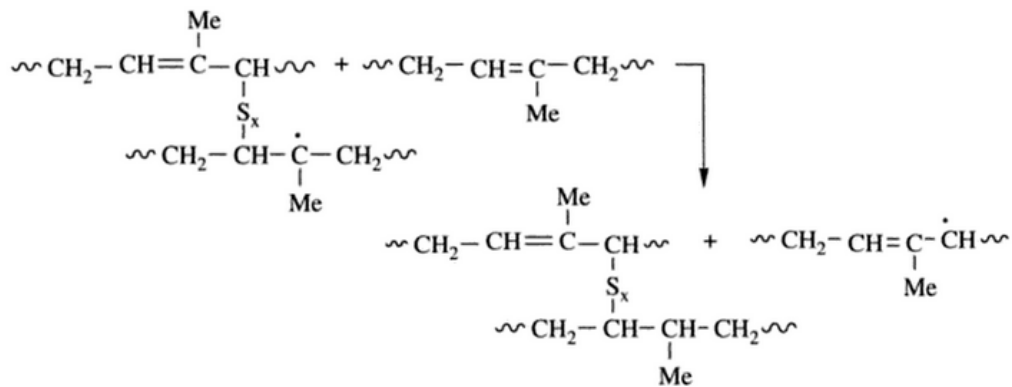


Figure 12 : Réaction de transfert d'hydrogène [12].

La dernière étape est la réaction de terminaison permettant une liaison pontale entre un radical polysulfure et un radical isopropényle comme le montre la Figure 13.

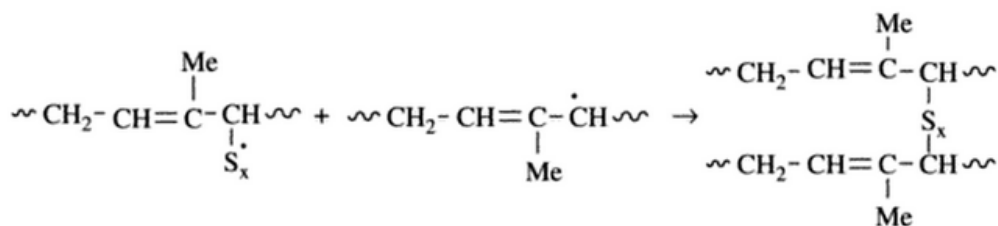


Figure 13 : Réaction de terminaison [12].

### 2.1.2. Mécanisme ionique

Un mécanisme ionique a également été proposé dans la littérature par l'équipe de Bateman. Le mécanisme réactionnel du polyisoprène s'apparente à celui du polybutadiène comme présenté Figure 14 [9, 13 et 14].

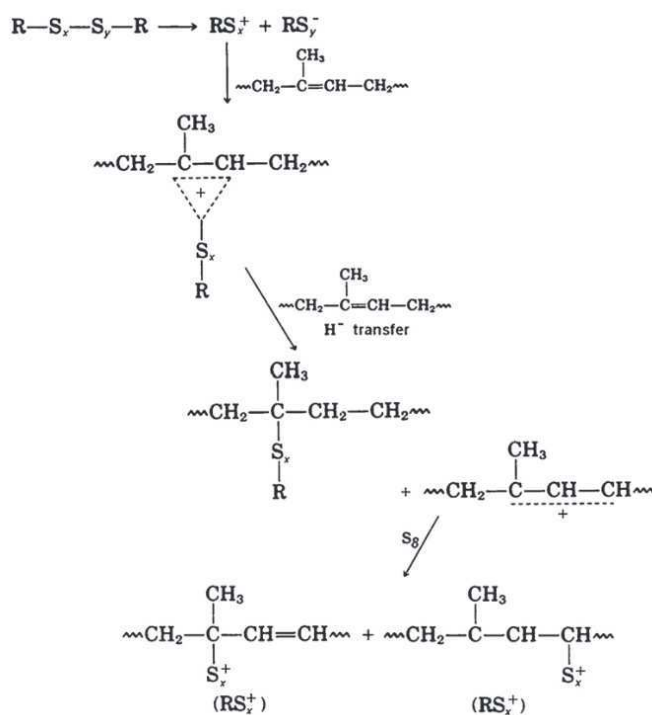


Figure 14 : Mécanismes réactionnels ioniques sur du polybutadiène [9, 13 et 14].

Le précurseur soufré subit une rupture hétérolytique entraînant la formation de cations et d'anions ( $\text{RS}_x^+$  et  $\text{RS}_y^-$ ). Le cation réagit avec une molécule de polybutadiène suivie d'une réaction de transfert d'hydrogène, permettant d'obtenir la molécule de polybutadiène avec un pont soufré et un carbocation. L'ajout de soufre,  $\text{S}_8$ , sur le carbocation donne de nouveau les précurseurs initiaux au soufre ( $\text{RS}_x^+$  et  $\text{RS}_y^-$ ).

La réticulation au soufre seul est très controversée car la réaction est beaucoup trop lente pour être viable en industrie. Les accélérateurs chimiques n'ont été utilisés que 65 ans après la découverte de la vulcanisation au soufre par Goodyear. Il existe des différences évidentes entre la vulcanisation accélérée et la vulcanisation non accélérée : une plus grande efficacité de réticulation et un plus grand taux de réticulation sont obtenus avec une vulcanisation accélérée. Des différences plus subtiles comme le résultat des réactions modèles indiquent que le soufre s'attache presque exclusivement à des positions allyliques aux hydrocarbures du caoutchouc [9].

## 2.2. Vulcanisation accélérée au soufre

La vulcanisation, plus communément utilisée dans l'industrie est celle au soufre accélérée qui se déroule, d'après la littérature, en plusieurs étapes comme décrit en Figure 15.

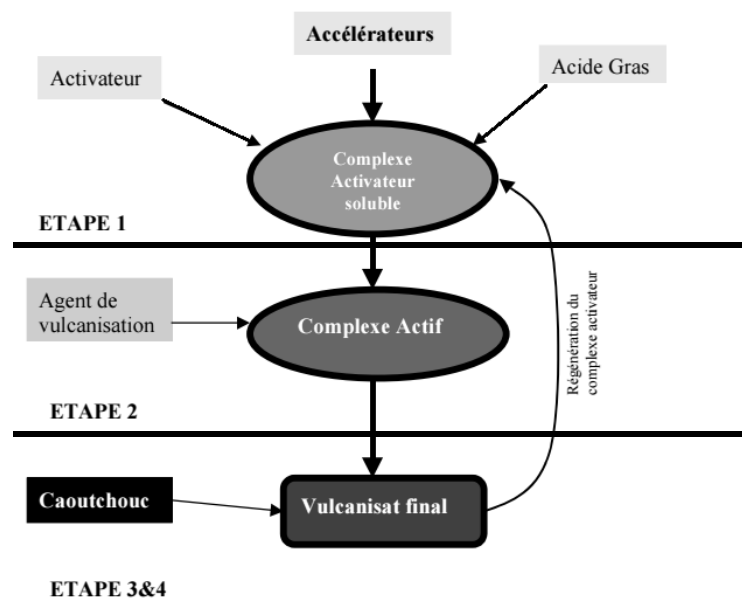


Figure 15 : Description de la vulcanisation accélérée au soufre [15].

L'étape 1 permet la formation du sel de zinc par association de l'oxyde de zinc (ZnO) et de l'acide stéarique. Le rôle de ce dernier serait d'accroître la solubilité de l'intermédiaire réactionnel dans le polymère en complexant l'atome de zinc sous la forme de stéarate [4]. Ce processus conduit à la formation du complexe activateur soluble à partir de mercaptobenzothiazole (MBT) comme le montre la Figure 16 [16]. Le MBT est un accélérateur inséré seul ou obtenu par la scission du dibenzothiazole disulfure (MBTS).

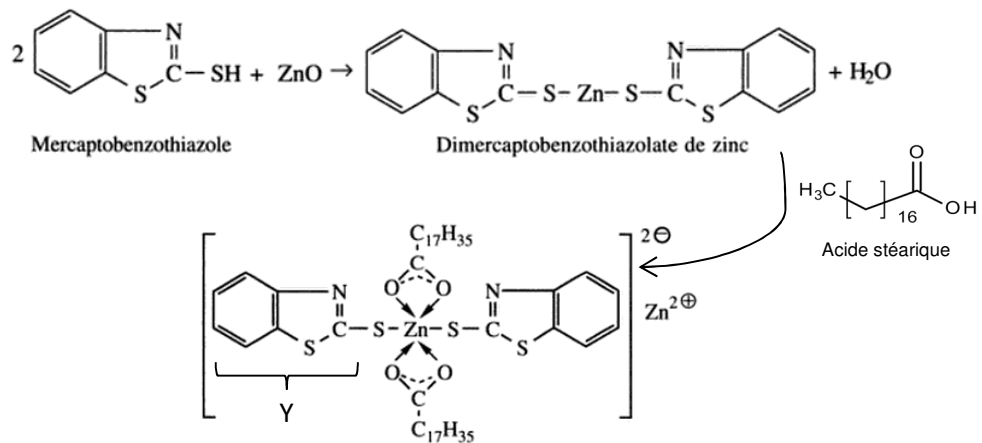
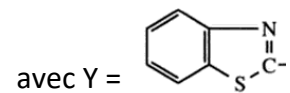


Figure 16 : Formation du complexe activateur soluble [16].

Pour simplifier la notation, le complexe activateur sera noté : YS – Zn – SY



Bien que les rôles respectifs de l'accélérateur et du couple activateur restent mal compris, il paraît vraisemblable que l'oxyde de zinc et l'acide stéarique réagissent ensemble en incorporant du soufre S<sub>8</sub> pour former un intermédiaire « activé » [4]. De nombreuses structures de cette espèce de zinc sont proposées dans la littérature [9 et 17]. La Figure 17 présente un complexe actif de sulfuration créé par réaction du complexe activateur soluble avec le soufre. Les structures ci-dessous n'ont jamais été mises en évidence dans la littérature.

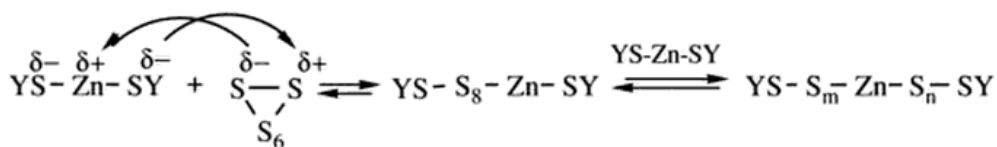


Figure 17 : Formation de l'agent actif de sulfuration via le complexe soluble [16].

L'agent actif de sulfuration réagit avec les hydrogènes allyliques du polyisoprène pour former l'intermédiaire sulfuré comme illustré Figure 18 [16] :

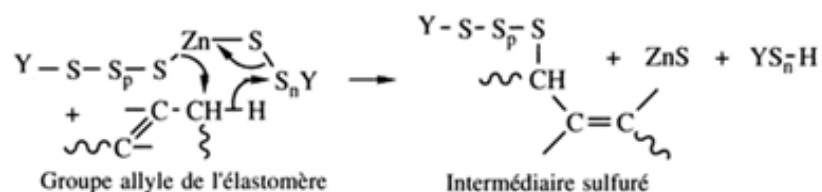


Figure 18 : Formation de l'intermédiaire sulfuré [16].



L'agent actif est ainsi régénéré à partir de la réaction suivante (Figure 19) :

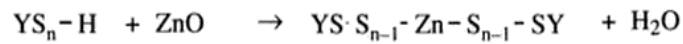


Figure 19 : Régénération de l'agent actif [16].

Au cours de la dernière étape (Figure 20), des ponts polysulfures sont formés par l'attaque de l'agent actif de sulfuration en alpha des doubles liaisons C=C :

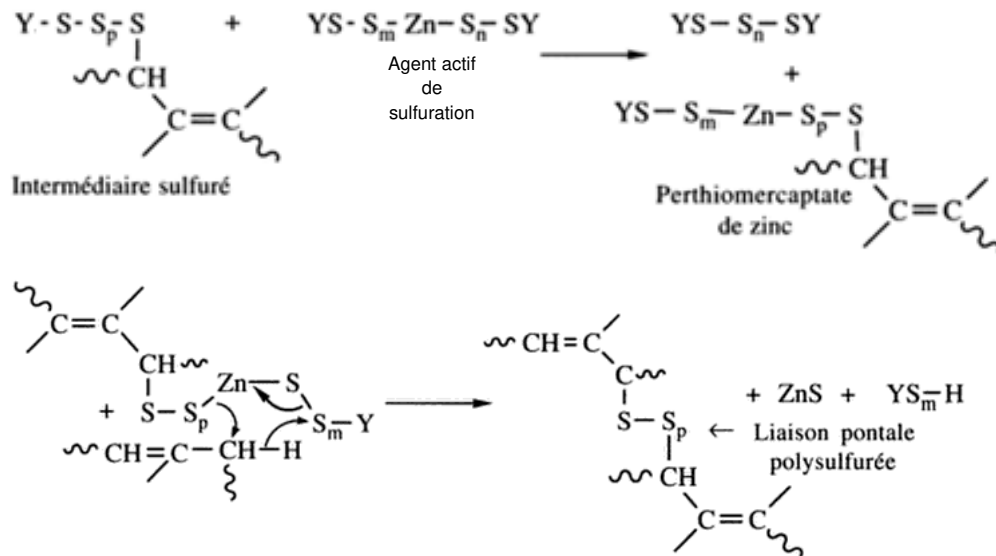


Figure 20 : Formation des ponts soufrés [16].

Les ponts polysulfures formés sont initialement longs. La longueur des ponts diminue progressivement dans le temps avec une réaction de désulfuration afin d'obtenir des liaisons pontales beaucoup plus solides comme le détaille la Figure 21.

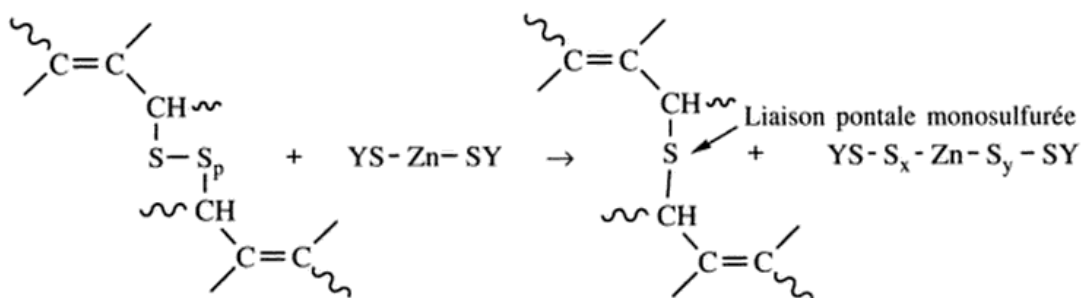


Figure 21 : Réaction de désulfuration [16].

Une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de la vulcanisation permettrait d'établir une relation entre la structure chimique du matériau et ses propriétés mécaniques. Cette connaissance permettrait d'optimiser la formulation et la structure chimique du matériau aux performances mécaniques désirées.

## 3. Caractérisation de la vulcanisation

Malgré les recherches stimulées par l'intérêt industriel mais aussi fondamental, les mécanismes de réaction de la vulcanisation sont loin d'être totalement compris et mis en évidence. Les voies réactionnelles possibles sont encore en discussion concernant leur mode de fonctionnement : ioniques, radicalaires ou encore mixtes (ioniques/radicalaires) [17-22]. La longueur des ponts soufrés, le nombre de monomères entre les ponts et la cinétique rendent compte de la réticulation de manière indirecte. Nous proposons dans cette partie un résumé des méthodes destinées à la caractérisation des réseaux et des mécanismes de vulcanisation.

### 3.1. Caractérisation du réseau de vulcanisation

La longueur des ponts soufrés et la densité de réticulation sont les informations permettant la caractérisation du réseau de vulcanisation. Trois principaux types d'approche apportent ces informations : les mesures mécaniques, l'utilisation d'attaques sélectives et de gonflement et l'utilisation de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à bas champ.

#### 3.1.1. Mesures mécaniques

Les mesures mécaniques sont des mesures macroscopiques comparant une propriété en fonction de l'application souhaitée. Le module d'Young est lié à la densité de réticulation. L'essai le plus fréquemment utilisé est l'essai de traction afin de déterminer ce module. Cet essai est facile à mettre en œuvre. Une force de traction est exercée sur un barreau de dimension standardisée, jusqu'à sa rupture, en suivant un processus de mise en charge à une vitesse de déformation constante. En mesurant la force appliquée à l'éprouvette par la machine de traction et son allongement progressif on obtient un diagramme contrainte-déformation. Certains paramètres peuvent influencer la mesure comme la température, ou la vitesse de déformation [23].

Il existe d'autres types de caractérisations mécaniques : la rigidité, la résistance aux efforts, la ductilité, la résilience, la ténacité, la résistance à la fatigue, la résistance aux chocs, la dureté, etc... Toutes les techniques de caractérisation mécanique donnent une vision

moyenne et globale du réseau de vulcanisation. Elles assurent la bonne cohérence des différents critères souhaités pour les matériaux.

### 3.1.2. Gonflement

L'étude par gonflement du réseau de vulcanisation est couramment utilisée pour caractériser la densité de réticulation [24 et 25]. Lorsqu'un polymère est plongé dans un solvant, il est soumis à différents types de contact (entre les segments de polymère, entre les molécules de solvant et entre le polymère et le solvant). Un effet de gonflement se crée et s'arrête lorsque la dilatation résultant de la pression osmotique exercée par le solvant contrebalance l'effet de rétractation associé à l'élasticité du polymère. Quand l'état de gonflement maximal est atteint, le solvant présente la particularité fondamentale d'avoir le même potentiel chimique dans le gel et dans le liquide qui l'entoure. Le taux de gonflement maximum est défini par la relation suivante :

$$Q_M = \frac{V_M}{V_S}$$

Avec  $V_S$  : le volume du gel sec et  $V_M$  : le volume du gel à l'état de gonflement maximal.

La théorie de Flory-Huggins est le premier modèle adapté aux solutions de polymères (Flory, 1953) [26]. Elle est aujourd'hui considérée comme la pierre angulaire de la thermodynamique des polymères en solution et est à la base de plusieurs modèles modernes spécifiques aux solutions macromoléculaires. Cette théorie présente toutefois quelques lacunes dont celle d'utiliser une densité moyenne des segments des chaînes de polymère. La théorie de Flory-Huggins est aussi limitée par l'utilisation d'un même nombre de coordination pour toutes les molécules, négligeant ainsi leurs géométries individuelles [27].

Lors de la réticulation d'un polymère, un réseau tridimensionnel est formé. L'analyse du gonflement du réseau formé nous permet d'obtenir des informations sur la densité de réticulation. C'est la méthode la plus utilisée. Ces mesures s'appuient sur les travaux de Flory et Rehner montrant qu'il est possible de relier cette densité au gonflement à l'équilibre du vulcanisat dans un solvant [28 et 29].

Une utilisation quantitative de cette méthode a souvent été critiquée [30 et 31] et d'autres modèles ont été proposés [32 et 33]. Une étude récente démontre que la forte

incertitude sur le paramètre d'interaction solvant-polymère ( $\chi$ ) et la forte dépendance de la densité de réticulation mesurée en fonction du modèle utilisé empêche la détermination précise de la densité de réticulation par gonflement [34]. Le terme  $\chi$ , appelé paramètre de Flory-Huggins est inversement proportionnel à la température et le signe de  $\chi$  permet de prédire si les composés seront miscibles ou pas. Lorsque le paramètre de Flory-Huggins  $\chi$  est positif, il existe une répulsion entre les molécules. Lorsque la solution contient plus d'un polymère, la répulsion peut entraîner une séparation de phases dite ségrégative où chacune des phases est enrichie en l'un ou l'autre des polymères. Lorsque le paramètre  $\chi$  est négatif, il existe une attraction nette entre les molécules [27].

### 3.1.3. Attaques chimiques sélectives

L'approche utilisant des agents chimiques sélectifs est peu courante et permet de déterminer la longueur des ponts soufrés. Cette attaque cible les ponts polysulfures de façon à les réduire en ponts mono- ou disulfures selon l'agent utilisé. Les nucléophiles (espèces azotées, soufrées ou phosphorées) interagissent avec les liaisons soufrées pour les affaiblir et cliver les ponts sulfurés. Les thiols sont utilisés majoritairement dans cette technique afin d'ouvrir les ponts soufrés par réaction de substitution. Le réseau est le plus souvent caractérisé après ces attaques chimiques par les méthodes de gonflement. Cependant il a été changé au cours du traitement, ce qui entraîne la modification du paramètre d'interaction polymère-solvant. Les résultats de gonflement obtenus sur le matériau initial et le matériau attaqué ne sont plus strictement comparables. Une distribution du nombre d'atomes de soufre impliqués dans les liaisons peut être obtenue partiellement et permet difficilement de différencier les ponts mono-sulfures des ponts carbone-carbone [5, 35 et 36].

### 3.1.4. Résonance Magnétique Nucléaire à bas champ

Dans les années 2000, la RMN bas champ (20 MHz) a été utilisée pour déterminer la densité de réticulation. La RMN bas champ s'intéresse à la mobilité des chaînes polymères permettant l'analyse de la structure du réseau dans les élastomères. Elle est très sensible à la formulation des élastomères et au procédé de vulcanisation utilisé. C'est une technique puissante et efficace pour caractériser les élastomères par leur réseau à l'échelle moléculaire. De plus, cette technique présente de nombreux avantages : elle est non destructrice et très reproductible [37].

Le paramètre extrait de ces analyses en RMN bas champ est le  $D_{res}$  (constante de couplage dipolaire résiduelle) qui correspond à la valeur moyenne d'interaction dipolaire (niveau de contrainte locale). Il est proportionnel à la densité de réticulation et inversement proportionnel au modèle de Kuhn et donc au nombre de monomères entre les points de contrainte. Ce paramètre sonde la mobilité de la chaîne polymère. Cet effet mesurable repose sur la dépendance d'orientation du tenseur de couplage dipolaire par rapport au champ magnétique, qui peut être décrite par une fonction d'autocorrélation d'orientation des segments de chaîne. Aux temps courts, la fonction d'autocorrélation d'orientation des segments de chaîne décroît rapidement en raison des fluctuations locales rapides entre les conformations spatiales accessibles, jusqu'à atteindre un plateau (Figure 22) aux temps longs dans le cas des réseaux polymères [38].

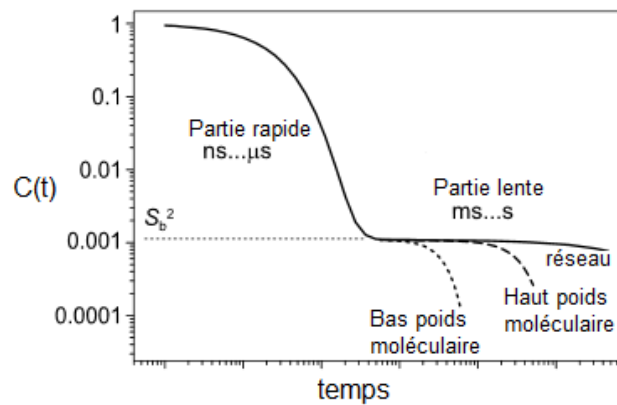


Figure 22 : Représentation schématique de la fonction d'autocorrélation d'orientation des segments pour des chaînes élastomères éloignées de la transition vitreuse [38].

La valeur de la fonction d'autocorrélation lorsqu'elle a atteint le plateau est donnée par  $S_b^2$  avec :  $S_b = k \frac{D_{res}}{D_{stat}} = \frac{3r^2}{5N}$

avec la constante  $k$  qui décrit la moyenne due à des mouvements intra-segmentaires très rapides.  $S_b$  est lié au rapport  $r$  du segment de chaîne séparant les contraintes sur sa moyenne et  $N$ , le nombre de segments statistiques entre les contraintes et  $D_{stat}$  est la limite statistique de la constante de couplage dipolaire. Le  $D_{res}$  permet de remonter à la densité de réticulation en calculant le nombre de monomère entre deux points de contraintes :  $n =$

$$\frac{9073}{D_{res}/2\pi}$$

## 3.2. Caractérisation de la cinétique de vulcanisation

La rhéologie est la technique la plus répandue pour analyser la cinétique de vulcanisation [39-43]. Dans notre cas, une pastille de caoutchouc est introduite dans la chambre du rhéomètre puis est chauffée à température de vulcanisation, soit 155°C. Des oscillations à 3 degrés d'angle sont appliquées par le rhéomètre et on mesure l'évolution du couple appliqué pour maintenir l'amplitude des oscillations. Plus la densité de réticulation est importante plus la force à appliquer est grande.

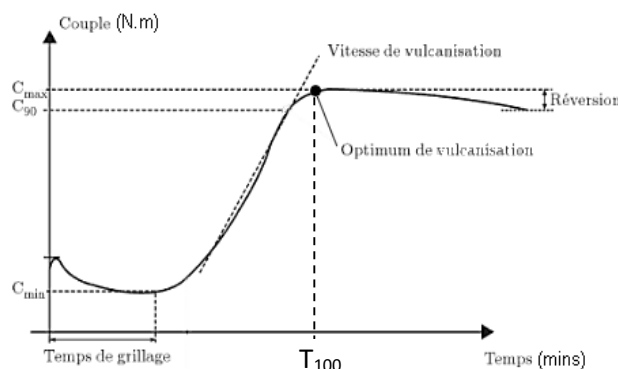


Figure 23 : Courbe rhéométrique de vulcanisation [44].

Les caoutchoutiers considèrent que la vulcanisation est optimale quand le couple est au maximum (Figure 23). Le temps de vulcanisation maximum est le  $T_{100}$  correspondant au maximum du couple :

$$T_{100} : \text{temps pour lequel le couple} = C_{MAX}, \text{ on définit le } \Delta_{couple} = (C_{MAX} - C_{MIN}) \quad (4)$$

Les autres temps sont déduits, le  $T_{25}$  est le temps correspondant à 25 % du  $\Delta_{couple}$ .

## 3.3. Caractérisation structurale du processus de vulcanisation

Les spectroscopies infrarouge et Raman fournissent des informations structurales et conformationnelles sur le polymère [45-48]. La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est l'un des outils les plus puissants pour déterminer les structures chimiques. Un grand nombre de polymères insolubles peuvent être gonflés dans le solvant

adéquat pour être étudiés par cette technique. La RMN solide est aussi utilisée pour caractériser les polymères.

### 3.3.1. Spectroscopie infrarouge

Dans les années 1940, le spectre d'absorption infrarouge du caoutchouc naturel a été étudié par plusieurs équipes. L'équipe de Sheppard a étudié le caoutchouc naturel avant et après vulcanisation [45]. Ils ont démontré que le caoutchouc vulcanisé possède deux bandes à  $961\text{ cm}^{-1}$  (soit une longueur d'onde de  $10,4\text{ }\mu\text{m}$ ) et  $588\text{ cm}^{-1}$  ( $17\text{ }\mu\text{m}$ ) qui ne sont pas présentes dans le caoutchouc non réticulé. Ces dernières sont probablement associées à des liaisons C-S. La vulcanisation produit également des changements d'intensité sur les liaisons C=C du caoutchouc à  $1667\text{ cm}^{-1}$  ( $6\text{ }\mu\text{m}$ ) comme le montre la Figure 24 [45]. L'intensité de la bande est fonction de l'asymétrie des groupes attachés aux atomes de carbone à chaque extrémité de la liaison. Cette asymétrie est augmentée sur certaines doubles liaisons par la présence des ponts soufrés, amplifiant l'intensité de la bande.

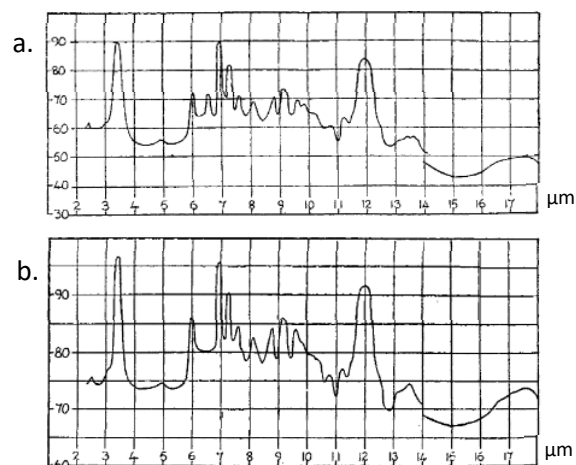


Figure 24 : Spectres infrarouge du mélange de caoutchouc naturel cru (a) et du mélange de caoutchouc naturel vulcanisé (b) [45].

Ces résultats ont été confirmés par l'étude menée par Salomon et Van der Schee [46]. En 1958, Linnig et Stewart ont obtenu une meilleure résolution au niveau de la bande à  $1667\text{ cm}^{-1}$  ( $6\text{ }\mu\text{m}$ ) [47]. Ils ont observé un changement relatif d'intensité durant la vulcanisation. Dès 12 pourcents en soufre l'intensité de la bande à  $1667\text{ cm}^{-1}$  ( $6\text{ }\mu\text{m}$ ) augmente avec la quantité de soufre. En raison de l'incertitude de la nature de la bande à  $6,1\text{ }\mu\text{m}$ , ce phénomène n'a pu être explicité [47].

### 3.3.2. Spectroscopie Raman

L'étude menée par Hendra et Jackson, du caoutchouc naturel par spectroscopie Raman montre des changements entre des échantillons crus et vulcanisés comme présenté dans la Figure 25 [48].

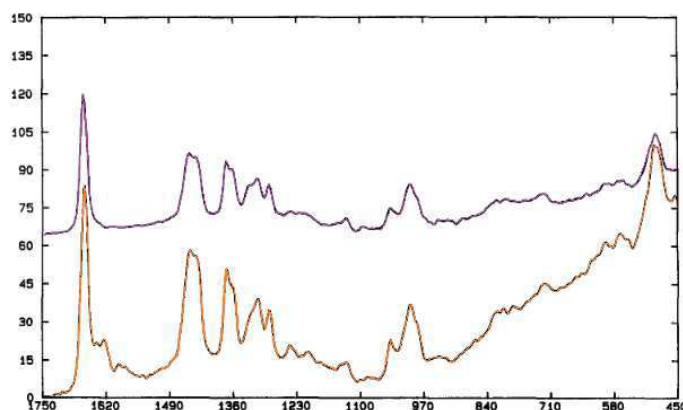


Figure 25 : Spectres Raman du caoutchouc naturel cru (spectre violet) et vulcanisé (spectre orange) [48].

Durant la réaction de vulcanisation, les échantillons de caoutchouc naturel ont été analysés tout au long de la réaction. La région  $\nu_{C=C}$  du spectre (vers 1640-1670  $\text{cm}^{-1}$ ) a montré des changements vers  $T_{50}$  (la moitié du  $T_{100}$ ). Des bandes à 1610 (diène conjugué) et 1593 (triène conjugué)  $\text{cm}^{-1}$  sont détectées alors que celles à 1632 (dialkényle sulfure) et 1580 (triène conjugué)  $\text{cm}^{-1}$  ne deviennent visibles que plus tard durant la réaction. Il est également intéressant de noter que les espèces triènes semblent apparaître après la formation de diènes. Les liaisons polysulfoniques devraient apparaître vers 500  $\text{cm}^{-1}$  mais elles ne sont pas rencontrées dans les spectres [48].

Les spectroscopies IR et Raman ont été utilisés par le passé, mais avec un succès limité dû aux problèmes de fluorescence et aux faibles changements structuraux [45 et 51]. Il faut toutefois souligner que les vulcanisats chargés en noir de carbone sont actuellement difficilement accessibles à l'expérience Raman ou infrarouge puisque le rayonnement source est absorbé par le composé. Le groupe de Koenig, principal contributeur de l'étude structurale des réseaux de vulcanisation depuis le début des années 1970 [50-51], a alors abandonné la spectroscopie Raman pour continuer l'étude à l'aide de la spectroscopie RMN du carbone ( $^{13}\text{C}$ ) [5, 52 et 53].



### 3.3.3. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone

Les connaissances sur la structure et la dynamique des chaînes sont encore insuffisantes pour comprendre les propriétés élastiques de ces matériaux complexes. Dans ce sens, la spectroscopie RMN à l'état solide est apparue comme un outil intéressant et puissant pour étudier la structure des différents matériaux caoutchouc [52-54]. La spectroscopie RMN à l'état solide a des limitations dont un temps d'acquisition et une préparation d'échantillon longs. Dans les années 1970, Schaefer et ses équipes ont pu étudier des élastomères vulcanisés et chargés en phase solide avec les progrès techniques de la RMN du carbone-13 ( $^{13}\text{C}$ ) : l'utilisation de la rotation à l'angle magique [5, 55 et 56]. Les signaux observés sont caractéristiques de l'environnement chimique des carbones et permettent de distinguer les différentes conformations des motifs du polymère [53, 55-59]. L'analyse par RMN à l'état solide du carbone-13 permet de différencier la forme trans de la forme cis du polyisoprène [50, 58 et 59]. Pour le caoutchouc naturel vulcanisé avec du soufre seul, un type prédominant de liaisons polysulfures est attendu. Avec sa faible résolution, la RMN du carbone-13 ne peut pas différencier les liaisons di et trisulfures. La principale difficulté de ces études réside dans la faible quantité de motifs structuraux modifiés par la vulcanisation et la très faible abondance naturelle de l'isotope observable du carbone (1,1%). L'équipe de Koenig a choisi d'attribuer ces signaux à partir de calculs empiriques des déplacements chimiques par incrément [53]. Gronski et al. ainsi que Kawahara et al. ont étudié par RMN du carbone la structure des réseaux de vulcanisation [62 et 63]. Les signaux observés ont été attribués en corrélant des expériences en solution avec des systèmes modèles. Leurs résultats sont en désaccord avec ceux exposés par le groupe de Koenig, ce qui traduit le manque de fiabilité des attributions. D'après ces différents travaux, il paraît compliqué de déterminer la structure et le réseau du polymère modifié par la vulcanisation avec la RMN du carbone-13 [5, 60-65].

### 3.3.4. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du Soufre

La RMN permettrait de caractériser la longueur des ponts soufrés en analysant la structure du réseau dans les élastomères. Le soufre-33 est le seul isotope caractérisable par RMN mais les difficultés pour l'observer entraînent une faible quantité de travaux dans la littérature. La faible abondance naturelle de l'isotope (0,8%), et la dilution importante de cet élément dans les formulations de caoutchouterie conduisent à une quantité trop faible de

soufre-33 pour être étudié par Résonance Magnétique Nucléaire [66 et 67]. L'observation dans des matrices diluées implique donc un enrichissement isotopique en soufre-33. Les échantillons ont été enrichis en soufre-33 par un procédé en solution permettant de préparer facilement une quantité adéquate d'échantillon (quelques centaines de milligrammes), et en limitant le risque d'impureté (dû au mélangeur). Les recherches menées sur les élastomères (BR, IR et SBR) réticulés montrent que seul un signal RMN du soufre-33 a pu être observé pour les mélanges contenant le système activateur ZnO/Acide Stéarique. Cependant, la largeur de ce signal et le déplacement chimique mesurés sont peu concordants avec les paramètres calculés pour des noyaux soufre impliqués dans la réticulation de chaînes de polymères. D'après son déplacement chimique isotrope, le signal observé pourrait correspondre à un environnement de type ZnS. Une quantification absolue a démontré que le signal observé ne correspond qu'à 20 % des noyaux soufre incorporés dans le mélange. L'étude de l'environnement chimique du soufre par Résonance Magnétique Nucléaire n'a pas pu apporter d'informations sur la structure du réseau formé lors de la vulcanisation [5].

## 4. RPE des élastomères dans la littérature

Actuellement, très peu de techniques de caractérisation des élastomères lors de la vulcanisation sont concluantes. Les mesures mécaniques donnent une appréciation globale des propriétés du matériau mais ne permettent pas de caractériser la vulcanisation. Pour le réseau ; le gonflement et les attaques chimiques sélectives permettent une quantification relative des différents ponts soufrés. La RMN bas champ permet quant à elle obtenir la densité de réticulation. Le Raman et l'infrarouge ne permettent pas de caractériser des différences aux niveaux des liaisons soufrées mais d'observer de légers changements dans le squelette du caoutchouc. Ces techniques sont limitées par la faible concentration en soufre dans les échantillons. Aucune de ces techniques ne peut renseigner sur l'évolution des mécanismes décrits dans la littérature (Chapitre 1 - 2.1. p22). Les mécanismes ioniques et radicalaires sont encore sujets de discussions au sein de la communauté scientifique. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) permet d'étudier les espèces paramagnétiques et pourrait alors apporter de précieuses informations sur la structure et les mécanismes

radicalaires supposés dans la littérature lors de la vulcanisation. Dans cette dernière partie, un état de l'art bibliographique de la RPE appliquée aux élastomères est présenté.

La spectroscopie RPE est largement utilisée pour détecter les espèces radicalaires et les concentrations en radicaux. Les systèmes polymères ne possèdent généralement pas de centres paramagnétiques et ne peuvent donc pas être étudiés directement par spectroscopie RPE. L'introduction de centres paramagnétiques dans la matrice permet d'étudier de tel matériau. Dans ce cas les centres paramagnétiques les plus fréquemment utilisés sont des radicaux nitroxyde. Ils sont introduits dans la matrice par diffusion. Cette méthode est connue sous le nom de « spin probe ». Le procédé implique que la matrice et le radical soient solubles dans le même solvant (toluène). Dans un premier temps le polymère est gonflé, puis le radical est introduit dans la solution. Le solvant a été évaporé lentement afin que le radical nitroxyde puisse diffuser dans la matrice. Le processus d'incorporation du radical nitroxyde dans une matrice polymère est réalisé par gonflement du polymère dans le solvant. Cette procédure s'accompagne d'une diffusion des molécules de la sonde dans la matrice polymère gonflée et est suivie d'une évaporation lente du solvant (qui peut prendre un ou deux jours). Pendant ce temps, les molécules de la sonde migrent de la solution vers la matrice polymère et restent finalement piégées dans les trous de volume libre.

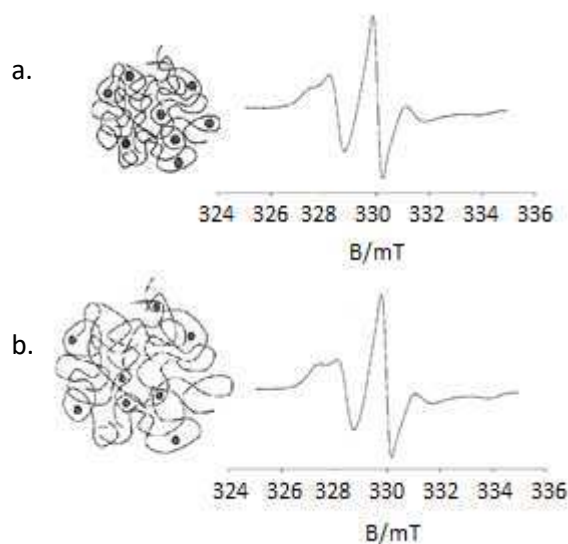


Figure 26 : Processus d'incorporation de la sonde : à 4°C (a) et à 37°C (b) [68].

L'objectif principal de l'équipe de Srecko Valic est d'observer l'influence de la température lors du processus d'incorporation de la sonde dans une matrice polymère

inhomogène sur la forme des spectres RPE (Figure 26) [68]. Il ressort clairement que la température d'incorporation de la sonde est un facteur important dans les systèmes inhomogènes [68]. Le degré de gonflement augmente avec l'élévation de température ce qui implique qu'à 4°C, les molécules sondes entrent uniquement dans les larges trous volumiques (Figure 26a) alors qu'à 37°C, les molécules sondes pénètrent dans les petits trous de volume libre (Figure 26b). Nous observons ce changement dans l'épaulement des spectres situé entre 326 et 328 mT.

Plus récemment, la RPE a été utilisée pour évaluer la concentration en radicaux sur différents polyoléfines et caoutchoucs vulcanisés par des peroxydes organiques [69-72]. L'analyse d'un système de vulcanisation à base de soufre a été limitée aux composés modèles ou à l'analyse du système de vulcanisation sans caoutchouc. Ces publications prouvent que certains polymères peuvent avoir initialement des espèces paramagnétiques dans leur matrice. L'étude récente par RPE de la vulcanisation au soufre du polybutadiène par l'équipe de Dondi a permis de déterminer trois signaux paramagnétiques [73]. Deux signaux constitués de raies isotropes centrés en  $g=2,0039$  et  $2,0059$  ont été attribués, respectivement, aux radicaux polysulfanyliques et à des radicaux carbonés stables immobilisés dans des sites appauvris en hydrogène du réseau de réticulation. Pour l'attribution du troisième signal, constitué d'une raie isotrope centrée en  $g=2,0096$ , deux hypothèses ont été proposées, il s'agit soit des radicaux sulphuranyle (résultant de l'addition de radicaux allyle et de soufre moléculaire) soit des radicaux thiyle [73]. Un schéma de réaction représentant la vulcanisation au soufre du polybutadiène suivant l'hypothèse d'un mécanisme radicalaire est proposé dans la Figure 27. Les intermédiaires radicalaires envisagés dans ce mécanisme sont issus de la littérature, des résultats de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT UB3LYP) et des informations fournies par des expériences RPE [73]. Les analyses RPE ont été réalisées avec des mélanges de polybutadiène/soufre contenant du peroxyde comme initiateur radicalaire. En conséquence, on suppose que la vulcanisation est initiée par l'ouverture du cycle  $S_8$  suivie de réactions dans lesquelles les radicaux allyles, thyles et polysulfonyles sont les principaux intermédiaires conduisant finalement à des réticulations de polysulfures dans des sites allyliques [73].

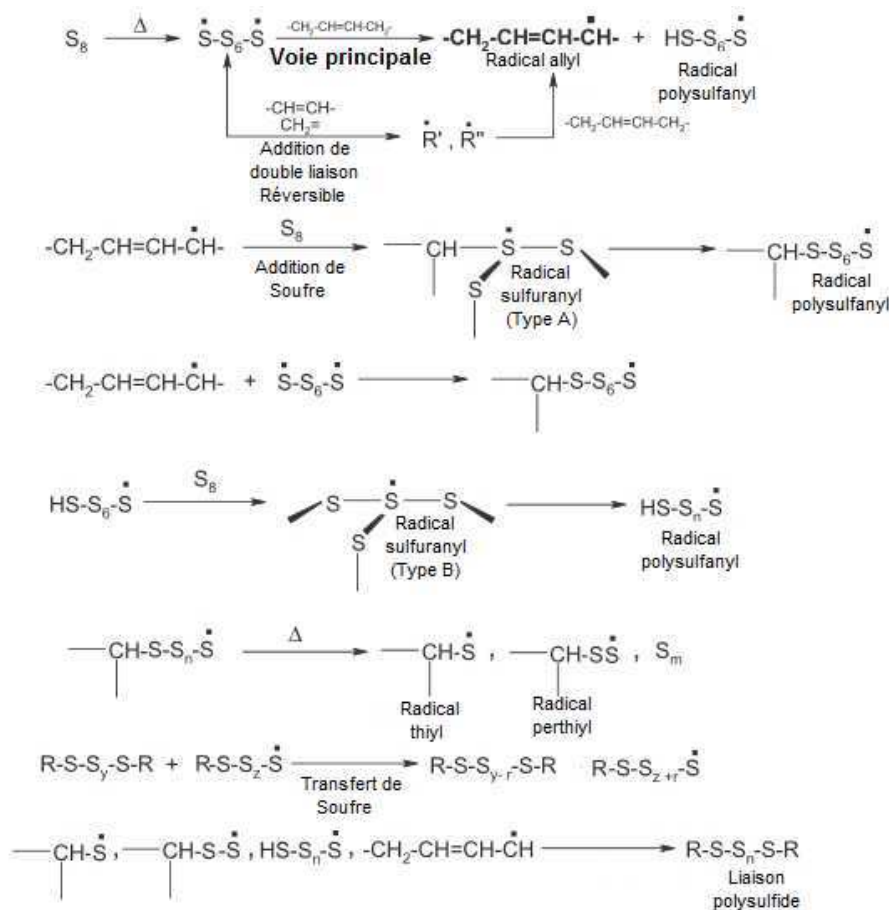


Figure 27 : Mécanisme radicalaire de la vulcanisation au soufre pour le polybutadiène [73].

Le travail de Posadas et son équipe a permis de déterminer la nature de radicaux libres durant le processus de vulcanisation du caoutchouc naturel et du polyisoprène de synthèse [74]. Ils ont étudié différents systèmes de vulcanisation et leur influence sur la structure du réseau et les propriétés physiques. Durant la vulcanisation (à 150°C), des radicaux organiques sont présents aussi bien dans le caoutchouc naturel que dans le polyisoprène de synthèse [74]. La vulcanisation au soufre est un processus complexe où la voie radicalaire est considérée comme l'une des voies principales pouvant expliquer la structure du réseau du caoutchouc naturel. Dans les systèmes au soufre, étudiés par l'équipe de Posadas, de nombreuses raies RPE sont difficilement mises en évidence en raison de la complexité et du nombre important de composés dans le système. Au début de la vulcanisation la concentration en radicaux libres augmente rapidement en cinq minutes et reste stable sur une analyse de deux heures. L'espèce radicalaire possède une raie isotrope centrée à  $g = 2,0048$  attribuée aux radicaux allyliques [74].

## 5. Conclusion et objectif de la thèse

La vulcanisation au soufre a été découverte depuis plus de 170 ans et est pratiquée quotidiennement par les caoutchoutiers sans être concrètement caractérisée et comprise. Les mécanismes restent un point de débat et les produits de la réaction sont peu connus. L'insolubilité du matériau, son caractère amorphe, et la faible quantité de motifs structuraux modifiés par la vulcanisation compliquent fortement son analyse à l'échelle moléculaire. La connaissance de ces mécanismes de vulcanisation permettrait probablement une amélioration de la qualité, la spécificité et de la durée de vie des caoutchoucs. Les pièces en caoutchouc ont des durées de vie de plusieurs années et l'un des défis industriels est de prédire ce vieillissement afin de pouvoir le ralentir. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au vieillissement de type thermique qui est décrit dans la littérature par des phénomènes radicalaires.

Nous avons décidé de mettre en place une approche multi-technique combinant des analyses classiques et innovantes. L'objectif principal a été d'évaluer l'apport de différentes techniques pouvant caractériser la réaction de vulcanisation et le vieillissement. La partie radicalaire peut être étudiée à l'aide de la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Cependant, l'étude bibliographique concernant la RPE démontre que l'attribution des raies de ces systèmes peut s'avérer extrêmement difficile. L'étude de la nature et de l'environnement chimique des radicaux seront étudiés par RPE en onde continue, impulsionnelle et en imagerie ce qui pourrait apporter de précieuses informations sur le déroulement de la réaction de vulcanisation et du vieillissement thermique. Les différents additifs sont analysés par deux méthodes : la chromatographie liquide couplée à de la spectrométrie de masse (LC/MS) pour l'analyse des additifs organiques et le plasma à couplage inductif (ICP) pour l'analyse des différents métaux. Les différentes spectroscopies infrarouge (IR), Raman ou encore la résonance magnétique nucléaire (RMN) apportent des renseignements utiles sur la composition structurale des chaînes polymères et dans une moindre mesure du réseau de vulcanisation. Quant aux sondes chimiques, elles permettent d'obtenir des informations sur la longueur des ponts soufrés. Enfin les essais mécaniques sont les garants des propriétés mécaniques désirées pour les pièces.

# Chapitre 2

## Matériaux d'étude et description des techniques d'analyses

# Sommaire du Chapitre 2

1. Les matériaux d'étude .....	43
2. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	46
2.1. La RPE en onde continue.....	46
2.2. L'imagerie RPE.....	57
2.3. La RPE en onde pulsée .....	59
2.4. Procédure expérimentale.....	64
3. La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP).....	66
3.1. Le principe .....	66
3.2. Procédure expérimentale.....	69
4. La spectrométrie de masse à temps de vol pour l'analyse directe en temps réel (DART) .....	70
4.1. Le principe .....	71
4.2. Procédure expérimentale.....	73
5. Les spectrométries Raman et infrarouge .....	75
5.1. Le Raman .....	75
5.2. L'infrarouge .....	79
5.3. Procédure expérimentale.....	81



La mise en place d'une étude multi-technique est une approche innovante permettant de lier les différentes échelles d'analyse du caoutchouc. Cette approche donne une vision globale mais aussi détaillée de certains aspects.

Ce chapitre est composé de cinq parties dont la première détaille les différents matériaux étudiés au cours de cette thèse. La section deux présente la RPE en onde continue, l'imagerie RPE et la RPE en onde pulsée. Dans la troisième partie, la spectrométrie à plasma à couplage inductif est détaillée. Les parties quatre et cinq introduisent respectivement la spectrométrie de masse à temps de vol pour l'analyse en temps réel et les spectroscopies vibrationnelles Raman et Infrarouge.

## 1. Les matériaux d'étude

Le mélange NR-C est un mélange type industriel complètement formulé qui contient le système de protection.... Quant aux autres ingrédients présents dans la formulation, les teneurs sont maintenues fixes. L'huile ajoutée lors du mélange sert à diminuer la viscosité du mélange. L'IPPD et le TMQ sont des protecteurs retardant l'oxydation du mélange et garantissant un meilleur vieillissement. Le soufre est l'agent permettant la vulcanisation en créant des ponts entre les molécules de caoutchouc. Le PVI quant à lui retarde le début de la vulcanisation.

Trois paramètres ont été étudiés durant cette thèse qui ont donné naissance à cinq mélanges présentés dans le tableau 4. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à l'origine du polyisoprène avec l'utilisation d'une gomme naturelle provenant de l'hévéa brasiliensis et une gomme synthétique préparée par voie industrielle. Cette étude a pour but d'évaluer l'impact de la partie non-caoutchouc vis-à-vis de la vulcanisation. En effet, la gomme naturelle présente une partie de non-caoutchouc (environ 5%) constituée de protéines, lipides ou encore acides aminés. Dans la suite du manuscrit, le caoutchouc à base de gomme naturelle est noté NR, tandis que celui à base de polyisoprène de synthèse est noté IR.

Le second paramètre étudié est l'impact du noir de carbone dans la formulation. Le noir de carbone est une charge qui permet d'augmenter le module du matériau (minimisant

la déformation) et par conséquent d'améliorer les propriétés mécaniques. Les mélanges sont notés NR-C et IR-C lorsqu'ils sont formulés en présence de noir de carbone. Afin d'obtenir les propriétés désirées, un mélange de deux types de noir de carbone a été utilisé.

Le dernier facteur qui fera l'objet de notre étude est l'effet de la nature de l'activateur. Un système conventionnel est constitué d'oxyde de zinc et d'acide stéarique. Ce système sera comparé à un système alternatif comportant du produit B noté NR-B. L'étude comparative de ces deux systèmes nous permettra de comprendre le rôle de chacun des composés dans l'activation de la réaction de vulcanisation. L'acide stéarique, l'oxyde de zinc et le MBTS réagissent ensemble pour former le complexe actif de vulcanisation soluble dans le caoutchouc.

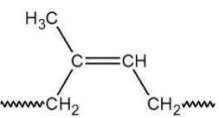

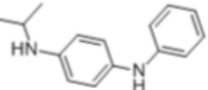
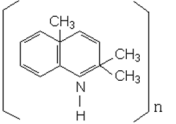
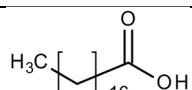
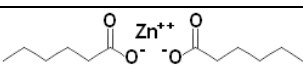
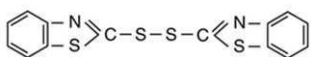

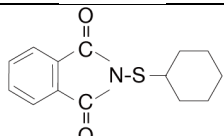
Ingrédients (phr)		Formule	Rôle	Caoutchouc naturel			Polyisoprène de synthèse	
				NR	NR-C	NR-B	IR	IR-C
Gomme de caoutchouc naturel	GN 10CV			100				
Gomme de polyisoprène de synthèse	NatSyn2200			100				
Noirs de carbone	N330		Charges		18			18
	N772				6			6
Huile			Agent fluidifiant	6			6	
IPPD (N-Isopropyl-N'-phenyl-1,4-phenylenediamine)			Protecteurs (Antioxydant)	1			1	
TMQ (2,2,4-Triméthyl-1,2-Dihydroquinoline polymère)				1			1	
Acide Stéarique			Activateurs	3			3	
Oxyde de zinc Neige B		Zn - O		10			10	
Produit B				Non indiqué				
MBTS (Dibenzothiazole disulfide)			Accélérateur	0,7			0,7	
Soufre M300			Agent de vulcanisation	2,6			2,6	
PVI (Cyclohexylthiophthalimide)			Retardant	0,3			0,3	

Tableau 4: Constituants pour la formulation des mélanges ; phr : part pour 100g de gomme.

Pour comprendre au mieux la réaction complexe de vulcanisation, les échantillons ont été étudiés à différents stades de la préparation comme détaillé en figure 28. Le matériau « Brut » correspond à la gomme seule. Le matériau « Cru » correspond à la gomme avec les différents ingrédients. Quant au matériau vulcanisé, il a subi le traitement thermique à 155°C afin de créer des ponts entre les chaînes de caoutchouc. Nous pouvons noter que les couleurs initiales des gommages brutes NR et IR sont différentes, ce qui peut être dû à la présence de la partie non-caoutchoutique présente au sein de la gomme naturelle. L'ajout de certains constituants tels que le produit B et le noir de carbone vont induire un changement de couleur.

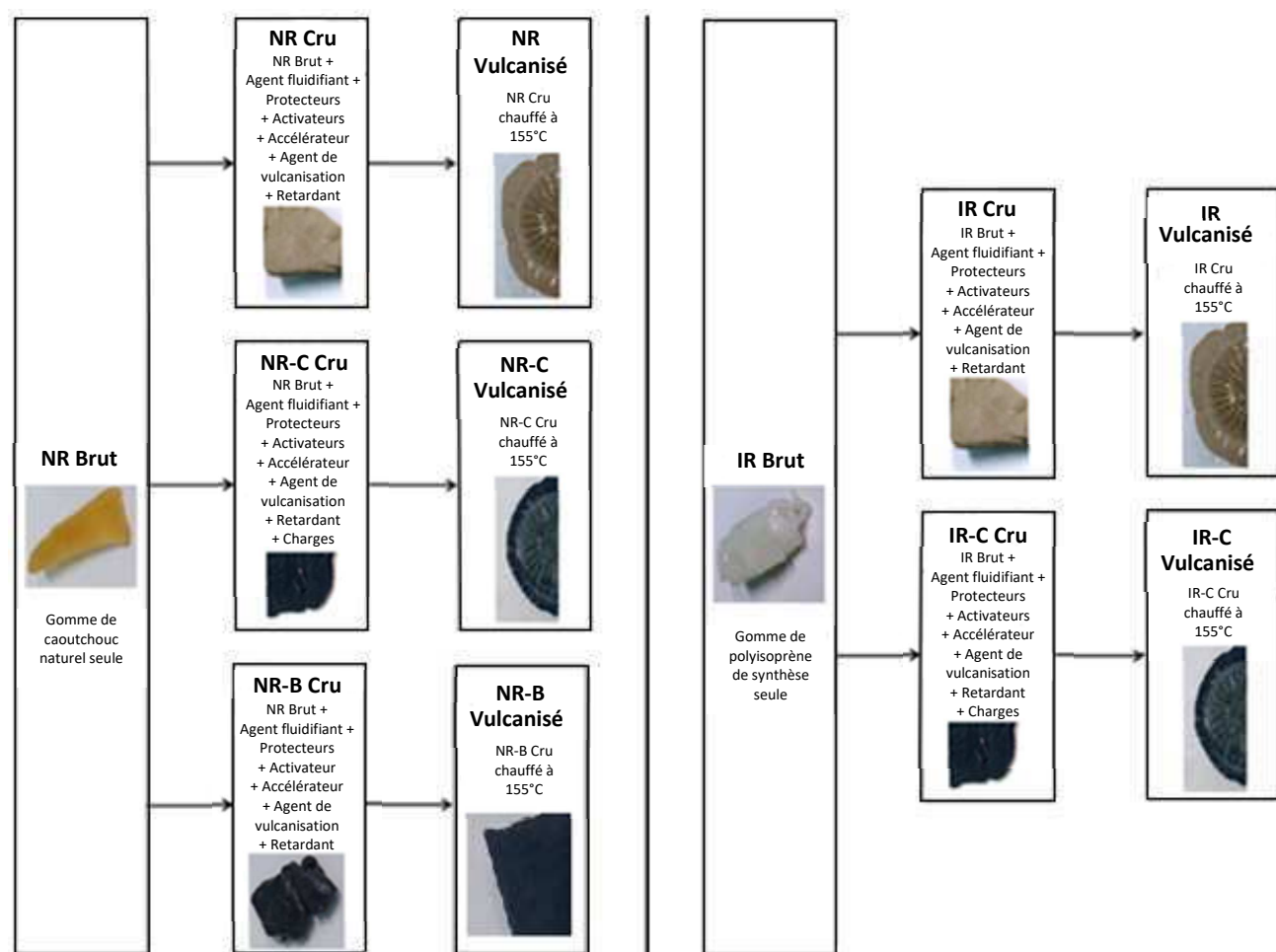


Figure 28 : Description et photos des différents mélanges d'étude.

Pour étudier la longueur des ponts soufrés, des mélanges modèles notés CV, SEV et EV ont été préparés dont les formulations sont données dans le tableau 5. Les rapports Accélérateur/Soufre ont été modifiés afin de travailler dans des conditions : conventionnelles (CV), semi-efficace (SEV) et efficace (EV) comme décrit au chapitre 1 (1.4. p 19).

Ingrédients (phr)	CV	SEV	EV
Gomme de polyisoprène de synthèse	<b>100</b>		
Acide Stéarique	<b>2</b>		
Oxyde de zinc Neige B	<b>5</b>		
MBTS (Dibenzothiazole disulfide)	<b>0,5</b>	<b>0,95</b>	<b>1,26</b>
Soufre M300	<b>1,5</b>	<b>0,95</b>	<b>0,76</b>
<b>Ratio Accélérateur/Soufre</b>	<b>0,33</b>	<b>1,00</b>	<b>1,66</b>

Tableau 5 : Ingrédients pour la formulation des mélanges modèles, phr : part pour 100g de gomme.

Le changement du rapport Accélérateur/Soufre influe sur la longueur des ponts soufrés. Ainsi, nous tenterons d'évaluer la pertinence de la spectroscopie Raman pour l'analyse de la variation de la longueur des ponts soufrés.

## 2. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) est la technique spectroscopique principalement utilisée dans cette thèse. Cette technique donne des informations sur les espèces paramagnétiques, ce qui en fait une méthode de caractérisation indispensable dans divers domaines de la chimie, de la physique ou encore de la biologie. Dans cette section, les principes de base de la spectroscopie RPE sont présentés.

### 2.1. La RPE en onde continue

Dans une molécule, les électrons s'apparient et leurs moments magnétiques s'annulent. Cependant, si le nombre d'électrons est impair, il existe un ou plusieurs électron(s) non apparié(s), c'est le cas des radicaux libres, des métaux de transition, etc.

#### 2.1.1. Effet Zeeman

Deux opérateurs quantiques caractérisent le mouvement de l'électron : le spin et le moment angulaire orbital. Chaque électron d'un atome possède une propriété analogue à ce que lui confère une rotation autour du noyau atomique, caractérisée par une grandeur vectorielle appelée moment angulaire orbital :  $\vec{L}$ . Il possède de plus un moment angulaire

intrinsèque  $\vec{S}$  appelé spin, analogue à celui d'un gyroscope (mouvement de rotation sur lui-même), dont les valeurs propres sont  $\pm 1/2$ . Sous l'effet d'un champ magnétique externe,  $\vec{B}_0$  les niveaux d'énergie se scindent en plusieurs sous-niveaux énergétiques. Ce phénomène lève la dégénérescence des niveaux énergétiques, c'est l'effet Zeeman (Figure 29). La RPE permet d'étudier les transitions permises par les règles de sélection ( $\Delta m_s = \pm 1$  et  $\Delta m_l = 0$  où  $m_s$  est le nombre quantique de spin et  $m_l$  le nombre quantique magnétique) entre ces deux niveaux en appliquant un champ micro-onde de fréquence  $\nu$  [75 et 76]. Deux conditions doivent être respectées : la direction du champ micro-onde doit être perpendiculaire au champ statique  $B_0$  et le champ magnétique  $B_0$  doit vérifier la condition de résonance :  $\Delta E = h\nu = g\beta B_0$  avec :  $h$  = constante de Planck,  $\nu$  = fréquence,  $g$  = facteur de Landé ;  $\beta$  = magnéton de Bohr et  $B_0$  = champ magnétique.

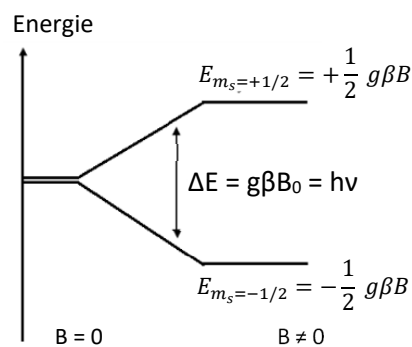


Figure 29 : Effet Zeeman et condition de résonance.

Le système se trouve dans un régime stationnaire : la connaissance des niveaux d'énergie suffit pour interpréter les spectres RPE (de la même manière que les spectroscopies d'absorption classiques).

### 2.1.2. L'interaction hyperfine

L'interaction hyperfine peut être décrite par le tenseur hyperfin qui est la somme d'une interaction isotrope appelée contact de Fermi  $H_F$  et d'une interaction de couplage dipôle-dipôle  $H_{DD}$  entre l'électron et le noyau. Le moment magnétique nucléaire est restreint à certaines orientations par rapport au champ magnétique externe. L'énergie magnétique de l'électron est alors affectée par l'orientation du moment magnétique du noyau. De ce fait, les niveaux d'énergie de l'électron sont chacun divisés en plusieurs sous-niveaux. Cette interaction du noyau et de l'électron est nommée l'interaction hyperfine. Il y a autant de sous-niveaux dus à la répartition hyperfine qu'il existe d'orientations du moment magnétique

nucléaire [81]. Le moment angulaire de rotation d'un noyau est décrit par un nombre quantique  $I$ . Cette interaction permet une décomposition de chaque niveau de spin électronique en  $2I+1$  sous-niveaux correspondant aux  $2I+1$  valeurs de  $m_I$  dont les énergies électroniques sont égales à :  $E(m_S = \pm \frac{1}{2}, m_I) = \pm \frac{1}{2} g\beta B_0 A m_I$ , où  $A$  = constante de couplage hyperfin [75].

#### a. L'interaction dipolaire

Cette interaction est décrite par la relation suivante [75] :

$$\widehat{H}_{DD} = \frac{-g_e \beta g_n \beta_n}{r^3} \left( I \cdot S - \frac{3(I \cdot r)(S \cdot r)}{r^2} \right)$$

avec :  $g_n$ , facteur  $g$  du noyau induit ;  $g_e$ , facteur  $g$  de l'électron libre (2,0023)

$\beta_n$  magnéton nucléaire ;  $\beta$  magnéton de Bohr

$r$  est la distance entre le noyau et l'électron

$I$  est l'opérateur de spin nucléaire ;  $S$  est l'opérateur du spin électronique.

#### b. L'interaction de contact de Fermi

Cette interaction est proportionnelle à la densité électronique du noyau. Elle est donnée par la relation suivante [75] :

$$\widehat{H}_F = a_{ISO} \vec{S} \cdot \vec{I}$$

avec :  $a_{ISO} = \frac{8\pi}{3} \frac{g_e \beta_e g_n \beta_n}{2S} |\psi(0)|^2$  ; constante de couplage isotrope

et  $|\psi(0)|^2$  est la densité de spin électronique sur le noyau.

### 2.1.3. L'interaction quadrupolaire

Le moment de spin est une propriété quantique intrinsèque associée à chaque particule comme sa masse ou encore sa charge électrique. Une des caractéristiques des noyaux quadrupolaires ( $I > \frac{1}{2}$ ) est qu'ils possèdent une distribution de charges positives non sphérique (Figure 30). [77]

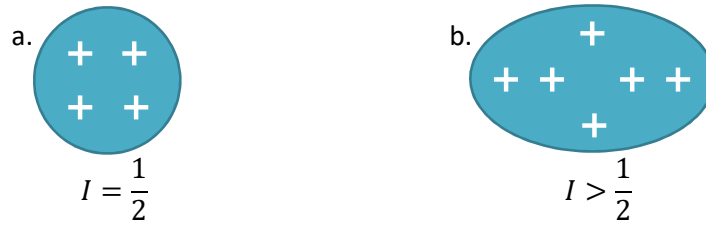


Figure 30 : Un noyau possédant une distribution sphérique de charge (a) ; un noyau quadrupolaire (b).

Cette distribution de charges non sphérique donne naissance à un moment quadrupolaire électrique, nommé Q. L'interaction quadrupolaire est induite par le moment quadrupolaire (Q) et le gradient de champ électrique, créé par les charges qui entourent le noyau (celles des électrons et des autres noyaux). Cette interaction produit alors un éclatement des niveaux d'énergie. Elle est décrite par l'hamiltonien suivant :

$$\widehat{H}_{NQ} = P_x I_x^2 + P_y I_y^2 + P_z I_z^2 = \frac{e_q^2 Q}{4I(2I-1)\hbar} [3I_z^2 - I(I+1)^2 + \eta(I_x^2 + I_y^2)]$$

Avec  $e_q$  le gradient de champ électrique sur le noyau et  $\eta = \frac{P_z - P_y}{P_x}$  le paramètre d'asymétrie ( $|P_z| > |P_y| > |P_x|$  et donc  $0 \leq \eta \leq 1$ ).

#### 2.1.4. Le phénomène de relaxation

La relaxation spin-réseau est la première cause d'élargissement des raies d'absorption (Figure 31). On suppose que le radical ne donne lieu à aucun phénomène d'échange (il n'y a pas, par exemple, de variation de structure du radical au cours du temps). La largeur de raie est alors une grandeur directement fonction des temps de relaxation [75] :

$$\Delta x = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{2T_2}$$

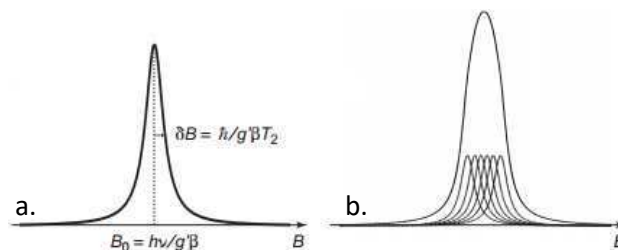


Figure 31 : Raies homogène (a) et inhomogène (b) [75].

La probabilité de transition entre les états de spin est proportionnelle à la densité d'énergie du rayonnement. Au fur et à mesure que la puissance micro-onde incidente augmente, l'intensité du signal aussi. Lorsque l'intensité passe par un maximum, la puissance qui augmentait se met à diminuer et élargit le signal. Cela signifie que le taux de population a

été déplacé artificiellement loin de sa valeur d'équilibre. Les processus qui rétablissent l'équilibre sont les processus de relaxation. La relaxation est le retour à l'équilibre, c'est un processus exponentiel caractérisé par un temps de relaxation. Le temps de relaxation est le temps pour lequel un système, n'étant pas à l'équilibre, dépasse les 63% de son retour à l'équilibre. Le temps de relaxation peut être déterminé en observant le retour à l'équilibre après avoir réduit la puissance micro-onde incidente. Le processus qui restaure le rapport d'équilibre entre les deux états ( $\pm 1/2$ ) est appelé temps de relaxation spin-réseau et est désigné par  $T_1$  [77].

Le second processus est la relaxation transversale ( $T_2$ ) qui est due au déphasage des spins. Il est lié aux interactions spins-spins qui créent des hétérogénéités de champ, et donc de fréquence de précession. Les spins n'ayant pas exactement la même fréquence, se déphasent rapidement. Cette relaxation spin-spin représente des échanges d'énergie au sein d'un système de spins sans qu'il y ait variation de l'énergie totale. Cette chute de l'aimantation transversale suit une courbe exponentielle décroissante. Le temps de relaxation  $T_2$  correspond au temps mis par l'aimantation transversale pour revenir à 37% de sa valeur initiale. La relaxation transversale est beaucoup plus rapide que la relaxation longitudinale :  $T_2$  est toujours inférieur ou égal à  $T_1$  [77].

### 2.1.5. L'instrumentation

La spectroscopie RPE est réalisée en maintenant une fréquence fixe et en faisant varier le champ magnétique avec un balayage de champ linéaire. Les spectromètres couramment utilisés sont ceux en bande X opérant à une fréquence de 9-10 GHz.

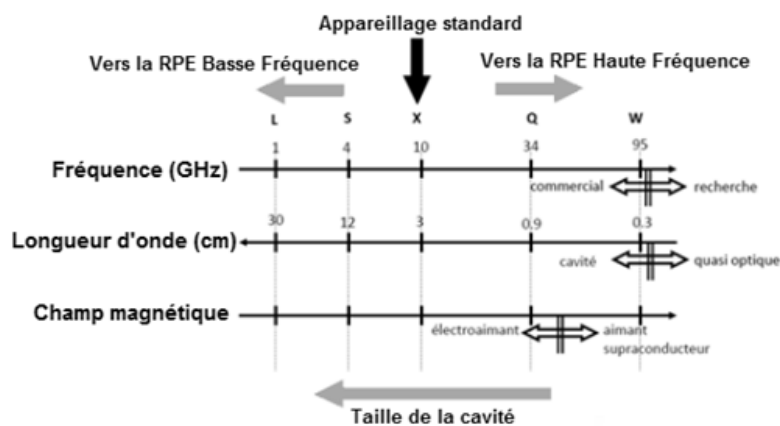


Figure 32 : Liste des différentes fréquences utilisées en RPE.



La figure 32 détaille les différents appareillages disponibles commercialement : L (1 GHz), S (3 GHz), X (10 GHz), Q (35 GHz), W (95 GHz). Une bande H à très haute fréquence existe et elle utilise une excitation optique (280 GHz, spectromètre du MPI-CNRS à Grenoble).

Un spectromètre RPE est constitué d'une source micro-onde, d'un électroaimant, d'un détecteur et d'une cavité (Figure 33). L'électroaimant crée le champ magnétique  $B_0$ . La source fournit la radiation micro-onde. Le détecteur permet la détection des micro-ondes réfléchies.

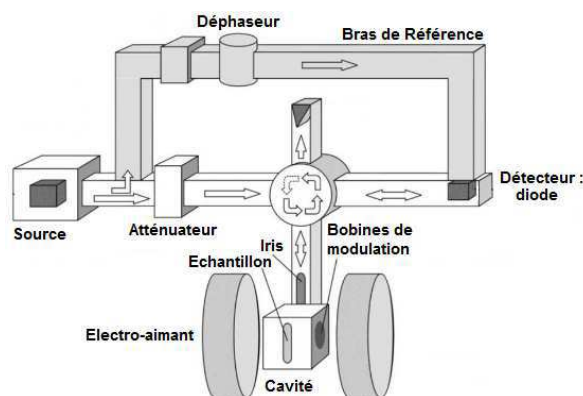


Figure 33 : Schéma de l'instrumentation RPE [78].

L'échantillon est placé dans la cavité, également appelée résonateur, qui est une boîte métallique rectangulaire ou cylindrique permettant d'amplifier les signaux. La cavité emmagasine l'énergie micro-onde : c'est ce qu'on appelle la résonance. Ainsi, à la résonance la puissance micro-onde réfléchi est minimale. La cavité est caractérisée par le facteur de qualité noté  $Q$  caractérisant l'efficacité de la cavité dans le stockage de l'énergie des micro-ondes. La sensibilité du spectromètre croît lorsque le facteur de qualité augmente [78].

### 2.1.6. Présentation d'un spectre RPE

Les transitions permises par les règles de sélection ( $\Delta m_s = \pm 1$ ,  $\Delta m_l = 0$ ) permettent d'observer de manière générale :

- $2n_l + 1$  raies RPE ayant des intensités proportionnelles aux coefficients du triangle de Pascal (avec  $n$  noyaux équivalents et de spin nucléaire  $I = \frac{1}{2}$ ).
- $\prod_{i=1}^n (2n_i I_i + 1)$  raies RPE pour un radical ayant  $n_1, n_2, \dots, n_k$  noyaux de spin nucléaire respectif  $I_1, I_2, \dots, I_k$ .

La dérivée première de la raie d'absorption est obtenue en introduisant un champ magnétique de modulation.

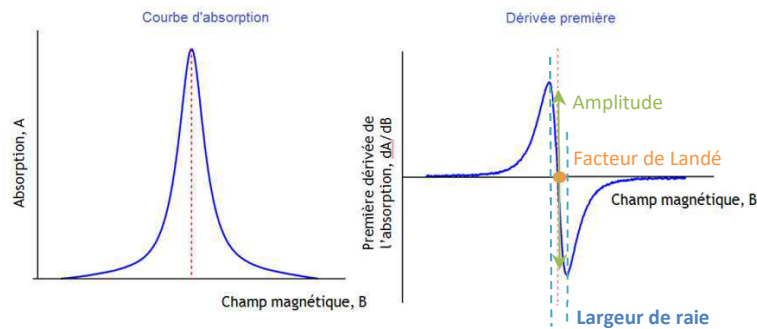


Figure 34 : Courbe d'absorption et dérivée première.

Le spectre RPE (Figure 34) est caractérisé par plusieurs paramètres : le facteur de Landé,  $g$ , permet de déterminer la nature et la symétrie de la molécule. L'amplitude du signal est proportionnelle au nombre de spin et la largeur de raie renseigne sur l'environnement chimique de l'électron. Certains paramètres peuvent être à l'origine d'un changement d'allure du spectre RPE :

- La puissance micro-onde
- La modulation d'amplitude

#### a. Phénomène de saturation

A une puissance ( $P$ ) de travail suffisamment élevée, l'absorption peut disparaître complètement. Cela résulte du fait que la population de l'état  $+1/2$  est devenue égale à celle de l'état  $-1/2$ , ce phénomène est appelé saturation.

En régime non-saturé, l'amplitude du spectre est proportionnelle à  $\sqrt{P}$ . Si le signal est faible, une puissance légèrement saturante peut permettre d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit ; en profitant de la croissance en début de saturation comme le montre la Figure 35. A une puissance saturante, le spectre peut se déformer si les différentes parties du spectre ne seaturent pas de la même façon [75].

En régime saturé, le signal d'absorption augmente moins vite que  $\sqrt{P}$ , passe par un maximum et tend vers zéro aux fortes puissances. Cette évolution dépend de la nature des raies (homogènes ou inhomogènes), du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ , de la forme et de la largeur de raie [75].

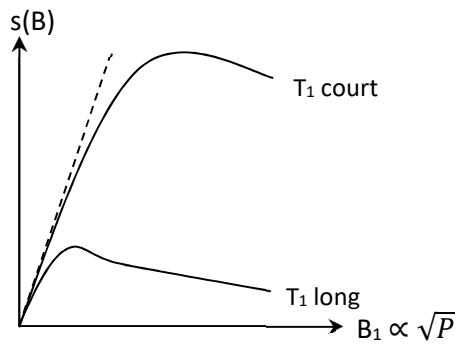


Figure 35 : Variation de l'amplitude du signal d'absorption en fonction du champ  $B_1$  [75].

### b. Phénomène de surmodulation

La modulation d'amplitude diminue la durée de vie des états entre lesquels a lieu la transition. Cela crée un élargissement de la raie (Figure 36). Lors de l'utilisation excessive de la modulation d'amplitude, une distorsion et déformation du signal a lieu (Figure 36). Par ailleurs la surmodulation déforme les raies de résonance mais ne modifie pas leur intensité [75].

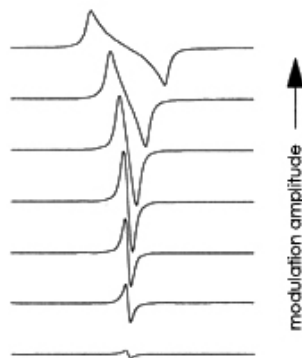


Figure 36 : Distorsion du signal due à l'utilisation excessive de la modulation d'amplitude [75].

En début de surmodulation, l'amplitude de la raie augmente avec  $B_m$  jusqu'à atteindre un maximum quand :  $B_m \approx 3\delta B_{pp}$  pour une raie lorentzienne et  $B_m \approx 2\delta B_{pp}$  pour une raie gaussienne, avec  $\delta B_{pp}$  = largeur de raie.

### 2.1.7. Paramètres utiles

Le signal de RPE est la dérivée de l'absorption résonante qui est enregistrée en fonction du champ magnétique et à fréquence constante. Il n'y a donc pas d'accès direct à la dynamique du système étudié (temps de relaxation). C'est la position du signal, sa forme, sa largeur et son intensité qui seront analysées. La puissance absorbée par l'échantillon

correspond à la valeur moyenne de l'énergie électromagnétique reçue par l'échantillon. Le signal de RPE est donc proportionnel à la quantité d'échantillon.

#### a. Facteur de Landé

Cette grandeur donne des informations sur la nature chimique et la structure électronique des espèces paramagnétiques. Il est mesuré précisément à partir du champ magnétique  $B_0^{RES}$  au centre de la raie, en utilisant une substance de référence, le diphénylpicrylhydrazole ou DPPH ( $g_{dpph} = 2,0037$ ).

$$g = \frac{h\nu}{\beta B_0^{RES}}$$

Le facteur de Landé,  $g$ , permet de rendre compte des valeurs expérimentales, c'est-à-dire des déviations de  $g$  par rapport à la valeur de l'électron libre (2,0023). La principale raison de déviation du facteur  $g$  est le couplage spin-orbite qui résulte de la contribution orbitale du moment magnétique. Le moment angulaire orbitale  $L$  est lié au moment magnétique donné par  $\mu_L = \beta L$ .

Pour des radicaux organiques, la déviation du facteur  $g$  (par rapport à  $g_e$ ) est faible (moins de 1%) mais pour des atomes lourds tels que les métaux de transition, la déviation est plus importante. Prenons l'exemple du radical méthyle : le facteur  $g$  est de 2,0026 ce qui est très proche du facteur  $g$  de l'électron libre. Quant à l'oxalate de cuivre, il possède un facteur  $g$  de 2,13.

Le tenseur  $\vec{g}$  peut être représenté comme une ellipsoïde caractérisée par les valeurs principales ( $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$ ) dépendant de l'orientation des axes de symétrie de l'entité paramagnétique par rapport au champ magnétique  $B$  (Figure 37).

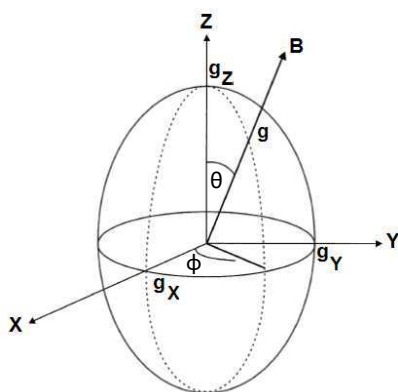


Figure 37 : Ellipsoïde caractérisant le tenseur  $g$ .

Dans un solide, les molécules paramagnétiques ont une orientation fixe alors qu'en solution, l'anisotropie est moyennée. Il existe différents types de symétrie comme décrit dans la Figure 38 [77 et 78].

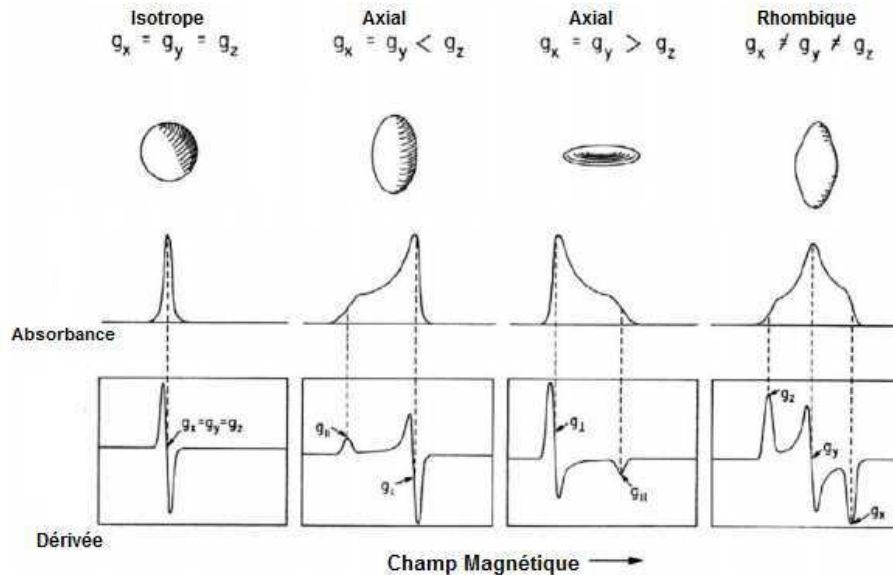


Figure 38 : Effet de l'anisotropie sur le spectre RPE [78].

La molécule est qualifiée d'isotrope si quelle que soit son orientation dans l'espace, le facteur  $g$  est équivalent (symétrie cubique ou tétraédrique). Si la molécule a une symétrie axiale, alors les directions  $x$  et  $y$  seront équivalentes et l'axe  $z$  sera différent. Pour une molécule de symétrie rhombique, le facteur  $g$  dépendra de son orientation dans l'espace. Les expressions  $g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$  sont fréquemment utilisées. Le facteur  $g_{\parallel}$  est la valeur de  $g$  mesurée quand l'axe principal de la molécule est parallèle au champ magnétique ( $B_0$ ). Le facteur  $g_{\perp}$  quant à lui est la valeur de  $g$  quand l'axe principal de la molécule est perpendiculaire au champ magnétique ( $B_0$ ).

#### b. Largeur de raie

La largeur de raie est directement reliée à l'interaction hyperfine non résolue et à la concentration en spins. Dans le cas d'une concentration locale élevée, les électrons sont en interaction d'échange rapide et la raie RPE est donc rétrécie ce qui lui confère une forme lorentzienne. Cette forme de raie, possède une largeur de raie pic à pic ( $\Delta B_{PP}$ ) liée au temps de relaxation spin-spin  $T_2$  par l'équation suivante [75 et 76] :

$$\Delta B_{pp} = \frac{2}{\gamma\sqrt{3}} \frac{1}{T_2}$$

avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique ( $1,76 \times 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{G}^{-1}$ )

Lorsque c'est l'interaction hyperfine qui domine, la raie prend une forme gaussienne de largeur de raie :

$$\Delta B_{pp} = \frac{\sqrt{\frac{8 \ln 2}{g^2 \beta^2} \sum_{i,l} N_l \xi_i A_{i,l}^2 \frac{[I_{i,l}(I_{i,l} + 1)]}{3}}}{\sqrt{2 \ln 2}}$$

avec  $N_l$  : le nombre de noyaux dans la couche  $l$  ;  $\xi_i$  : l'abondance relative de l'isotope  $i$  et  $A_{i,l}$  : l'interaction hyperfine avec le noyau  $i$  dans la couche  $l$ .

### c. Forme de raie

Un signal de RPE aura toujours une forme comprise entre un signal gaussien et lorentzien qui sont les deux formes limites (Figure 39). Une forme de raie gaussienne est observée pour des spins électroniques interagissant avec des spins nucléaires ou électroniques voisins à travers des interactions magnétiques dipolaires. Une forme de raie lorentzienne apparaît pour des interactions dipolaires dans des systèmes magnétiquement dilués ou au contraire, à la concentration en spins électroniques très élevée.

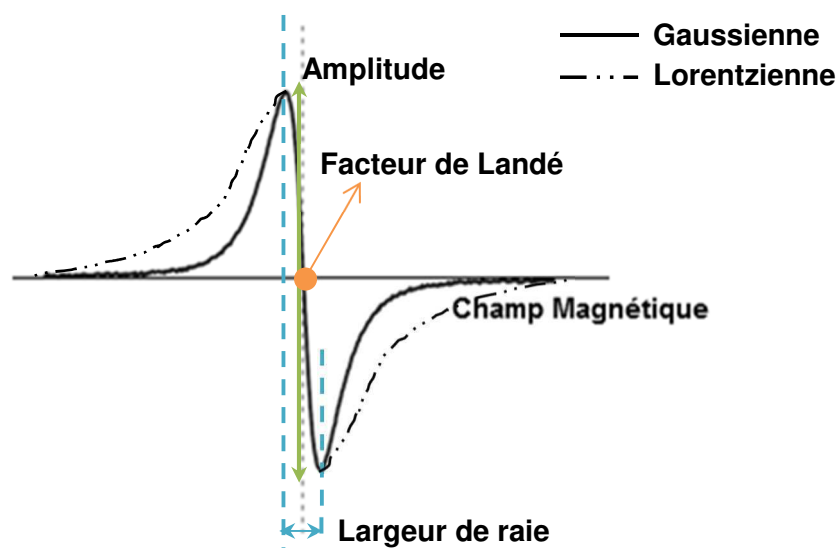


Figure 39 : Formes de raie RPE.

## 2.2. L'imagerie RPE

Une information spatiale est souvent utile en plus des données spectrales obtenues par analyse RPE en onde continue. L'imagerie de la distribution de spin par des méthodes de résonance magnétique s'est développée rapidement depuis 1973. Paul Lauterbur a décrit un procédé utilisant un codage de fréquence par application du gradient de champ magnétique, pouvant générer des images de résonance magnétique [78 et 79]. En 1979, Hoch et Day ont décrit la distribution des centres de couleur dans les diamants naturels, permettant de prouver la faisabilité de l'imagerie par RPE [78 et 80]. Plusieurs études ont été menées pour développer cette technique en raison de nombreuses applications potentielles notamment : la science des matériaux, y compris les polymères, céramiques, semi-conducteurs, matériaux inorganiques ainsi que leurs défauts et impuretés. L'essor de cette technique est dû majoritairement à son application dans des études médicales et biologiques afin de permettre une visualisation in vivo [78].

### 2.2.1. L'imagerie spatiale

Le principe de l'imagerie par RPE repose sur l'utilisation d'un gradient de champ magnétique. En RPE, en raison des trop grandes longueurs d'onde utilisées dans cette technique, l'imagerie classique par balayage spatial du volume étudié avec la détection simultanée de la réponse spectrale ne permet pas une bonne résolution.

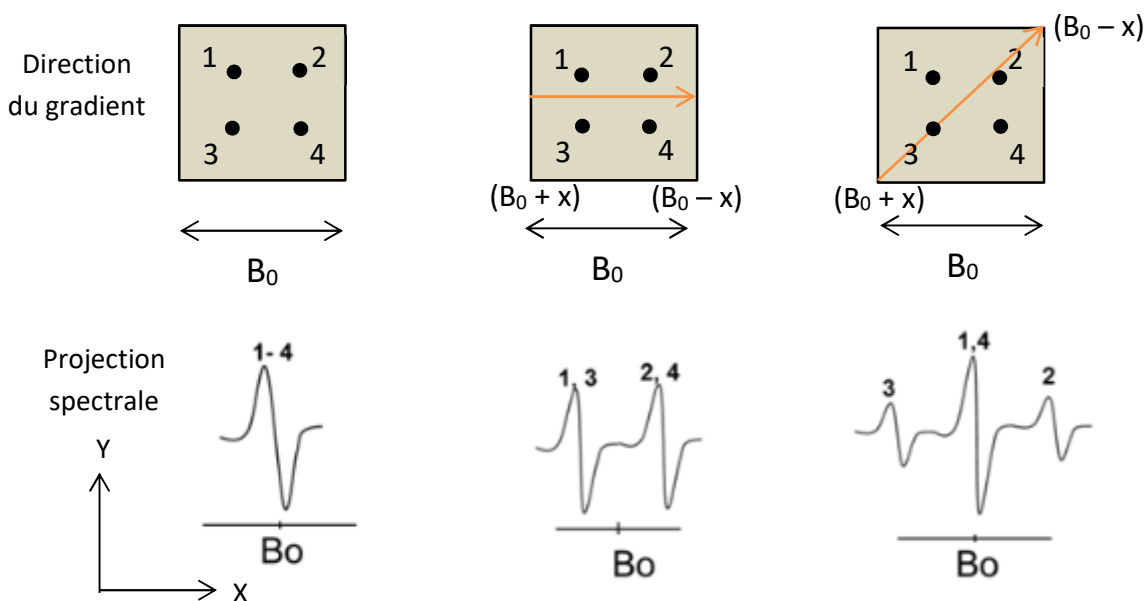


Figure 40 : Principe des gradients de champ pour l'imagerie par RPE [78].

Pour observer la densité spatiale des spins, un gradient linéaire de champ magnétique peut être appliqué. Le concept de champ progressif dans l'imagerie par RPE est présenté à la Figure 40.

Dans un espace à deux dimensions sous un champ magnétique homogène  $B_0$ , une espèce paramagnétique est répartie de façon homogène sur les quatre points notés dans la figure 40. Le signal RPE provenant de tout l'espace ne se compose que d'un pic correspondant à l'état de résonance  $B_0 = B_{res}$ , signifiant que le signal RPE ne contient aucune information spatiale et l'emplacement des centres individuels n'est pas identifiable [78].

Lorsque le gradient linéaire du champ magnétique est appliqué, les différences entre certains centres peuvent être observées. L'application du gradient linéaire du champ magnétique le long de l'axe  $x$  (Figure 40) : les spins 1 et 3 sont situés dans un champ magnétique différent des spins 2 et 4. Par conséquent, deux pics apparaissent dans le signal RPE car la condition de résonance est différente pour les spins 1, 3 et les spins 2, 4. Ainsi, on peut dire que ce signal contient une partie de l'information spatiale du système. En effet, les amplitudes identiques des pics RPE indiquent que la densité de spins dans ces deux emplacements différents est similaire [78].

Si l'orientation du gradient change, des informations supplémentaires peuvent être obtenues. Lorsque le gradient est appliqué dans la direction diagonale du plan  $XY$ , les centres 1 et 4 sont dans le même champ, donnant un pic unique dans le spectre, alors que les centres 2 et 3 répondent à des conditions de résonance différentes. En conséquence, trois pics distincts apparaissent dans le spectre RPE (Figure 40).

Les informations spatiales utiles peuvent être codées dans l'ensemble des spectres RPE en appliquant un nombre élevé de projections pour différentes orientations de champ magnétique. L'imagerie par RPE spatiale en onde continue utilise le gradient de champ magnétique à grandeur constante. Après l'enregistrement du premier spectre à une orientation de gradient donné, le gradient tourne d'un angle fixe, pour effectuer le second spectre et ainsi de suite. En fonction du nombre de projections le gradient tournera d'un certain angle, par exemple dans la gamme de 0-180 degrés pour l'imagerie 2D. Afin d'extraire l'information spatiale, certains algorithmes mathématiques doivent être appliqués pour reconstruire l'image (Figure 41) [78].



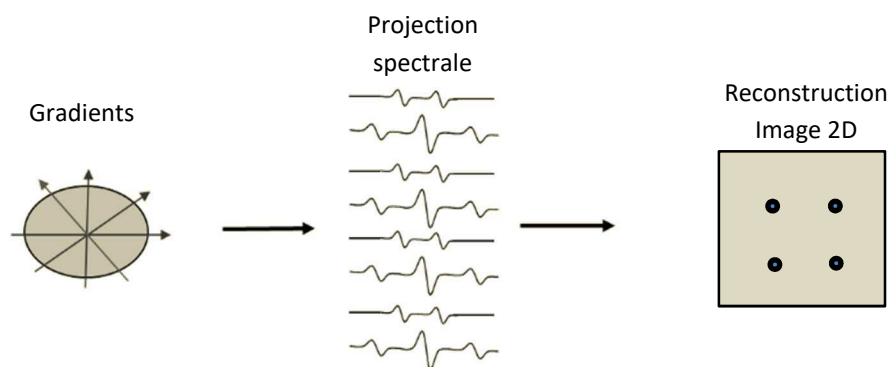


Figure 41 : Etapes pour l'obtention d'une image par RPE [78].

### 2.2.2. L'imagerie spectrale spatiale

Pour les échantillons ayant une structure complexe, il est impossible d'obtenir une cartographie précise des spins car les informations obtenues sont limitées au nombre de spin et non à leur nature car la forme spectrale est supposée invariante dans tout l'objet pendant la reconstruction spatiale. Ainsi, une dimension spectrale supplémentaire est nécessaire. Pour ajouter la dimension spectrale aux images spatiales, des projections le long d'une direction donnée du gradient de champ magnétique à diverses grandeurs de gradient sont collectées. Ainsi, l'espace de gradient d'échantillonnage est réalisé en utilisant non seulement différentes orientations de gradient (comme dans l'imagerie spatiale) mais aussi des amplitudes différentes. Le changement de l'amplitude du gradient dans l'image spectrale/spatiale est mathématiquement équivalent à la rotation de la direction de projection en image spatiale. Dans le cas le plus général, la combinaison d'une acquisition spatiale et spectrale 2D donne une image spectrale/spatiale 2D dans laquelle la forme de la ligne RPE est mesurée dans chaque voxel [78]. Un voxel permet la représentation de volumes à partir de plusieurs images de coupes : c'est un pixel tridimensionnel.

## 2.3. La RPE en onde pulsée

Dans le cas de la RPE en onde continue, on considère un état stationnaire d'interaction entre le rayonnement électromagnétique et le système de spins. L'un des défauts majeurs de la RPE en onde continue est un manque de résolution lors d'interactions plus petites que la largeur de raie. La RPE en onde pulsée peut résoudre ce défaut si la raie est inhomogène, c'est-à-dire composée de paquets de spin qui peuvent être refocalisés afin de créer un écho de spin. Les techniques ESEEM (Electron Spin Echo Enveloppe Modulation) et HYSCORE (HYperfine

Sub-level CORrElation) ne peuvent être appliquées qu'avec la présence d'un écho de spin modulé par l'interaction hyperfine.

### 2.3.1. L'écho de spin

En RPE impulsionnelle, l'onde électromagnétique est appliquée pendant de brèves impulsions. En présence du seul champ magnétique statique B créé par l'électroaimant, les moments magnétiques du système adoptent, du point de vue de la mécanique classique, un mouvement de précession autour de B à la fréquence de Larmor ( $\nu_L$ ) [76].

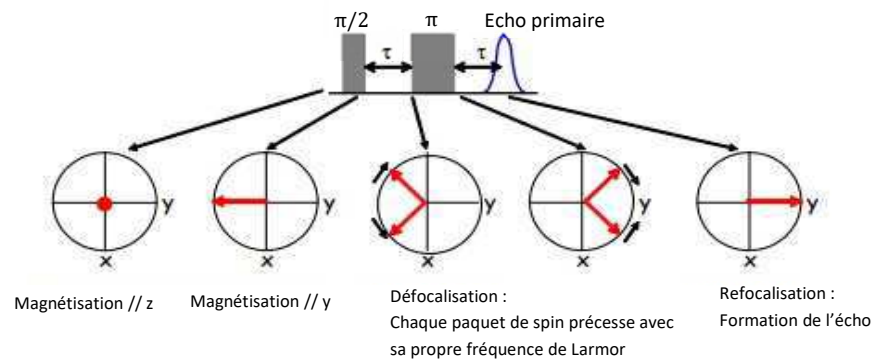


Figure 42 : Obtention d'un écho primaire [76].

La première impulsion  $\frac{\pi}{2}$ , permet de faire basculer l'aimantation dans le plan mesurable. Le temps  $\tau$  séparant les deux impulsions permet aux différents paquets de spin de se défocaliser à des vitesses différentes. Ils sont refocalisés par l'impulsion  $\pi$  ce qui permet d'obtenir un écho au bout d'un temps  $\tau$  après la seconde impulsion (Figure 42) [76].

### 2.3.2. L'ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation)

L'ESEEM à deux impulsions (ESEEM-2P) est la séquence d'impulsion la plus simple, décrite dans la Figure 43. Le principe de l'ESEEM est lié à la décroissance de l'intensité de l'écho quand  $\tau$  augmente. L'intensité est modulée par la composante anisotrope de l'interaction hyperfine. En extrayant la modulation de l'écho et en effectuant une transformée de Fourier, on a accès aux fréquences nucléaires et aux couplages hyperfins (Figure 43) [76].

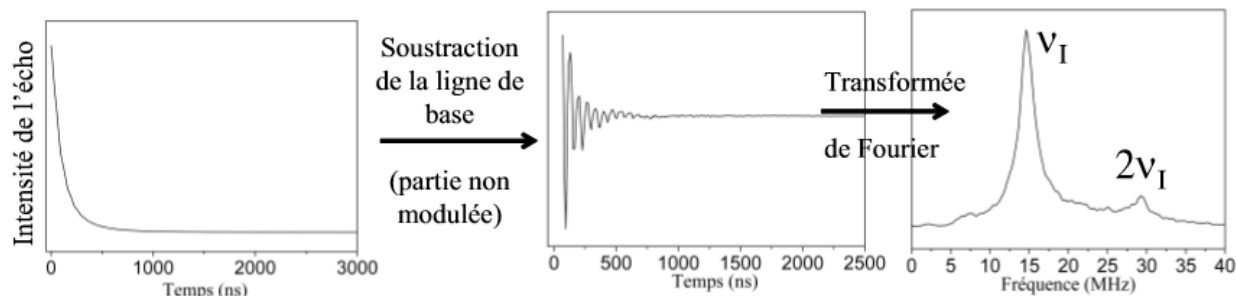


Figure 43 : Etape d'obtention d'un spectre ESEEM [76].

La mauvaise résolution due à la largeur trop importante des raies est le principal inconvénient de cette technique. Les différents signaux peuvent se recouvrir entre eux et l'interaction hyperfine devient alors difficile, voire impossible à mesurer. Pour améliorer cette résolution il faut que la largeur de raie soit beaucoup plus faible, ce qui est possible en utilisant l'ESEEM-3P [76].

L'ESEEM à trois impulsions (ESEEM-3P) est la séquence dite de l'écho stimulé, détaillée dans la Figure 44.

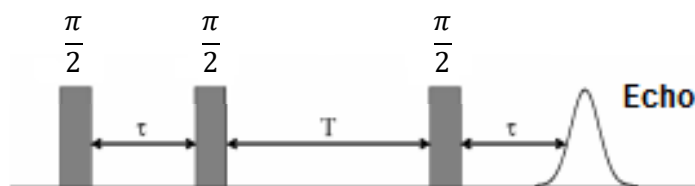


Figure 44 : Séquence d'impulsions de l'ESEEM-3P [76].

Les expériences sont effectuées à  $\tau$  fixe et la décroissance de l'écho est mesurée en fonction du temps  $T$ . Les spectres ESEEM-3P sont centrés sur les fréquences nucléaires, ou sur des multiples (s'il y a des transitions à plusieurs quanta).

Le principal inconvénient de cette séquence est sa dépendance au temps  $\tau$  ce qui entraîne des phénomènes d'extinction du signal des noyaux (« Blindspot ») à des valeurs particulières de  $\tau$ . Pour pallier ce phénomène, il faut effectuer plusieurs spectres à différentes valeurs de  $\tau$ . De plus, cette séquence possède une mauvaise résolution pour les fréquences inférieures à 5 MHz. Le recouvrement des signaux est d'autant plus important que la majorité des noyaux ont de faibles fréquences de Larmor. Pour augmenter la résolution, les séquences à quatre impulsions sont nécessaires : l'ESEEM-4P et l'HYSCORE [76].

### 2.3.3. L'ESEEM-4P et l'HYSCORE (HYperfine Sub-level CORrELation)

Le fait d'intercaler une impulsion  $\pi$  entre les deux dernières impulsions permet d'observer en ESEEM-4P des combinaisons et des transitions multi-quanta qui étaient visibles avec l'ESEEM-2P, mais qui n'étaient pas observables avec l'ESEEM-3P.

En ESEEM-4P, on n'observe que des signaux à la fréquence propre, ou ses multiples ou des combinaisons entre plusieurs noyaux. L'avantage de cette méthode est une séparation plus facile des différents noyaux pour les identifier, à l'aide du signal de combinaison. Cette séquence est toujours soumise au phénomène d'extinction du signal des noyaux, ce qui nécessite de répéter la séquence pour différentes valeurs de  $\tau$ . Le problème de la résolution du spectre aux basses fréquences subsiste mais il est résolu en travaillant à deux dimensions, en faisant varier les temps  $T_1$  et  $T_2$  de manière indépendante : c'est la séquence HYSCORE [76].

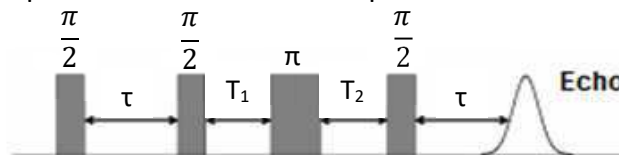


Figure 45 : Séquence d'impulsion pour l'ESEEM-4P ( $T_1 = T_2$ ) et de l'HYSCORE ( $T_1 \neq T_2$ ) [76].

Pour obtenir un spectre HYSCORE, la même séquence d'impulsion que l'ESEEM-4P est utilisée à la différence qu'il y a deux variables temporelles indépendantes :  $T_1$  et  $T_2$  (Figure 45). Il faut à présent effectuer une transformée de Fourier à deux dimensions [76]. Dans une expérience HYSCORE, caractérisée par la séquence d'impulsions  $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2} - t_1 - \pi - t_2 - \frac{\pi}{2} - \tau - \text{echo}$ , la première partie de la séquence ( $\frac{\pi}{2} - \tau - \frac{\pi}{2}$ ) crée des cohérences nucléaires (superpositions cohérentes des états  $m_i$ ) dans les deux collecteurs  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  état. L'impulsion  $\pi$  transfère chaque cohérence nucléaire d'un état  $m_s$  à l'autre et la dernière impulsion  $\frac{\pi}{2}$  transfère toutes les cohérences nucléaires à la cohérence électronique (superposition cohérente de  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  états) pour la détection.

Le spectre est composé de quatre quadrants équivalents deux à deux par une symétrie centrale (Figure 46).

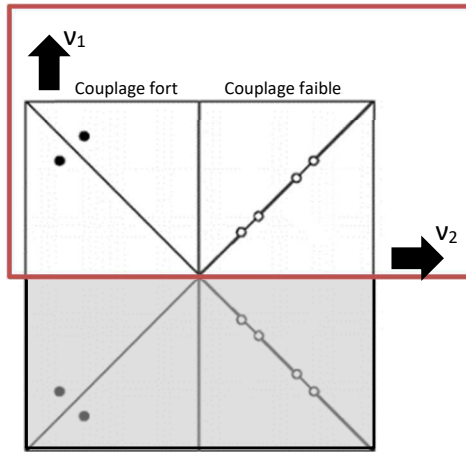


Figure 46 : Quadrants d'un spectre HSCORE.

Le premier quadrant, appelé quadrant positif (avec  $v_1$  et  $v_2 > 0$ ) correspond au cas où le couplage ( $A$ , exprimé en MHz) est au minimum deux fois inférieur à la fréquence propre du noyau considéré :  $A < 2v_1$ , c'est le quadrant des couplages faibles. Le deuxième quadrant, appelé quadrant négatif (avec  $v_1 > 0$  et  $v_2 < 0$ ) correspond à la situation  $A > 2v_1$ , c'est le quadrant des couplages forts. Pour interpréter un spectre HSCORE, les diagonales ( $v_1 = v_2$ ) sont tracées pour regarder leurs intersections avec le spectre ce qui permet d'identifier les noyaux qui interagissent avec le spin électronique. La quantification du couplage est possible grâce à la deuxième dimension fréquentielle du spectre qui permet d'obtenir un gain très important par rapport à l'ESEEM-4P. Il faut analyser le « ridge » qui correspond à l'extension du signal selon l'anti-diagonale d'équation :  $v_2 = 2v_1 - v_1$  et effectuer les mesures indiquées sur la Figure 47. On peut ainsi accéder à la valeur totale du couplage hyperfin total [76] :

$$A = a_{iso} + T(3\cos^2\theta - 1)$$

avec  $a_{iso}$  : composante isotrope, mesurée à partir de l'extension maximal du ridge ( $|2T + a_{iso}|$ ) et  $T$  : composante dipolaire, déterminée à partir du décalage vertical par rapport à l'anti-diagonale.

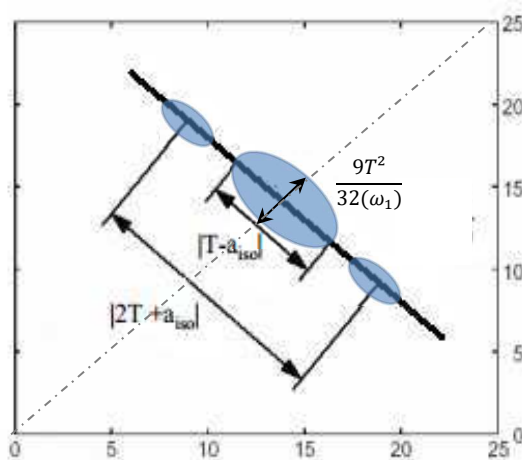


Figure 47 : Détermination des paramètres du couplage hyperfin  $a_{iso}$  et  $T$  [76].

Le principal inconvénient de la spectroscopie HYSORE reste encore le phénomène de « blindspot » qui peut être contourné en effectuant des spectres à différentes valeurs de  $\tau$ .

## 2.4. Procédure expérimentale

Les conditions expérimentales des différentes techniques utilisées sont résumées dans ce paragraphe.

### 2.4.1. La RPE en onde continue

Les espèces paramagnétiques peuvent être étudiées et quantifiées en RPE en onde continue. Toutes les analyses ont été effectuées avec un spectromètre Bruker ELEXSYS E500 opérant en bande X. Lorsque le signal est faible, l'utilisation d'une puissance saturante permet de profiter de la croissance du signal mais le risque est de déformer le spectre en l'élargissant. La présence de nombreuses espèces de nature différente au sein des échantillons implique l'utilisation de plusieurs conditions expérimentales. Les métaux demandent une modulation d'amplitude élevée alors que les radicaux organiques demandent une modulation d'amplitude plus faible [83]. Ces spectres ont été enregistrés sous des conditions d'analyses permettant la non saturation du signal comme décrit au tableau 6.

	Radicaux organiques + Weak Pitch	Radicaux avec noir de carbone	Métaux de transition + CuSO <sub>4</sub>
Puissance micro-onde (mW)	2	25,26	
Modulation d'amplitude (G)	1 ou 0,1	1	7
Constante de temps (ms)	40,96		
Temps de balayage (s)	167,66		
Nombre de points	4096		
Nombre d'accumulation	10	1	

Tableau 6 : Conditions analytiques pour l'analyse en RPE.

Le « Weak Pitch » (1209W 147N) de Bruker a été utilisé comme référence standard pour quantifier les radicaux organiques. Cette référence contient une concentration connue en spin/masse ( $1,29 \cdot 10^{13}$  spins.g<sup>-1</sup>). Le sulfate de cuivre a été utilisé comme référence pour quantifier les espèces de Cu<sup>2+</sup>. La concentration de spin est donnée par la double intégration de la première dérivée du signal RPE. Ils ont été analysés dans les conditions détaillées en tableau 6.

### 2.4.2. L'imagerie RPE

Les images RPE ont été enregistrées en utilisant un spectromètre Bruker ELEXSYS E580 avec deux bobines orthogonales à gradient cylindrique refroidi à l'eau. Les signaux ont été acquis avec une fenêtre spatiale de 12 mm jusqu'à 15 mm selon la taille de l'échantillon et une puissance de gradient de  $175\text{G}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Les images bidimensionnelles (2D) ont été acquises avec une taille de  $512 * 512$  pixels, ce qui donne une taille de pixel de 0,02 mm avec une collection de 402 angles dans les deux directions YZ. La puissance micro-onde et la modulation d'amplitude sont respectivement de 2 mW et 2 G.

L'un des plus grands défis de l'imagerie par RPE est la reconstruction rapide et efficace de l'image. Dans le cas le plus simple, l'image peut être reconstruite par une méthode de rétroprojection. Après avoir effectué un certain nombre de projections sous une orientation de gradient différente, la procédure de rétroprojection est appliquée et l'intensité totale du signal dans chaque pixel d'image 2D est résumée. Le traitement d'image implique la déconvolution de l'ensemble du signal acquis sous les gradients de champ magnétique à partir du signal de référence collecté sans gradient. L'algorithme de rétroprojection utilisant la transformation de Radon a été appliqué au signal déconvolué afin de reconstruire l'image, en donnant la répartition spatiale des espèces radicalaires et du cuivre sans distinction possible.

### 2.4.3. La RPE en onde pulsée

Les interactions hyperfines ont été étudiées à 5K par RPE pulsée avec un spectromètre Bruker ELEXSYS E580 équipé d'un cryostat à hélium pour effectuer des mesures à basse température. Les expériences 2D-HYSCORE sont enregistrées à 3427 G pour les radicaux organiques et à 3350 G pour le cuivre. Les impulsions  $\frac{\pi}{2}$  et  $\pi$  sont de 16 et 32 ns, respectivement. Un délai  $\tau$  de 200 ns et 136 ns entre les deux premières impulsions  $\frac{\pi}{2}$  donne la meilleure sensibilité et la meilleure résolution pour la détection des signaux  $^{14}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ .

## 3. La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)

Les techniques analytiques à plasma induit (ICP, abréviation de l'anglais « Inductively Coupled Plasma ») mesurent quantitativement et simultanément les teneurs en éléments d'un matériau. Les éléments qui ne peuvent être mesurés par ces méthodes sont l'hydrogène, le carbone, l'oxygène, l'azote et les halogènes. Les échantillons solides doivent être mis en solution, généralement par digestion acide.

### 3.1. Le principe

La méthode consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ou parfois d'hélium. Les atomes de la matière à analyser sont alors transformés en ions. L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide), et doit donc subir les changements d'états suivants : fusion, vaporisation, ionisation. L'échantillon sous forme d'aérosol est généré par un nébuliseur, ultrasonique ou physicochimique (électrospray). Des nébuliseurs dits « à injection directe » ont été développés, permettant la formation de l'aérosol directement au sein du plasma et évitant une perte d'échantillon dans la chambre de nébulisation. Quelle que soit la méthode de nébulisation utilisée, l'introduction de l'échantillon a lieu au centre du plasma, parallèlement au flux de gaz plasmagène. L'échantillon doit être introduit dans le plasma sous une forme finement divisée, car les puissances utilisées (généralement inférieures à 2 000 watts de puissance incidente) ne permettent pas de traiter des particules de taille supérieure au micromètre durant leur temps de résidence au sein du plasma [81].

Les ions sont injectés dans l'analyseur, puis détectés. Les deux principales techniques mises en œuvre sont la spectrométrie d'émission atomique (AES) et la spectrométrie de masse (MS).

#### 3.1.1. L'ICP AES

Pour la spectrométrie d'émission optique, on parle d'ICP-optique ou d'ICP AES (atomic emission spectrometry) ou d'ICP OES (optical emission spectrometry). Le spectromètre d'émission optique couplé à un plasma inductif (ICP AES) permet le dosage des principaux éléments (Figure 48).



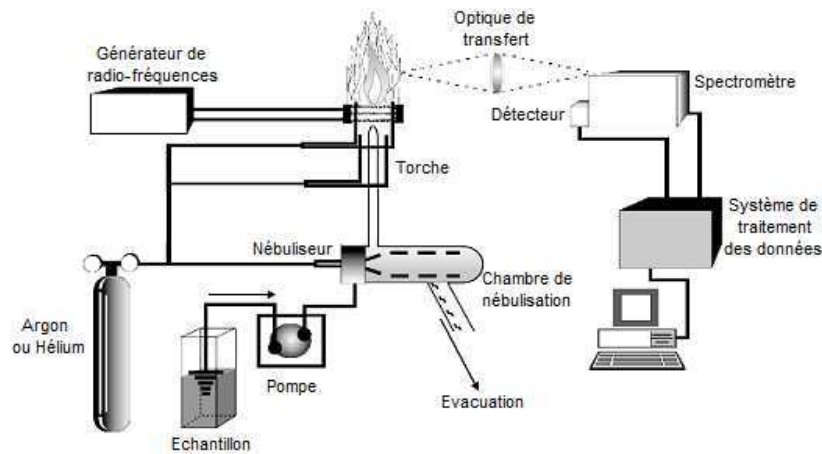


Figure 48 : Principe de fonctionnement de l'ICP AES [81].

Cette technique de quantification est basée sur l'analyse par spectrométrie optique de photons générés par plasma à couplage inductif. Les atomes de l'échantillon sont excités (ionisés) à un niveau énergétique supérieur. Lorsqu'ils quittent le plasma, ils se recombinent avec un électron, le retour à l'état stable est accompagné de l'émission d'une série d'ondes électromagnétiques dans la gamme du spectre UV/visible (photon) caractéristique de chaque élément. La lumière émise par le plasma est analysée par un ou plusieurs monochromateur(s) ou un polychromateur, ou encore une combinaison des deux (Figure 48). La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée. L'intensité de la radiation est proportionnelle à la concentration de l'élément : son intensité est comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue (étalon), analysé dans les mêmes conditions.

La sensibilité intrinsèque de la méthode et la présence de très nombreuses raies adjacentes, parfois peu ou pas séparées par les mono- et polychromateurs, font que cette technique est appliquée essentiellement pour l'obtention rapide et précise des compositions en éléments majeurs. Les limites de détection sont de l'ordre du  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  en phase liquide et au  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en phase solide. C'est également la seule technique supportant l'introduction d'échantillons liquides chargés en sels ou l'analyse de solvants organiques [81].



grâce à l'utilisation de deux types de calibrations : externe (solutions étalons) et interne (spikes).

L'ICP MS est devenue incontournable pour l'analyse simultanée des éléments en traces et « ultra-traces » (éléments dont la teneur est inférieure à  $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). La pureté des matériaux utilisés est importante et la principale source d'erreur est la préparation. La résolution « ultra-traces » apporte des contraintes qui ne peuvent être garanties qu'en salle blanche. L'ICP MS a atteint une limite liée à son environnement et non à ses performances [81].

## 3.2. Procédure expérimentale

### 3.2.1. Préparation des échantillons

Compte tenu de la diversité des échantillons et des moyens techniques disponibles au laboratoire, l'option la plus appropriée était une minéralisation par voie sèche (dry ashing). La procédure consiste en une calcination des échantillons. Ils sont pesés avant d'être calcinés. Le protocole de calcination est composé d'une rampe pour monter à  $600^\circ\text{C}$  en deux heures puis une phase de stabilisation à  $600^\circ\text{C}$  pendant quatre heures. Cette calcination permet de décomposer quantitativement toute matière organique pouvant interférer avec les techniques de mesure, suivie d'une remise en solution du résidu obtenu en milieu acide [88, 89]. Les résidus calcinés sont repris dans 2 mL d'acide nitrique ultrapur (Fisher Scientific, 67-69%, Optima grade) et sont chauffés au reflux à  $120^\circ\text{C}$  pendant 12h dans des béchers en téflon. Le contenu est ensuite concentré par évaporation pendant 1h à  $120^\circ\text{C}$ , puis 10 mL d'eau ultrapure (Milli-Q, Merck Millipore, résistivité de  $18,2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à reflux à  $100^\circ\text{C}$  pendant 1h. Après refroidissement à température ambiante, les solutions sont filtrées ( $0,45 \mu\text{m}$ , acétate de cellulose, Sartorius) puis analysées [82 et 83].

### 3.2.2. L'analyse

Les échantillons ont été analysés par ICP AES. Les éléments sous le seuil limite de quantification ont ensuite été analysés par ICP MS. L'ICP AES utilisé est un Varian Vista Pro à visée axiale, les conditions analytiques sont détaillées dans le tableau 7 :

Puissance RF (W)	1200
Flux du plasma d'Ar (L.min <sup>-1</sup> )	15
Flux auxiliaire d'Ar (L.min <sup>-1</sup> )	1,5
Pression du nébuliseur (kPa)	250
Type de chambre à pulvériser	Sturman-Masters
Type de nébuliseur	V-groove

**Tableau 7 : Conditions analytiques pour l'analyse en ICP AES.**

L'ICP MS utilisé est un Thermo Elemental X-Series. Les analyses ont été réalisées en utilisant la cellule de collision/réaction avec une discrimination en énergie cinétique afin d'éliminer les interférences spectrales. Les conditions analytiques sont détaillées dans le tableau ci-dessous :

Puissance RF (W)	1400
Flux du plasma d'Ar (L.min <sup>-1</sup> )	16
Flux auxiliaire d'Ar (L.min <sup>-1</sup> )	1,2
Flux du nébuliseur d'Ar (L.min <sup>-1</sup> )	0,8
Type de chambre à pulvériser	Bead impact at 3°C
Type de nébuliseur	Micromist
Flux d'Hélium (mL.min <sup>-1</sup> )	3,75
<b>Flux de dihydrogène (mL.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>0,45</b>

**Tableau 8 : Conditions analytiques pour l'analyse en ICP MS.**

## 4. La spectrométrie de masse à temps de vol pour l'analyse directe en temps réel (DART)

L'analyse directe en temps réel dite « DART » est une technique d'analyse couplée à la spectrométrie de masse permettant l'étude des gaz, liquides et solides dans les conditions ambiantes (à pression atmosphérique). Les sources d'ions utilisées traditionnellement dans la spectrométrie de masse nécessitent l'introduction d'échantillons dans un système sous vide. Cependant, cette exigence sévère limite l'analyse de nombreux composés. Notamment, les échantillons solides doivent être introduits à l'aide d'une sonde d'insertion directe et d'un système de verrouillage sous vide. Les sondes d'insertion peuvent entraîner une défaillance du vide et / ou une contamination de la source d'ions si une grande quantité d'échantillon est introduite. La source DART surmonte toutes ces limitations. Ces dernières années, la popularité du DART s'est accrue grâce à sa capacité à analyser différents types de mélanges

complexes afin d'en déterminer leur composition [84]. Des applications ont été effectuées dans différents domaines comme la criminalistique, la métabolique, la pharmacocinétique, la pétrochimie et l'agroalimentaire [84].

## 4.1. Le principe

Le DART permet l'analyse des ions positifs et négatifs des échantillons sans une préparation contraignante, sous une forme solide, liquide ou gazeuse. Cette technique est basée sur une nouvelle source d'ionisation des composés permettant une analyse directe à l'air libre et à pression atmosphérique. La thermalisation (retour à un équilibre thermodynamique) immédiate des ions formés ainsi que leur faible fragmentation sont les avantages de l'ionisation du DART. Cette ionisation est basée sur l'interaction entre les états excités des atomes et/ou molécules et des analytes. Elle est très douce et ionise les composés de l'échantillon par un gaz électriquement déchargé provenant de la source d'ions du DART [84].

Le plasma est généré par une décharge luminescente provenant de l'électrode dans un courant de gaz d'hélium. Le plasma comprend des ions, des électrons et des atomes ou des molécules à l'état excité. La majorité des particules chargées est éliminée par l'électrode mise à la terre et les espèces neutres d'état excité sont expulsées vers l'atmosphère.

Au sein de la source d'ionisation, schématisée à la Figure 50, le tube segmenté axialement conduit l'hélium. Une décharge corona est générée entre la première électrode à disque perforée et l'électrode aiguille, créant des électrons et des atomes excités. Le plasma traverse un compartiment et une autre électrode perforée permettant l'extraction des cations formés. Le flux de gaz est chauffé et dirigé vers une lentille afin d'éliminer les anions et les électrons. Par ce procédé, l'hélium sort de la source d'ionisation en contenant des espèces excitées et neutres. Le courant de gaz peut être chauffé par le dispositif de chauffage à gaz pour aider la vaporisation ou la désorption des analytes de la surface du substrat [84].

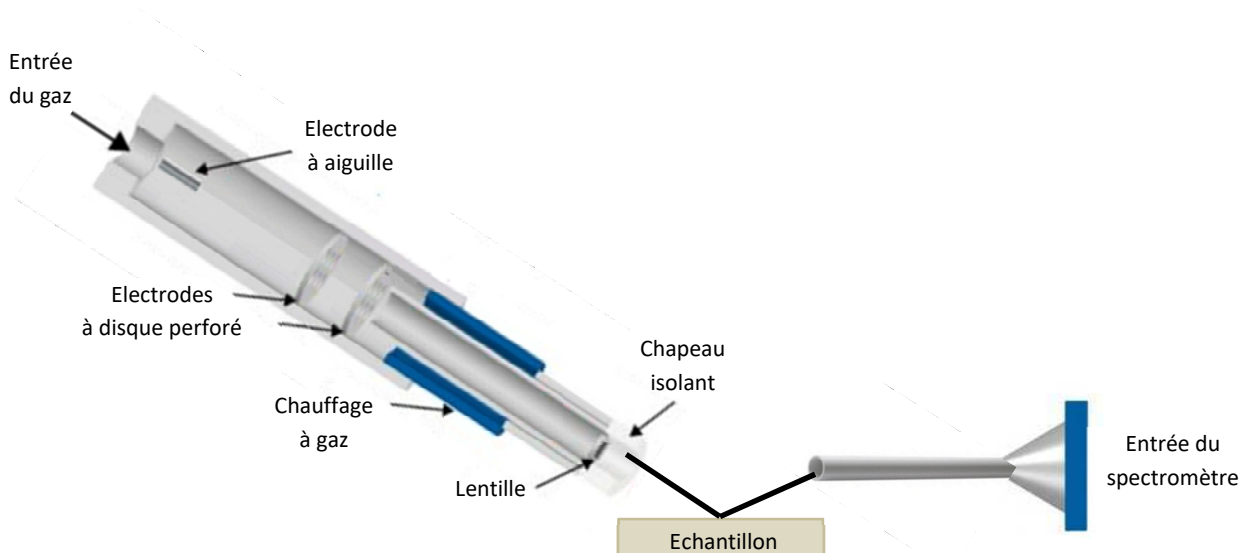
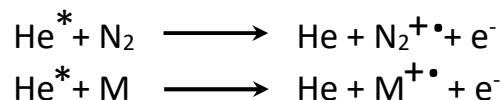


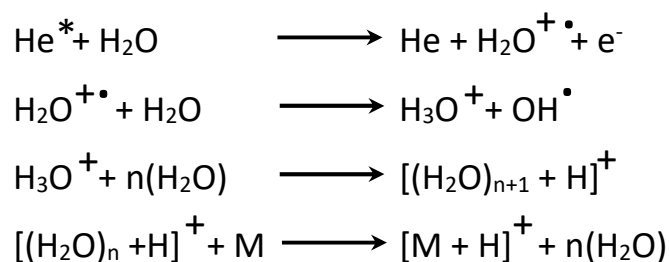
Figure 50 : Principe de fonctionnement du DART.

#### 4.1.1. L'ionisation positive

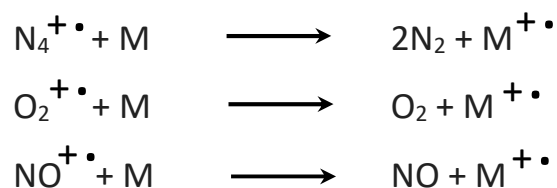
Au moment de l'expulsion de l'hélium métastable ( $\text{He}^*$ ), sortant de la source d'ionisation pour se diriger vers l'atmosphère, ce dernier peut interagir avec l'azote, l'oxygène et l'eau, ainsi que n'importe quelle autre molécule gazeuse, incluant la molécule d'analyte (M). Les premières ionisations qui se produisent sont [84] :



Des réactions successives de transfert de protons entraînent la formation de clusters d'eau ionisée. Ces groupes d'eau ionisés peuvent alors réagir avec l'analyte (M) pour former des cations [84] :

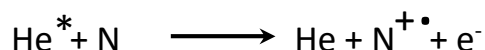


A partir de  $\text{N}_4^{+\bullet}$ ,  $\text{O}_2^{+\bullet}$  ;  $\text{NO}^{+\bullet}$  ; il peut y avoir un transfert de charges directement à l'analyte pour former des cations moléculaires [84] :

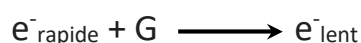


### 4.1.2. L'ionisation négative

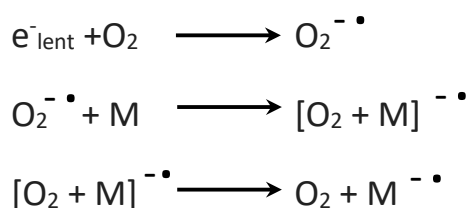
Les atomes d'hélium métastables peuvent réagir avec une espèce neutre (N), tel que l'électrode de sortie, ou une autre espèce neutre dans la phase gazeuse pour former des électrons par l'ionisation de Penning [84] :



Les électrons formés sont rapidement thermisés par des collisions avec les gaz à pression atmosphérique (G) [84] :



L'oxygène atmosphérique capte les électrons initiaux pour produire des anions oxygénés. Ces anions forment des adduits avec l'analyte M, qui peuvent se dissocier pour créer des anions radicalaires [84] :



Le DART produit des spectres de masse relativement simples, la fragmentation de certains composés peut être observée en fonction de la nature du gaz et de la température de celui-ci [84].

## 4.2. Procédure expérimentale

### 4.2.1. Préparation des échantillons

Une plaque d'acier inoxydable est utilisée pour poser l'échantillon. L'échantillon doit être d'une épaisseur relativement constante afin de garder l'angle d'analyse constant. La hauteur de l'échantillon est réglée manuellement en fonction de l'angle d'analyse dont on a besoin pour obtenir les meilleures conditions. La plaque est fixée sur un rail mobile dont la vitesse de déplacement peut être réglée selon x ou y à une vitesse de 0,4 mm.s<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2. L'analyse

La source d'ion DART utilisée est une source : IonSense ; couplée au spectromètre de masse LTQ Orbitrap Velos Pro de Thermo Fisher Scientific. La calibration en masse est réalisée avec la source electrospray avant le montage de la source DART car peu de standards de calibration existent pour ce type de source. La source d'ion DART fonctionne sous flux d'hélium et d'azote: 3,5 et 2,5 L.min<sup>-1</sup> ou uniquement sous flux d'azote. Tous les échantillons ont été analysés sous ces deux conditions, cependant le fonctionnement sous flux d'hélium permet une meilleure ionisation de nos échantillons. La tension de l'électrode à aiguille est de 5,0 kV ; et les potentiels des électrodes à disques perforés : +150 et +350 V.

Les conditions opératoires pour les analyses en DART LTQ-MS sont décrites dans le tableau suivant :

Type d'analyseur	Ion Trap
Lentille S	50
Fenêtre (m/z)	80-1000
Type de scan	Full
Microscan	1
Temps maximum d'injection (ms)	150
Ionisation	Positif ou négatif
Résolution	5 ppm

**Tableau 9 : Conditions analytiques pour l'analyse DART en Ion trap.**

Les expériences à haute résolution ont été menées en envoyant les ions sortant du LTQ dans une cellule de l'Orbitrap les analysant en FT-MS. Les conditions opératoires pour les analyses en DART LTQ FT-MS sont données dans le tableau 10. Des analyses de fragmentation ont été réalisées avec une énergie de collision de 25 à 40 eV.

Type d'analyseur	FT-MS
Lentille S	50
Fenêtre (m/z)	80-1000
Type de scan	Full
Microscan	3
Temps maximum d'injection (ms)	300
Ionisation	Positif ou négatif
Résolution	1 ppm

**Tableau 10 : Conditions analytiques pour l'analyse DART en FT-MS.**



## 5. Les spectrométries Raman et Infrarouge

L'effet Raman a été découvert en 1928 par Chandrashekhara Venkata Raman, lauréat du prix Nobel de Physique en 1930. Le principe de la spectroscopie Raman repose sur la diffusion inélastique de la lumière mettant en jeu les vibrations élémentaires des édifices atomiques constituant la matière. L'apparition des sources laser a permis l'essor de cette technique expérimentale [85].

La spectroscopie Raman est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations moléculaires. C'est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge (IR).

### 5.1. Le Raman

La spectroscopie de diffusion Raman permet de caractériser de manière non-destructive la structure moléculaire et la composition chimique des échantillons à l'état solide, liquide ou gazeux, sans exiger de préparation particulière.

#### 5.1.1. L'interaction lumière-matière

La source excitatrice incidente nécessairement utilisée est une onde électromagnétique monochromatique. Sous l'effet de l'excitation, la molécule ou le cristal diffuse la lumière dans toutes les directions de l'espace, laquelle est composée de deux types de rayonnements comme le montre la figure 51 [86].

- Un rayonnement diffusé élastiquement, c'est la diffusion Rayleigh. Les photons incidents et diffusés ont la même énergie.
- Un rayonnement diffusé inélastiquement. Ce dernier se compose de deux contributions ; les diffusions Raman Stokes et anti-Stokes. Concernant la diffusion Raman Stokes, l'énergie des photons diffusés est plus faible que celle du rayonnement incident alors que l'énergie des photons diffusés est plus élevée que celle du rayonnement incident pour la diffusion Raman anti-Stokes.

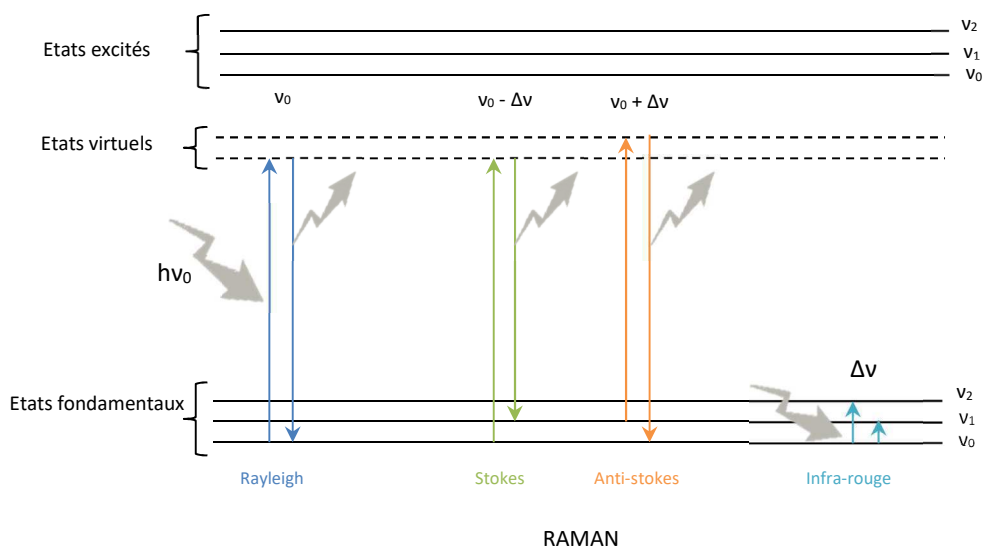


Figure 51 : Représentation schématique de l'interaction des photons avec une molécule diatomique [86].

La figure 51 schématise l'interaction des photons avec une molécule diatomique. Lorsque l'énergie du photon correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels, il y a absorption résonante dans l'infrarouge. Lorsque l'énergie des photons se situe entre les états d'énergie électroniques fondamentaux et excités de la molécule, on observera une diffusion de la lumière, élastique pour la diffusion Rayleigh, inélastique pour les diffusions Raman Stokes et anti-Stokes. Occasionnellement un photon sera diffusé inélastiquement (1 sur 100 000 000 incidents) avec une perte en énergie (diffusion Raman Stokes) correspondant à une transition vibrationnelle. Comme la diffusion inélastique de la lumière est un processus de faible probabilité, la spectroscopie Raman est une technique peu sensible et des sources de lumière intense telles que les lasers sont nécessaires.

### 5.1.2. La polarisabilité

On considère un champ électrique  $\vec{E}$  (en  $V.m^{-1}$ ) dont la longueur d'onde ne correspond à aucune absorption électronique ou vibrationnelle de la molécule étudiée. C'est généralement le cas pour des photons dont les longueurs d'onde se situent dans le domaine du visible (400 - 700 nm environ). Dans ces conditions, les électrons des molécules seront soumis à des oscillations forcées non résonantes, créant ainsi un dipôle induit oscillant  $\vec{P}$  (en  $V.m^{-1}$ ) source du rayonnement diffusé. Pour une molécule anisotrope à un instant  $t$ , l'intensité du rayonnement diffusé dépendra des orientations relatives de  $\vec{P}$  et de  $\vec{E}$ . Selon la théorie

de la réponse linéaire, la polarisation induite (réponse) est proportionnelle au champ électrique (excitation), la constante de proportionnalité est la polarisabilité de la molécule et est nécessairement un tenseur de rang deux, c'est-à-dire que  $\vec{P} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$  [86].

Ainsi toute molécule diffusera le rayonnement élastiquement. Pour la diffusion inélastique de la lumière, il est cependant nécessaire que la vibration (de coordonnée normale Q) de la molécule induise une variation  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$  non nulle du tenseur de polarisabilité.

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Pour une molécule constituée de N atomes, on attend 3N-6 modes de vibration (3N-5 pour une molécule linéaire). Ces modes de vibrations sont décrits en fonction de leurs coordonnées internes mettant en jeu principalement des élongations de liaison AB, des déformations d'angles ABC ou des déformations d'angle entre demi-plans formés par un assemblage de quatre atomes ABCD appelées torsions. Ainsi par exemple pour une molécule d'eau avec N=3, on attend 3 modes de vibration, une vibration mettant en jeu des élongations de liaisons O-H symétriques ( $\nu_1$  sur la Figure 52), des élongations O-H antisymétriques ( $\nu_3$  sur la Figure 52) et des déformations d'angle HOH ( $\nu_2$  sur la Figure 52). Ces trois modes de vibration seront actifs en diffusion Raman, c'est-à-dire que  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0$  pour chacune de ces vibrations [86]:

- Elongation symétrique : quand la liaison s'étire, les électrons sont moins fermement tenus par le noyau et ainsi les liaisons deviennent plus polarisables ce qui implique que l'ellipsoïde de polarisabilité devienne de plus en plus petit sans changer de forme et vice-versa lorsque la liaison se contracte.
- Déformation : c'est la forme de l'ellipsoïde qui change durant la vibration.
- Elongation antisymétrique : à la fois la forme et la taille restent constantes mais la direction de l'axe majeur de l'ellipsoïde change.

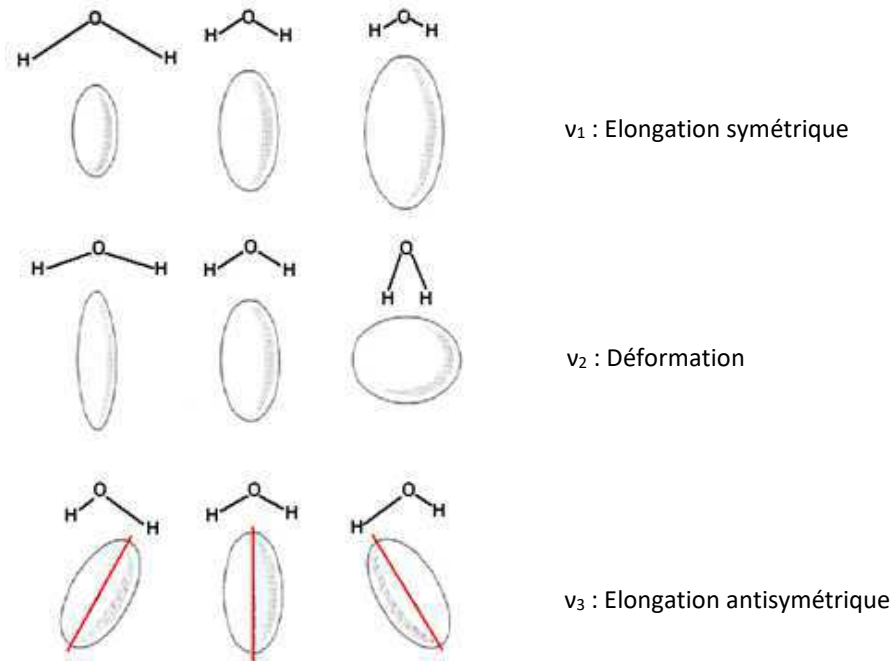


Figure 52 : Représentation schématique des trois modes de vibration de la molécule d'eau [87].

### 5.1.3. L'instrumentation

La fenêtre spectrale la plus utilisée pour l'analyse de l'effet Raman se situe entre les absorptions électroniques (ultraviolet) et vibrationnelles (infrarouge et infrarouge proche). C'est précisément dans cette gamme de longueur d'onde que l'on dispose le plus facilement des différents matériaux optiques et électroniques de haute performance. La figure 53 résume schématiquement le fonctionnement d'un spectromètre Raman.

La source laser, avec un faisceau de très faible divergence, délivre une radiation monochromatique polarisée. Un filtrage soigné débarrasse ce faisceau des raies du plasma ou du fond continu de lumière incohérente provenant du dispositif de pompage optique du milieu actif. Les optiques de transfert (miroirs, etc.) sont chargées de diriger la lumière excitatrice vers le microscope. Ce dernier est composé des différents objectifs permettant l'illumination optimale de l'échantillon et de la collecte la plus efficace possible de la lumière diffusée par effet Raman, ainsi que de son transfert vers l'entrée du spectromètre proprement dit.

Des spectromètres multicanaux permettent de mesurer simultanément toutes les composantes spectrales. Toutes les informations, perdues au cours de l'opération de balayage dans un spectromètre monocanal, sont conservées et mises en mémoire grâce au

système multicanal. La simultanéité des mesures permet de s'affranchir des variations d'intensité de la source de lumière.

Pour les spectromètres multicanaux, le détecteur photoélectrique est constitué d'une mosaïque du type CCD (charge coupled device) refroidi à basse température. La dernière partie de l'instrument assure la mesure et le traitement des signaux électriques issus des détecteurs.

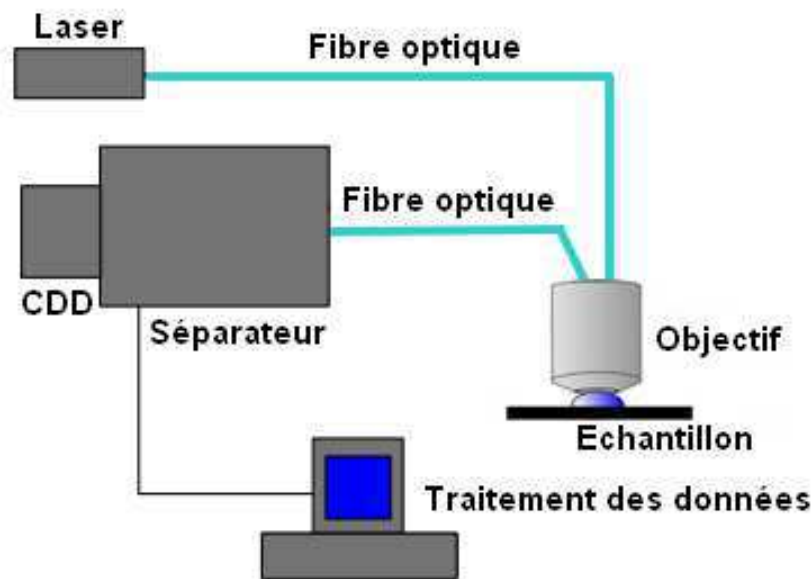


Figure 53 : Schéma de l'instrumentation Raman [85].

Cette technique permet une analyse non destructive et une absence de préparation des échantillons avant l'analyse. Mais certains inconvénients sont aussi présents comme la fluorescence masquant l'effet RAMAN, une bibliothèque de spectres très incomplète, une analyse quantitative à utiliser avec précaution et une sensibilité plus faible qu'en infrarouge.

## 5.2. L'infrarouge

Comme la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge est une technique vibrationnelle permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force. La différence essentielle entre les spectroscopies infrarouge et Raman réside dans

les mécanismes d'interaction matière-rayonnement qui induisent des règles de sélection différentes.

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du moyen infrarouge ( $2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$ ). Le champ électrique de l'onde électromagnétique peut interagir avec les charges des noyaux (polarisation atomique) d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Un phénomène de résonance se produit entre les oscillations du champ électrique exciteur et les vibrations de la molécule. Ce phénomène est dû à l'absorption du rayonnement par les oscillations forcées des noyaux de la molécule induisant un moment dipolaire oscillant et coïncidant avec la fréquence de vibration d'un mode propre à la molécule. La fréquence de résonance à laquelle est absorbée le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Par convention, les spectres vibrationnels infrarouge et Raman obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

Les deux principales méthodes de réflexion infrarouge sont la réflexion diffuse et la réflexion spéculaire : la réflexion diffuse concernera plutôt les échantillons présentant au rayonnement une surface rugueuse (la lumière sera alors réémise dans toutes les directions de l'espace) alors que la réflexion spéculaire s'appliquera aux échantillons se comportant comme un miroir vis à vis du rayonnement infrarouge.

La technique de réflectance totale atténuée (ATR) va quant à elle concerner la propagation du rayonnement dans un cristal d'indice élevé et son absorption-réflexion à l'interface cristal-échantillon. Quand un rayon lumineux se propage dans un milieu d'indice de réfraction  $n_1$  supérieur à l'indice  $n_2$  de l'échantillon à analyser, il y aura réflexion totale à l'interface qui sépare les deux milieux (absence de rayonnement réfracté) pour une valeur de l'angle d'incidence  $\theta_i$  supérieure à un angle critique  $\theta_c$ , telle que :  $\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1}$ . Pour un angle d'incidence supérieur à un angle critique, la réflexion est totale à l'interface. Les conditions de continuité du champ électrique vont cependant imposer l'existence, dans le second milieu d'une onde pénétrant l'échantillon sur une distance de l'ordre du micromètre. En pratique, les épaisseurs analysées seront d'autant plus faibles que l'indice de réfraction du cristal, l'angle d'incidence et le nombre d'onde du rayonnement seront élevés [88].

## 5.3. Procédure expérimentale

### 5.3.1. Le Raman

Pour les analyses RAMAN deux spectromètres ont été utilisés : l'Xplora et le LabRam HR évolution, tous deux de chez Horiba Jobin-Yvon. Plusieurs tests à différentes longueurs d'onde ont été effectués. La longueur d'onde d'excitation la plus adéquate est de 785 nm permettant de minimiser la fluorescence des échantillons. Les conditions opératoires pour les analyses en RAMAN sont décrites dans le tableau suivant :

Objectif	50X
Intensité du laser	1-25%
Trou confocal (microns)	300
Fente (micron)	100
Réseau (traits.mm <sup>-1</sup> )	600, 1200 ou 1800
Résolution (cm <sup>-1</sup> )	10, 6 ou 4

**Tableau 11 : Conditions analytiques pour l'analyse RAMAN.**

### 5.3.2. L'infrarouge

Pour les analyses, le microscope est un hyperion 3000, couplé à un spectromètre infrarouge : levertex 70 de chez Bruker. Les conditions opératoires pour les analyses en micro-infrarouge sont décrites dans le tableau suivant :

Type de spectre	Absorbance
Objectif	36
Résolution (cm <sup>-1</sup> )	4
Scans	128

**Tableau 12 : Conditions analytiques pour l'analyse infrarouge.**





# Chapitre 3

## Etude de la phase de mélangeage

# Sommaire du Chapitre 3

1. L'étude des différents additifs .....	85
1.1. Caractérisation par la spectroscopie RPE .....	85
1.2. Caractérisation par la spectroscopie ICP AES et MS .....	90
1.3. Caractérisation par DART MS.....	92
1.4. Conclusion.....	95
2. L'étude des mélanges à différentes étapes de préparation du caoutchouc.....	97
2.1. Caractérisation par la spectroscopie RPE .....	97
2.2. Caractérisation par DART MS.....	106
2.3. Caractérisation par Raman et infrarouge .....	111
3. L'impact des charges .....	117
3.1. Caractérisation par la spectroscopie RPE .....	118
3.2. Caractérisation par ICP AES et MS .....	122
3.3. Caractérisation par DART MS.....	124
4. Conclusion .....	127

Le manque d'informations expérimentales sur la réaction de vulcanisation au soufre ne permet pas actuellement de conclure sur le mécanisme réactionnel. La combinaison de plusieurs techniques d'analyses permettra de corréler différentes informations afin de pouvoir valider certaines hypothèses du mécanisme de vulcanisation.

Dans ce chapitre, les différents additifs sont analysés finement afin de les identifier dans les divers mélanges. Pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques, il est nécessaire de réticuler les chaînes et de formuler le matériau. Pour cela les additifs sont ajoutés à la gomme brute par mélangeage puis le mélange ainsi formé est vulcanisé. L'étude des différentes étapes est effectuée dans une seconde section permettant une caractérisation des étapes cruciales. Dans la troisième partie l'effet du noir de carbone sera étudié. L'étude menée par la spectroscopie DART-MS ont été effectuées à l'IPREM LCABIE de Pau en collaboration avec Brice Bouyssière. Les expériences de spectroscopie RAMAN ont été effectuées à l'institut des sciences moléculaires de Bordeaux en collaboration avec François Guillaume.

## 1. L'étude des différents additifs

Dans cette première partie, nous allons nous pencher sur l'étude des différents précurseurs utilisés dans la formulation des mélanges de caoutchouc. La connaissance des précurseurs sera d'une grande aide pour poursuivre l'étude qui sera menée sur les mélanges. Cette étude nous permettra d'identifier les différentes signatures des composés afin de suivre leur évolution au cours de la réaction de vulcanisation.

### 1.1. Caractérisation par la spectroscopie RPE

La RPE permet de caractériser et de quantifier les espèces paramagnétiques. Dans la littérature, des mécanismes ioniques et radicalaires sont décrits et sont encore en discussion au sein de la communauté scientifique (Chapitre 1 – 2.1. p22). Cette technique peut apporter des informations sur la structure des composés étudiés et sur l'élucidation des mécanismes radicalaires supposés dans la littérature lors de la vulcanisation.

Chaque composé a été caractérisé par RPE en onde continue. Pour l'acide stéarique, le MBTS, le PVI et le soufre aucun signal RPE n'a été observé. A l'état initial ces additifs sont exempts d'espèces paramagnétiques.

### 1.1.1. Le N-Isopropyl-N'-phenyl-1,4-phenylenediamine (IPPD)

Une analyse de l'IPPD a été effectuée à température ambiante. Le spectre de poudre est présenté en figure 54. Une raie anisotrope centrée à  $g=2,0039$  avec une largeur de raie de 7,7 G est attribuée à la présence de radicaux organiques.

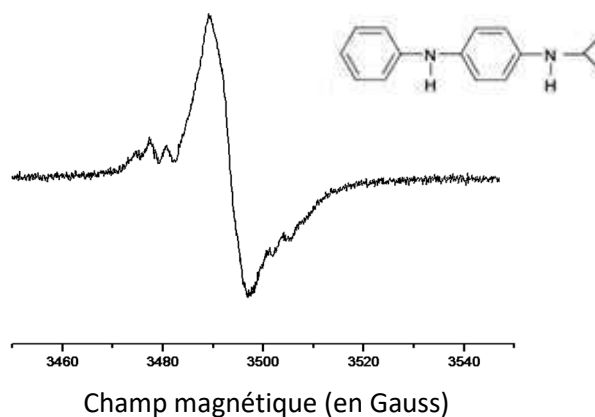


Figure 54 : Spectre RPE de l'IPPD (poudre).

Une étude menée par l'équipe de Rapta sur les produits formés par l'oxydation de l'IPPD a permis d'obtenir les spectres expérimentaux exposés en Figure 55 [89]. La différence majeure entre ces spectres est l'état physique de l'IPPD. Pour notre étude le spectre de l'IPPD a été effectué sous forme solide alors que celui de l'étude de Rapta a été obtenu en solution dans l'acétonitrile (Figure 55a) ou le chloroforme (Figure 55b). En Figure 55a, l'espèce paramagnétique présente une structure hyperfine riche causée par les deux atomes d'azote et les atomes d'hydrogène à leur voisinage. Cette espèce paramagnétique a été attribuée à un radical cationique :  $\left[ \text{C}_6\text{H}_5\text{-N(H)-C}_6\text{H}_4\text{-N(H)-C(CH}_3\text{)}_2 \right]^{+\bullet}$ .

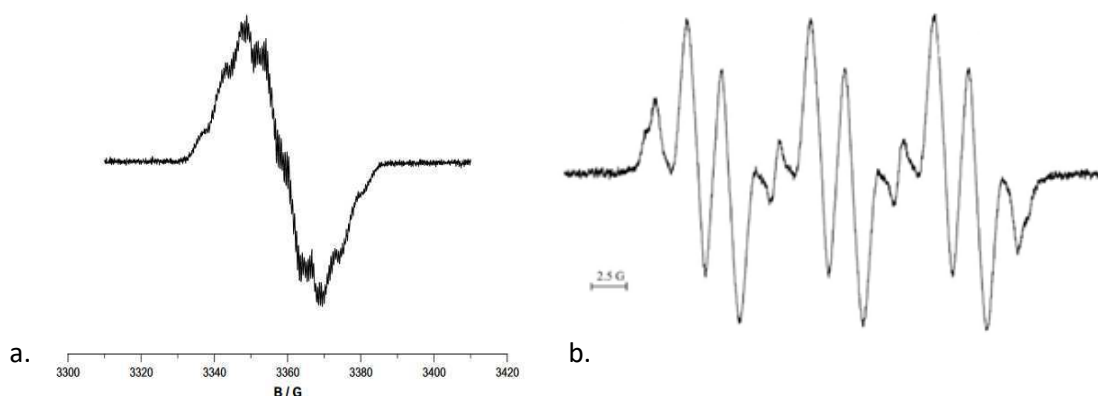
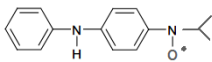


Figure 55 : Spectres du radical cationique généré par la réaction de l'IPPD dans le système TBHP (terbutylhydroperoxyde)/PbO<sub>2</sub> dans l'acétonitrile sous Argon (a), et du radical nitroxyde dans le chloroforme (b) [89].

Le signal présenté Figure 55b correspond à la forme oxydée de l'IPPD avec un radical localisé au sein de la liaison N-O : , qui est confirmée par une étude DFT (B3LYP).

Afin de s'approcher des conditions expérimentales de l'équipe de Rapta, l'IPPD a été analysé dans le chloroforme à température ambiante. Le spectre est représenté en Figure 56.

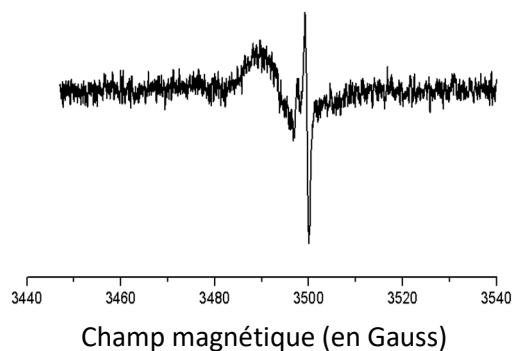


Figure 56 : Spectre RPE de l'IPPD dans le chloroforme.

Nous observons un spectre complètement différent de celui présent à la Figure 55 b. Une première raie est observée avec un facteur  $g = 2,0057$  et une largeur de raie de 7 G. La seconde raie est définie par  $g = 2,0002$  avec une largeur de raie de 2,5G. Cette étude confirme que le radical présent dans l'IPPD n'est pas un nitroxyde, ce qui indique que l'IPPD dans son état de précurseur n'a pas encore joué de rôle d'antioxydant. Le radical observé en figure 54 est plus probablement dû à un électron délocalisé sur la molécule d'IPPD.

#### 1.1.2. Le 2,2,4-Triméthyl-1,2-Dihydroquinoline polymère (TMQ)

Le spectre du TMQ sous forme solide est représenté en figure 57a. Ce dernier possède les facteurs de Landé :  $g_1 = 1,9998$  ;  $g_2 = 2,0043$  et  $g_3 = 2,0177$  avec un couplage  $a = 17,6$  G. Le TMQ possède une fonction -NH (Chapitre 2 - p44). Une étude a été effectuée par l'équipe de Baccaro sur un mélange nommé Afumex contenant du caoutchouc d'éthylène-propylène (EP) et un antioxydant<sup>1</sup> avec une fonction NH. Dans cette étude l'antioxydant irradié est aussi analysé seul et son spectre est présenté en Figure 57 b.2) [90].

Le signal du TMQ (Figure 57 a) est très proche du signal de l'antioxydant irradié obtenu par l'équipe de Baccaro. Comme nous pouvons le voir sur la figure 57 b), le signal de l'Afumex est très similaire au signal de l'antioxydant.

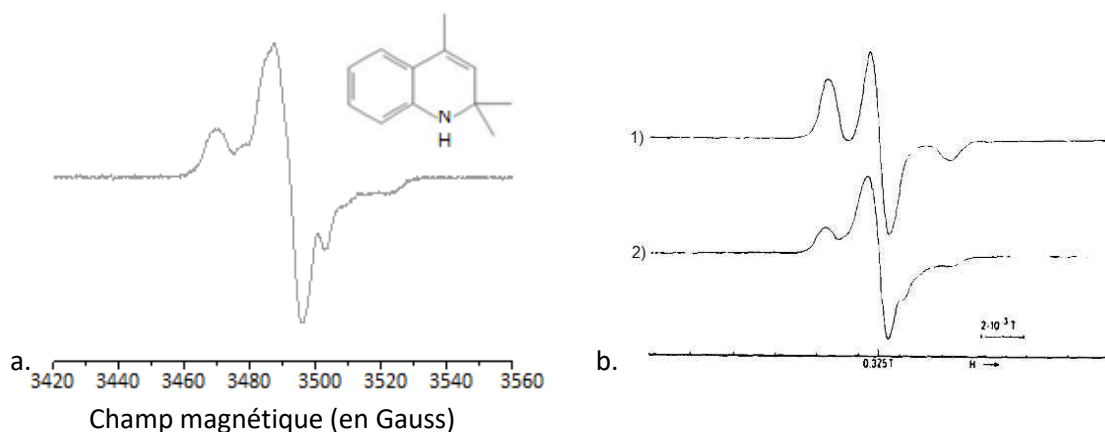


Figure 57 : Spectre du TMQ solide (a), de l'Afumex irradié (b.1) de l'antioxydant avec une fonction NH irradié (b.2) [90].

Les résultats de cette étude suggèrent que le signal détecté dans le caoutchouc est dû au groupe nitroxyde ( $\text{NO}^\bullet$ ) présent dans l'antioxydant. Pour confirmer l'assignation du signal, l'antioxydant a été mesuré dans du chloroforme comme effectué dans l'étude de Baccaro (Figure 58 b).

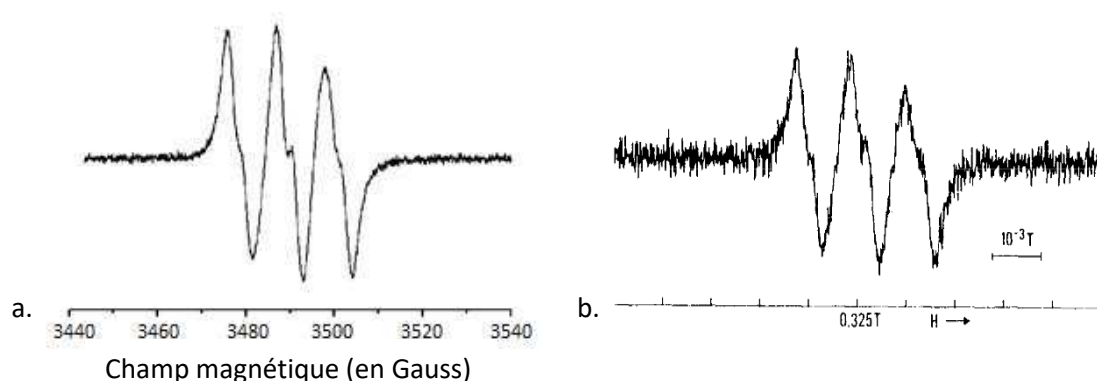


Figure 58 : Spectre du TMQ dans le chloroforme (a), de l'antioxydant dans le chloroforme (b) [90].

Nous observons le même signal donnant 3 raies de même intensité et de même largeur ( $\Delta H_{PP} = 5,8 \text{ G}$ ), avec un facteur  $g_{iso} = 2,0064$  et un couplage hyperfin  $a = 11\text{G}$ . Les valeurs de  $g_{iso}$  des radicaux azotés sont généralement comprises entre 2,005 et 2,007. Leur spectre RPE comporte au moins trois raies dues au couplage avec le noyau  $^{14}\text{N}$  de spin nucléaire  $I=1$  [75 et 91]. Le signal de la figure 58 est attribué à un radical azoté en solution. L'augmentation de la viscosité d'une solution entraîne des changements de forme et de position de chaque raie du spectre RPE. Dans le cas où le radical est complètement immobilisé et orienté de manière aléatoire dans une matrice rigide, un spectre comme celui représenté sur la Figure 58 est prévisible [90]. Les analyses RPE (figures 57 et 58) confirment que le TMQ possède un radical attribué à un électron non apparié centré sur un azote [90].

### 1.1.3. L'oxyde de zinc (ZnO)

La figure 59 présente le spectre RPE du ZnO solide caractérisé par un facteur de Landé de 1,958 et une largeur de raie de 4,9G.

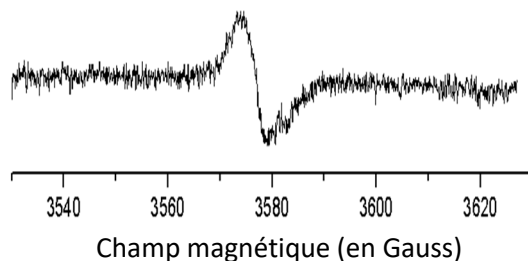


Figure 59 : Spectre du ZnO sous forme solide

Ce radical correspond à un défaut ponctuel d'oxygène dans le ZnO c'est-à-dire à une vacance d'oxygène ( $V_{O^+}$ ) avec  $g \approx 1,96$  [92 et 93].

### 1.1.4. L'huile

Cette huile est une huile minérale ayant une puissance de solvabilité élevée, une faible volatilité, une bonne compatibilité avec les caoutchoucs naturels et une teneur élevée en aromatiques et naphthéniques. Le spectre RPE de l'huile (Figure 60) a été enregistré à température ambiante et est caractérisé par une raie centrée à  $g = 2,0037$  et une largeur de raie de 8G. Ce signal correspondrait à un radical centré sur un carbone [76].

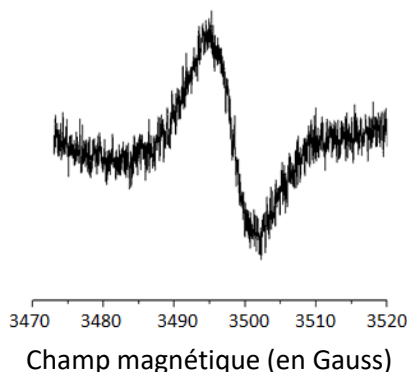


Figure 60 : Spectre de l'huile.

### 1.1.5. Les noirs de carbone

Il existe de nombreux type de noir de carbone se présentant sous la forme d'une poudre poreuse de particules sphériques assemblées en agrégats. Ils ont différentes structures selon la taille et l'agencement des nanoparticules pour former les agrégats. Plus l'agencement est irrégulier et ramifié plus le noir de carbone est composé de vide et plus la charge est facile à disperser.

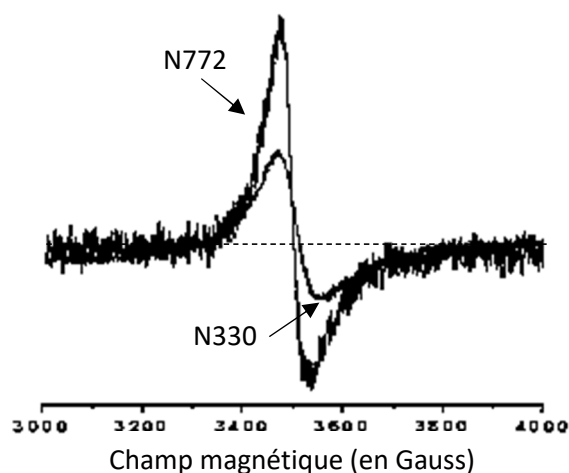


Figure 61 : Spectres RPE des différents noirs de carbone sous forme solide, normalisés pour 1g.

Les deux types de noir de carbone introduit dans la formulation du matériau sont analysés à température ambiante. A la Figure 61, les noirs de carbone présentent des raies anisotropes avec  $g = 2,0002$  ayant chacune une signature spectrale différente par leur largeur de raie et leur intensité relative. Le N772 a une largeur de raie de 60G avec une taille de nodule comprise entre 60 et 100 nm et le N330 a une largeur de raie de 95G avec une taille de nodule entre 26 et 30 nm.

L'équipe de Saab a permis de démontrer que le noir de carbone possède des centres paramagnétiques présentant par conséquent un signal RPE. Ces espèces interagissent avec l'oxygène environnant induisant un élargissement de la largeur de raie RPE [94]. Une seconde étude menée par l'équipe de Lan confirme que les largeurs de raie des noirs de carbone augmentent avec la présence d'oxygène dans leur environnement. Ils affirment que les noirs de carbone peuvent être des sondes RPE pour l'oxygène [95]. Ces résultats nous permettent de conclure sur le fait que le N772 a un environnement moins oxygéné que le N330.

## 1.2. Caractérisation par ICP AES et MS

Les différents additifs utilisés dans la formulation d'un caoutchouc sont loin d'être exempt de contaminants. En effet, les précurseurs utilisés à l'échelle industrielle (centaine de kilos) sont ajoutés dans les mélanges avec des qualités industrielles. L'analyse par ICP AES et MS des composés précurseurs nous permet de quantifier les métaux qui peuvent être apportés par les différents ingrédients. Tous les composés ont été caractérisés excepté l'acide stéarique, l'huile, le soufre, le PVI et les noirs de carbone car après calcination, tout le matériel ayant été détruit l'analyse n'a pu être effectuée. Chaque composé a été analysé à trois



reprises. Dans le Tableau 13, on retrouve les valeurs moyennées de ces trois répliques. Les éléments sont classés par ordre décroissant par rapport à leur quantité totale apportée par les composants.

Additifs	IPPD	TMQ	Acide Stéarique	ZnO	MBTS	Total mg.kg-1
Fe (mg.kg <sup>-1</sup> )	1,3	4,1	3,8	200,5	16,7	226,4
Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )	1,8	8,7	159,0		6,1	175,6
Pb (µg.kg <sup>-1</sup> )	20,7	30,6	12,2	7523,0	26,3	7,612
Cu (µg.kg <sup>-1</sup> )	40,9	86,8	79,4	7281,0	82,9	7,571
Cd (µg.kg <sup>-1</sup> )	0,8	1,1	1,0	1913,0	1,9	1,917
Cr (µg.kg <sup>-1</sup> )	42,4	140,0	157,0	588,0	167,0	1,094
Ni (µg.kg <sup>-1</sup> )	22,6	38,7	20,5	397,0	117,0	0,595
Co (µg.kg <sup>-1</sup> )	12,0	5,4	2,4	57,9	5,5	0,083

Tableau 13 : Concentration des différents métaux par ICP AES (bleu) et par ICP MS (orange).

Le tableau ci-dessus avec la colonne du total des métaux, additionnant les contaminants des différents additifs, prouvent qu'une quantité non négligeable de métaux est ajoutée dans la formulation du caoutchouc. Les métaux fortement présents au sein des précurseurs sont le fer et le Zn qui sont respectivement apporté en grande majorité par les précurseurs ZnO et l'acide stéarique. Les autres éléments tels que le plomb, le cuivre, le cadmium, le chrome, le nickel et le cobalt proviennent principalement du ZnO. Ce dernier est donc le composé apportant le plus de contaminant métallique. L'oxyde de zinc est ajouté comme activateur de vulcanisation : il est ajouté sous forme de fines particules qui réagissent avec l'acide stéarique pour former du stéarate de zinc. Le ZnO peut également apporter des éléments selon le procédé utilisé pour sa fabrication. Les résultats montrent que le fer et le plomb sont des composés majoritaires du ZnO ce qui suppose une présence d'oxyde de fer et d'oxyde de plomb dans le composé.

L'analyse des additifs montre qu'ils ne sont pas purs et que ces différents métaux seront présents au sein des mélanges caoutchoutiques. Les différents métaux peuvent s'oxyder et donc hypothétiquement (non mentionné dans la littérature) jouer un rôle dans la

vulcanisation. L'analyse par RPE des additifs dans nos conditions (à température ambiante) n'a pas dévoilé la présence de métaux paramagnétiques tels que le  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .

### 1.3. Caractérisation par DART MS

Les différents mécanismes de vulcanisation au soufre n'ont pas encore été compris en raison de la complexité du procédé et des difficultés analytiques liées à l'insolubilité des produits vulcanisés. Le suivi de ces précurseurs est une étude importante pour obtenir des informations complémentaires sur les mécanismes de la réaction de vulcanisation. Trois additifs uniquement ont pu être ionisés et ont été analysés en ionisation positive et en négative : le TMQ, l'acide stéarique et le PVI.

#### 1.3.1. Ionisation positive

L'ionisation positive est effectuée avec l'hélium métastable ( $\text{He}^*$ ) qui peut interagir avec l'azote, l'oxygène et l'eau, ainsi que n'importe quelle autre molécule gazeuse, incluant la molécule d'analyte (M). Plusieurs ionisations peuvent avoir lieu ainsi que des réactions (Chapitre 2 - 4.1.1. p72) pour obtenir l'analyte ionisé.

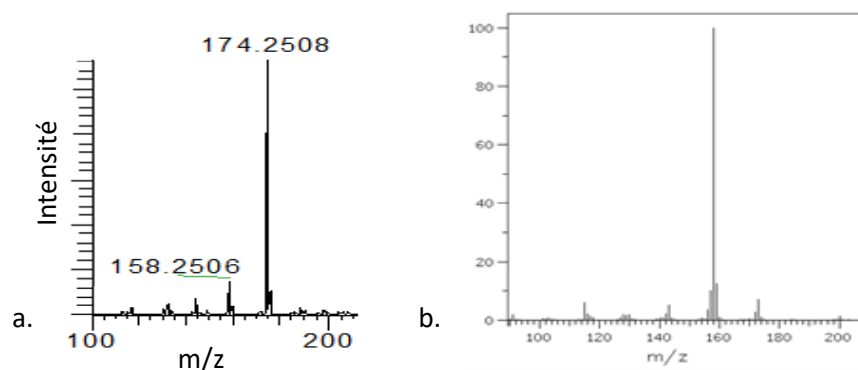
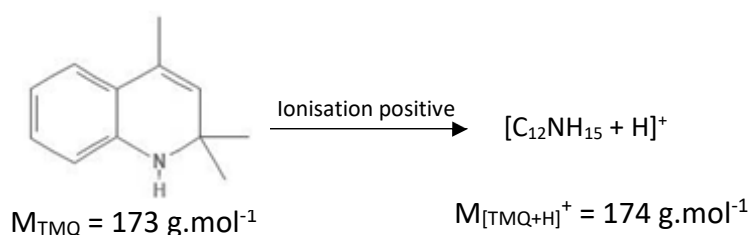
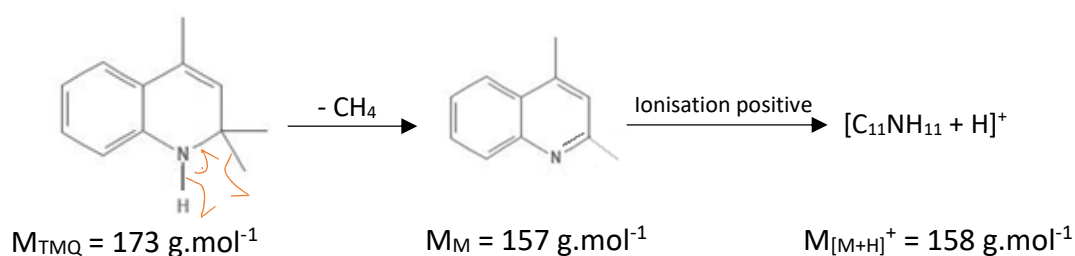


Figure 62 : Agrandissement du spectre de masse du TMQ en analyse DART FT Orbitrap MS en ionisation positive (a) et spectre de masse du TMQ par impact électronique [97] (b).

L'analyse effectuée en DART Ft Orbitrap MS du TMQ en ionisation positive est présentée dans la figure 62. Dans la partie a), le pic de base ayant l'intensité la plus importante, est observé avec un rapport  $m/z$  de 174 ce qui correspond à l'ion parent ( $M_{\text{TMQ}} = 173 \text{ g.mol}^{-1}$ ) :

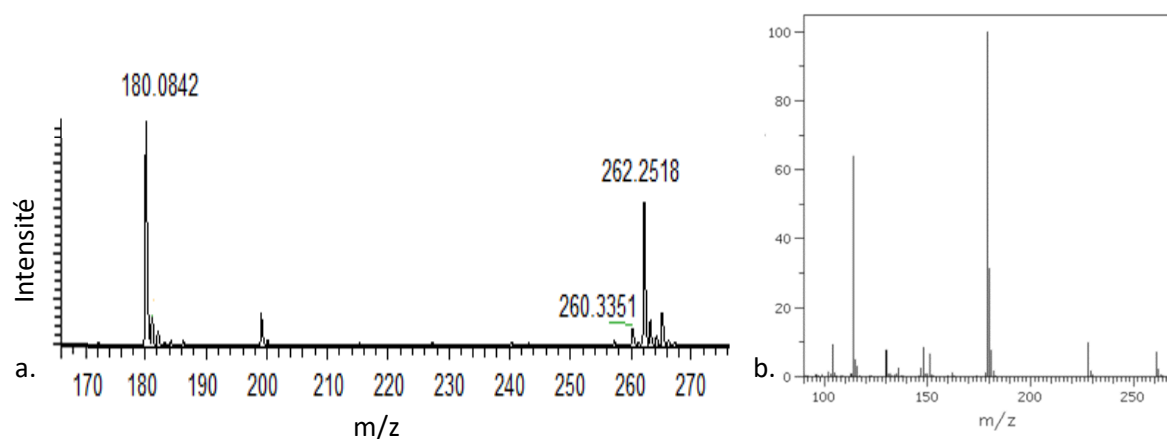
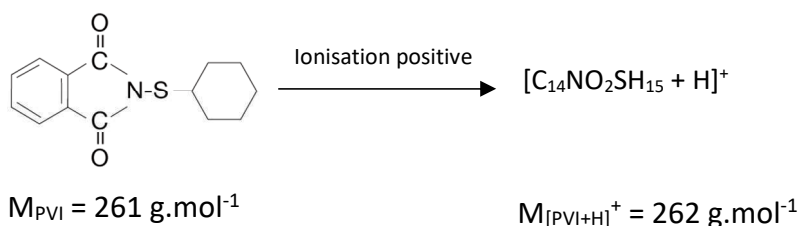


Un ion à 158 Da est visible dans la partie a), ce qui correspond à une perte d'un fragment de 16 Da par pyrolyse. Cette fragmentation peut se rapporter à une perte de NH<sub>2</sub> ou de CH<sub>4</sub>. D'après la formule chimique du TMQ, une perte de CH<sub>4</sub> est plus plausible :



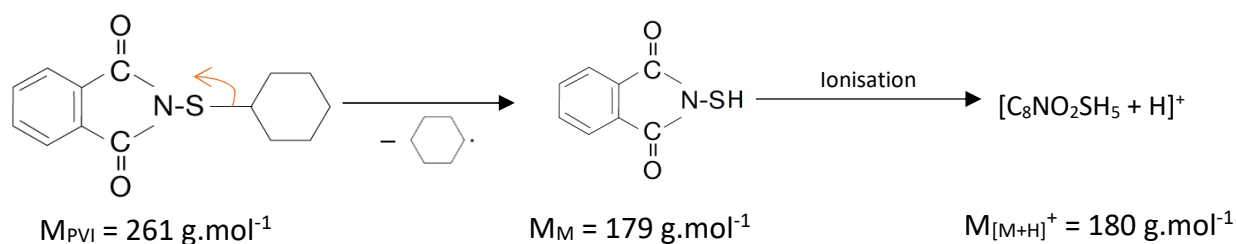
La figure 62 b) est un spectre de masse du TMQ issu d'une banque de donnée. Nous pouvons observer que l'ion de base à un rapport masse sur charge correspondant à 158. Contrairement au spectre a) l'ion de base du spectre b) ne correspond pas à l'ion parent. Cette différence peut être due aux conditions d'ionisation entre les analyses (la source n'étant pas la même).

Dans la figure 63 les spectres de masse du PVI sont présentés. Dans la partie a) l'ion parent correspond au rapport m/z de 262 ce qui est en accord avec la masse molaire du PVI ( $M_{\text{PVI}} = 261 \text{ g.mol}^{-1}$ ) :



**Figure 63 : Agrandissement du spectre de masse du PVI en analyse DART FT Orbitrap MS en ionisation positive (a) et spectre de masse du PVI par impact électronique [97] (b).**

L'ion de base quant à lui est celui à 180 Da correspondant à une perte de 82 g.mol<sup>-1</sup> attribué à la perte d'un carbocation [C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>]<sup>+</sup> :



Le spectre b) de la figure 63 est un spectre de masse du PVI issu d'une banque de donnée. Nous observons le même ion de base que le spectre a). Dans le spectre b) l'ion parent est à environ 10 % en intensité relative alors que sur le spectre a) l'ion parent est environ à 65%. Cette différence d'intensité du pic de base entre les deux spectres est due à la différence d'ionisation entre les analyses.

### 1.3.2. Ionisation négative

Pour l'ionisation négative, les atomes d'hélium métastables peuvent réagir avec une espèce neutre pour former des électrons. L'oxygène atmosphérique capture les électrons initiaux pour produire des anions oxygène. Ces anions forment ensuite des adduits avec l'analyte M, qui peuvent se dissocier pour créer des anions radicalaires. Un agrandissement de l'analyse effectuée en DART-MS de l'acide stéarique en ionisation négative est présenté dans la figure 64. Dans la partie a), l'ion de base observé a un rapport  $m/z$  de 283 ce qui correspond à l'ion parent ( $M_{\text{Acide stéarique}} = 284 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

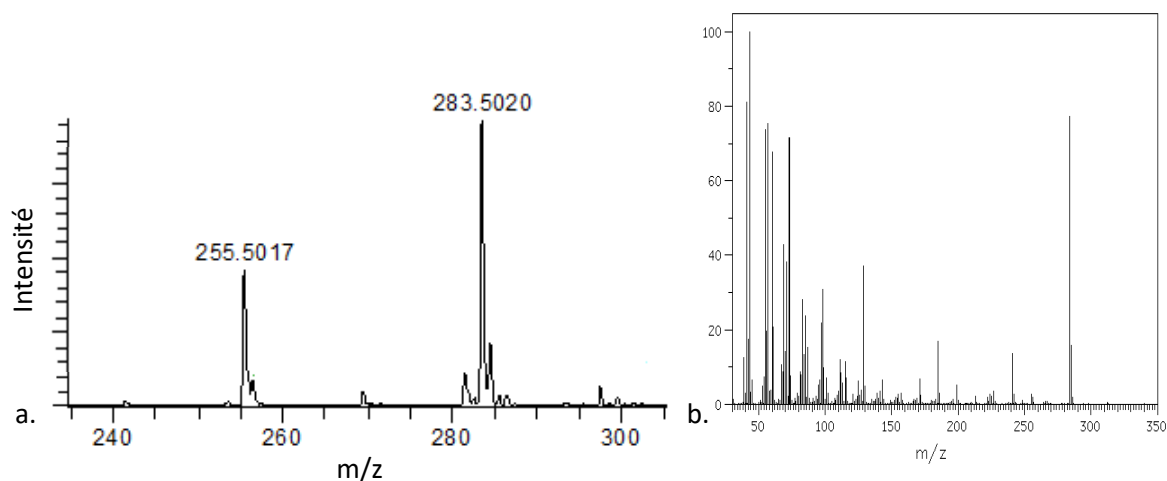
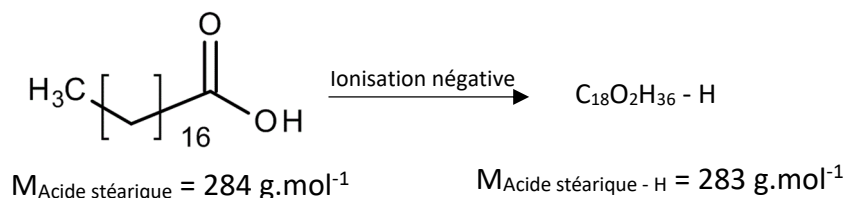
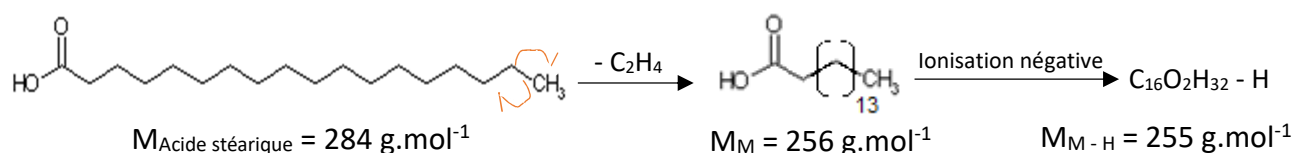


Figure 64 : Agrandissement du spectre de masse de l'acide stéarique en analyse DART FT Orbitrap MS en ionisation négative (a) et spectre de masse de l'acide stéarique par impact électronique [97] (b).



Un ion à 255 Da est visible dans la partie a), corrélant une perte de 28 Da. Cette fragmentation coïncide avec une perte de CO ou de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. D'après la formule chimique de l'acide stéarique la perte de CO n'est pas possible :



La partie b) de la figure 64 est un spectre de masse de l'acide stéarique issu d'une banque de donnée. L'ion de base est celui à 44 Da qui correspond à un acétaldéhyde et l'ion parent est le même que le spectre a). Dans le spectre a) l'ion à 44 Da (43 en ionisation négative) n'est pas visible car l'analyse en DART-MS a été effectuée sur une fenêtre allant d'un m/z de 80 à 1000.

## 1.4. Conclusion

Les additifs ont pu être caractérisés par au moins une technique, excepté le soufre. Le tableau ci-dessous permet de récapituler les informations obtenues des différents additifs. Le tableau 14 montre qu'avec la RPE nous pouvons observer une réponse spectrale pour les noirs de carbone, l'huile, l'IPPD, le TMQ et l'oxyde de zinc. L'IPPD et le TMQ ont un signal caractéristique d'un centre azoté. En ICP nous pouvons suivre les quantités de métaux pour l'IPPD, le TMQ, l'acide stéarique, l'oxyde de zinc et le MBTS. Par contre, les noirs de carbone, l'huile, le soufre et le PVI ont été totalement détruit par la combustion effectuée avant l'analyse par ICP entraînant une absence d'information. Les métaux majoritairement présents dans les additifs sont le zinc et le fer qui peuvent tous les deux s'oxyder et peut être jouer un rôle dans la vulcanisation. Certains additifs ont pu être ionisés et analysés par DART-MS, comme le PVI et le TMQ en ionisation positive et l'acide stéarique en ionisation négative.

Certains additifs ont des réponses caractéristiques ce qui pourraient permettre de les suivre au cours de la réaction de vulcanisation.

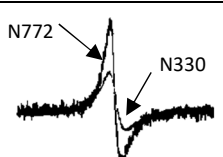
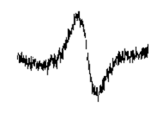
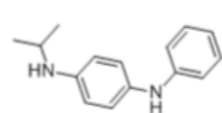
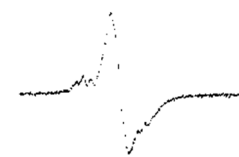
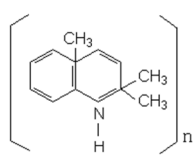
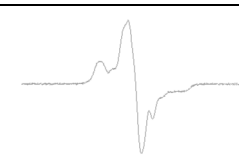
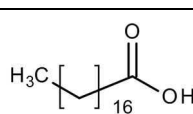
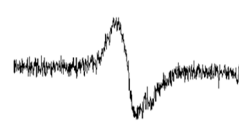
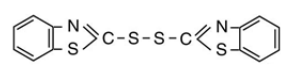
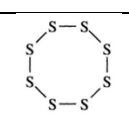
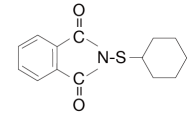
	Formule	RPE	ICP	DART
Noirs de carbone		 <p>g = 2,0002 N772 : dx = 60 G N330 : dx = 95 G</p>		Non détecté
Huile		 <p>g = 2,0037 dx = 8 G</p>		Non détecté
IPPD		 <p>g = 2,0039 dx = 7,7 G</p>	Zn = 1,8 mg.kg <sup>-1</sup> Fe = 1,3 mg.kg <sup>-1</sup> Cu = 40,9 µg.kg <sup>-1</sup>	Non détecté
TMQ		 <p>g<sub>1</sub> = 1,9998 ; g<sub>2</sub> = 2,0043 ; g<sub>3</sub> = 2,0177 a = 17,6 G</p>	Zn = 8,7 mg.kg <sup>-1</sup> Fe = 4,1 mg.kg <sup>-1</sup> Cu = 86,8 µg.kg <sup>-1</sup>	Ionisation positive m/z : 174 $\xrightarrow{-16}$ 158
Acide stéarique		Pas de signal	Zn = 157,0 mg.kg <sup>-1</sup> Fe = 3,8 mg.kg <sup>-1</sup> Cu = 79,4 µg.kg <sup>-1</sup>	Ionisation négative m/z : 283 $\xrightarrow{-28}$ 255
Oxyde de zinc	Zn – O structure wurtzite	 <p>g = 1,958 dx = 4,9 G</p>	Fe = 200,5 mg.kg <sup>-1</sup> Pb = 7523,0 µg.kg <sup>-1</sup> Cu = 7281,0 µg.kg <sup>-1</sup>	Non détecté
MBTS		Pas de signal	Fe = 16,7 mg.kg <sup>-1</sup> Zn = 6,1 mg.kg <sup>-1</sup> Pb = 7523,0 µg.kg <sup>-1</sup> Cu = 82,9 µg.kg <sup>-1</sup>	Non détecté
Soufre		Pas de signal		Non détecté
PVI		Pas de signal		Ionisation positive m/z : 262 $\xrightarrow{-82}$ 180

Tableau 14 : Récapitulatif des détections des additifs.

## 2. L'étude des mélanges à différentes étapes de préparation du caoutchouc

### 2.1. Caractérisation par la spectroscopie RPE

Les échantillons à base de caoutchouc naturel (NR) et de polyisoprène de synthèse (IR) sont étudiés dans différents états : brut, cru et vulcanisé. L'état brut correspond à la gomme caoutchoutique seule sans ajout de composés. L'état cru quant à lui est le mélange de la gomme et des différents composés précurseurs. Et enfin l'état vulcanisé ( $T_{100}$ ) correspond au même mélange que l'état cru mais après avoir subi la réaction de réticulation. Après avoir caractérisé tous les additifs, nous pouvons à présent caractériser les mélanges formés.

#### 2.1.1. Etude de l'hétérogénéité du matériau

Pour répondre à cette interrogation, des analyses de plusieurs parties d'un même échantillon de caoutchouc naturel (NR) et de polyisoprène synthétique (IR) brut ont été effectuées.

La Figure 65 démontre que les deux élastomères sont hétérogènes. En effet, des signatures spectrales différentes sont observées en termes d'intensité du signal entre les spectres correspondant aux trois parties d'un même échantillon. Nous observons principalement des signaux correspondant au cuivre au degré d'oxydation + 2.

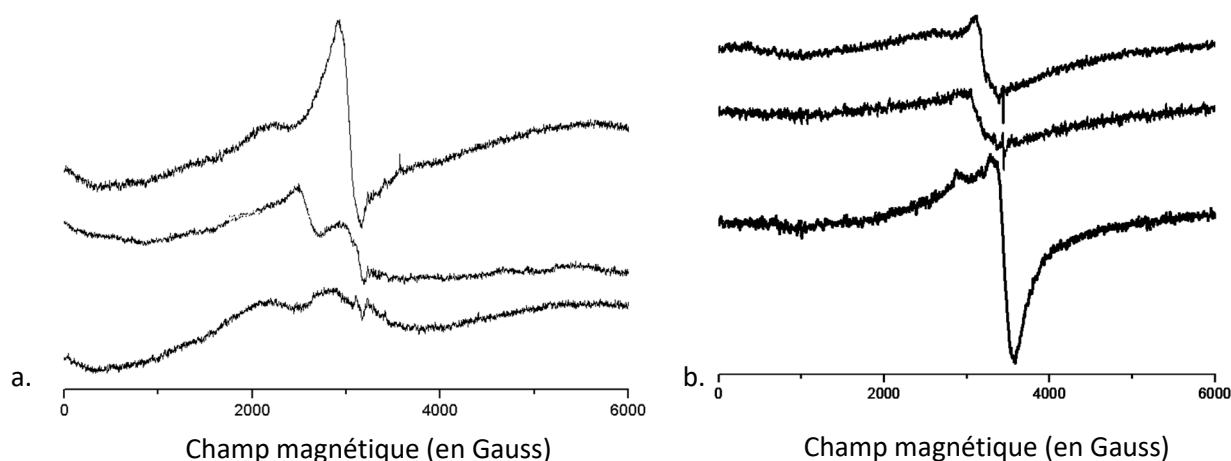


Figure 65 : Spectres RPE de NR brut (a) et IR brut (b) avec 3 échantillonnages normalisés pour 1g.

Quatre états d'oxydation peuvent être rencontrés pour le cuivre : Cu(0), Cu(I), Cu(II) et Cu(III). Des études physico-chimiques sur le cuivre ont montré que la géométrie autour de ce dernier était étroitement liée à son degré d'oxydation (I ou II) [98-99]. L'ion  $Cu^{2+}$  a une

configuration électronique [Ar] 3d<sup>9</sup>, c'est une espèce paramagnétique ( $S=1/2$ ,  $L=3/2$ ) avec certaines coordinations possibles : 4 (plan carré), 5 (bipyramide) ou 6 (octaédrique) [98]. En RPE, seuls le Cu<sup>2+</sup> et le Cu métallique sont observables car ils sont paramagnétiques. Le cuivre est présent sous 2 signaux avec  $g=2,83$  et  $g=2,34$  ; d'où viennent ces deux raies ? Le signal RPE dépend fortement du site cristallographique occupé par le cation paramagnétique (Cu<sup>2+</sup>) faisant varier les configurations électroniques [77].

Les raies RPE du cuivre sont anisotropes ce qui est dû aux différentes directions que peuvent prendre les axes des clusters de cuivre avec le champ magnétique externe appliqué. La variation du spectre RPE dépend de l'angle entre l'axe interne et le champ externe. Il existe des facteurs principaux qui déterminent la position et la dépendance angulaire d'un ion métallique : le type de ligand, sa force et son adhésion à l'ion central et la symétrie locale des ligands autour de l'ion métallique [77].

La présence de cuivre dans le matériau brut soulève l'interrogation de son origine. Le caoutchouc naturel provient de l'hévéaculture pratiquée dans différents pays. Dans un échantillon de caoutchouc naturel, une fraction d'environ 95% sera constituée de polyisoprène, les 5% restant comprennent des résines et des protéines naturelles, ainsi que des impuretés et de l'eau. Ce sont les résines et les protéines qui, conjuguées au polyisoprène, confèrent au caoutchouc naturel ses propriétés. Le cuivre (II) proviendrait probablement des impuretés et/ou des protéines présentes dans le caoutchouc. Les impuretés pourraient provenir de la technique de récolte du caoutchouc (saignées et séchage du caoutchouc). Mais les métaux n'apparaissent jamais à l'état d'ions libres dans les organismes vivants, ils sont absorbés, transportés, mis en réserve et agissent liés à une protéine [99]. D'après cet argument, la provenance des métaux est plus cohérente avec l'hypothèse de l'apport par les protéines. Différents métaux peuvent être liés aux protéines en fonction de leur milieu et mis en évidence par RPE [100].

L'hypothèse émise pour l'origine du cuivre dans le caoutchouc naturel ne peut pas être exacte pour le polyisoprène de synthèse. Pour ce dernier, l'apport de métaux peut provenir des précurseurs utilisés dans la synthèse de ses derniers. En effet, dans l'industrie les précurseurs usités par tonnage ne sont pas très purs.



Nous venons de voir que les échantillons bruts possèdent du cuivre en quantité éparse. Une quantification peut être effectuée pour confirmer l'hypothèse de l'hétérogénéité en utilisant le  $\text{CuSO}_4$  comme référence. Le  $\text{CuSO}_4$  est alors analysé dans les mêmes conditions expérimentales que le matériau caoutchouteux sous sa forme brute. Les spectres ont été normalisés pour 1g et la double intégration de leur intensité est extraite afin d'obtenir la quantification de cuivre. Cette quantification sera exprimée à terme en  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  pour pouvoir la comparer à celle obtenue par ICP-MS.

Une analyse par ICP AES et MS des mélanges pourra nous renseigner sur la quantité totale des métaux notamment le cuivre permettant de la comparer avec la quantité de cuivre (II) estimée en RPE. Pour pallier à l'hétérogénéité du matériau, trois parties d'un même mélange ont été analysées afin d'obtenir une moyenne cohérente sur l'ensemble des mélanges et chaque échantillon a été répliqué 3 fois. Les échantillons calcinés ne sont pas les mêmes échantillons que ceux passés en RPE. Pour le cuivre, l'ICP-MS permet d'obtenir la quantité totale contrairement à la RPE qui nous donne seulement accès à la quantité de cuivre (II). Un tableau récapitulatif des quantifications obtenues par les deux techniques est présenté au Tableau 15.

	NR			IR		
	1	2	3	1	2	3
<b>RPE : Cu II (<math>\mu\text{g.kg}^{-1}</math>)</b>	0,86	3,60	4,48	1,25	16,15	4,65
<b>ICP-MS : Cu<sub>total</sub> (<math>\mu\text{g.kg}^{-1}</math>)</b>	264	275	232	174	51	66

**Tableau 15 : Quantification du cuivre (II) par RPE et ICP-MS des mélanges NR brut et IR brut.**

Les quantités de cuivre dans les mélanges de NR et IR brut sont très dispersées, nous pouvons l'observer en RPE et en ICP-MS. Cette étude confirme l'hétérogénéité des matériaux. Dorénavant, chaque mélange analysé fera l'objet de trois prélèvements différents. Pour éviter la surcharge de spectre au sein des figures, un spectre unique et représentatif sera exposé dans la suite du manuscrit.

### 2.1.2. Etude du mélange à base de caoutchouc naturel (NR)

La Figure 66 représente les spectres RPE enregistrés à température ambiante pour chaque mélange préparé à partir de la gomme naturelle à différentes étapes clés de préparation du mélange : brut, cru et vulcanisé.

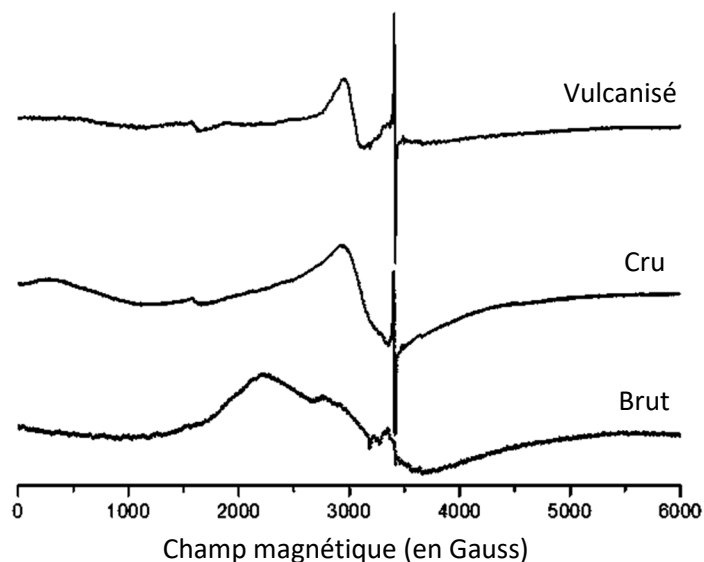


Figure 66 : Spectres RPE des mélanges NR normalisés pour 1g d'échantillon.

Quel que soit l'état du mélange : brut, cru ou vulcanisé, nous observons deux signaux à  $g = 2,83$  et  $2,26$  caractéristiques du cuivre (II). Deux différences majeures apparaissent après l'ajout des additifs (mélanges cru et vulcanisé). Une espèce paramagnétique à  $g = 4,3$  caractéristique du  $Fe^{3+}$  est présente. Cette espèce est probablement apportée par les additifs. Un second signal apparaît avec un  $g = 2,0023$  et une largeur de raie de 10 G qui correspond à un signal de radical carboné [76]. Cette espèce apparaît dès l'étape du mélangeage, plusieurs hypothèses sont envisageables. Ce signal peut être associé d'une part au nombre important d'additifs au sein des mélanges capables de générer des espèces radicalaires (p96). Et d'autre part, au nombre de réactions radicalaires pouvant être initiées par le mélange des différents additifs présents. Nous avons pu constater lors de la caractérisation des additifs : IPPD, TMQ, ZnO et l'huile, la présence d'espèces paramagnétiques. Aucune de ces espèces ne correspond aux signaux observés pour les mélanges. Le cisaillement de la gomme peut induire des scissions de chaîne pouvant être l'une des explications de l'apparition des radicaux carbonés. La dernière hypothèse est que le mélange peut subir un début d'amorçage de la réaction de vulcanisation au moment du mélangeage des différents ingrédients. La température peut atteindre  $50^{\circ}C$  en mélangeage externe (moment de l'ajout du système de vulcanisation).

Concernant le matériau vulcanisé, il est chauffé à 155°C. La figure 66 montre que le signal du radical carboné est plus important après vulcanisation. Ce signal semble être favorisé par l'élévation de la température. Nous observons une présence importante de cuivre et de radicaux carbonés sur les spectres RPE. Nous avons donc effectué une quantification de ces espèces paramagnétiques pour les différentes étapes des mélanges (Tableau 16). Pour le cuivre (II), nous utilisons comme précédemment le sulfate de cuivre. Pour les radicaux organiques, nous utilisons une référence fournie par Bruker possédant une quantité de spin par gramme connue, nommé le weak pitch. Ce composé est enregistré dans les mêmes conditions d'analyse que le matériau caoutchouteux. Avec la double intégrale, il est possible de remonter à la quantité de spin par gramme pour chaque échantillon.

	NR		
	Brut	Cru	Vulcanisé
RPE : Radicaux (nmol.g <sup>-1</sup> )		4,28 ± 2,61 . 10 <sup>-2</sup>	5,57 ± 1,63 . 10 <sup>-2</sup>
RPE : Cu II (µg.kg <sup>-1</sup> )	2,98 ± 1,89	6,28 ± 3,79	2,65 ± 1,25
ICP-MS : Cu total (µg.kg <sup>-1</sup> )	256,7 ± 22,6	1631,1 ± 448,3	1699,6 ± 248,6
% Cu(II)	1,16	0,38	0,16

Tableau 16 : Quantification du cuivre II et des radicaux organiques par RPE et du cuivre par ICP-MS pour les mélanges NR.

Le tableau 16 détaille la quantité moyenne de cuivre et de radicaux détectés par RPE et le cuivre détecté par ICP ainsi que les écarts-types entre les 3 différents échantillons de chaque mélange. Comme observé précédemment, le mélange à l'état brut contient une part non-négligeable de cuivre provenant de la gomme. Cependant, lorsque les additifs sont ajoutés à la gomme de départ, nous avons une augmentation de la teneur en cuivre provenant de ces derniers. Comme indiqué préalablement, chacun apporte du cuivre mais celui qui apparaît être le plus pollué en quantité non-négligeable par la présence de divers métaux est le ZnO.

En ICP-MS, nous pouvons observer que le cuivre total est stable entre les mélanges de NR cru et vulcanisé. Cette observation est cohérente avec le traitement effectué entre les mélanges. La seule différence entre ces mélanges est un traitement thermique (la vulcanisation). Aucun composé n'est ajouté entre ses deux étapes donc la quantité de cuivre

ne varie pas. Entre les mélanges à l'état cru et vulcanisé, la diminution de la teneur en cuivre (II) est vraisemblablement due à l'hétérogénéité du mélange. La diminution du cuivre (II) peut également être due au passage du cuivre dans un état diamagnétique : cuivre I ou cuivre III. Cependant, cette hypothèse semble moins probable.

Pour les radicaux on observe une augmentation de la teneur de l'ordre de 55% après l'étape de vulcanisation, ce qui probablement peut établir les possibles mécanismes radicalaires décrits dans la littérature [12].

### 2.1.3. Etude du mélange à base de polyisoprène de synthèse (IR)

La Figure 67 présente les spectres RPE enregistrés à température ambiante pour le matériau caoutchoutique préparé à partir du polyisoprène de synthèse à l'état brut, cru et vulcanisé.

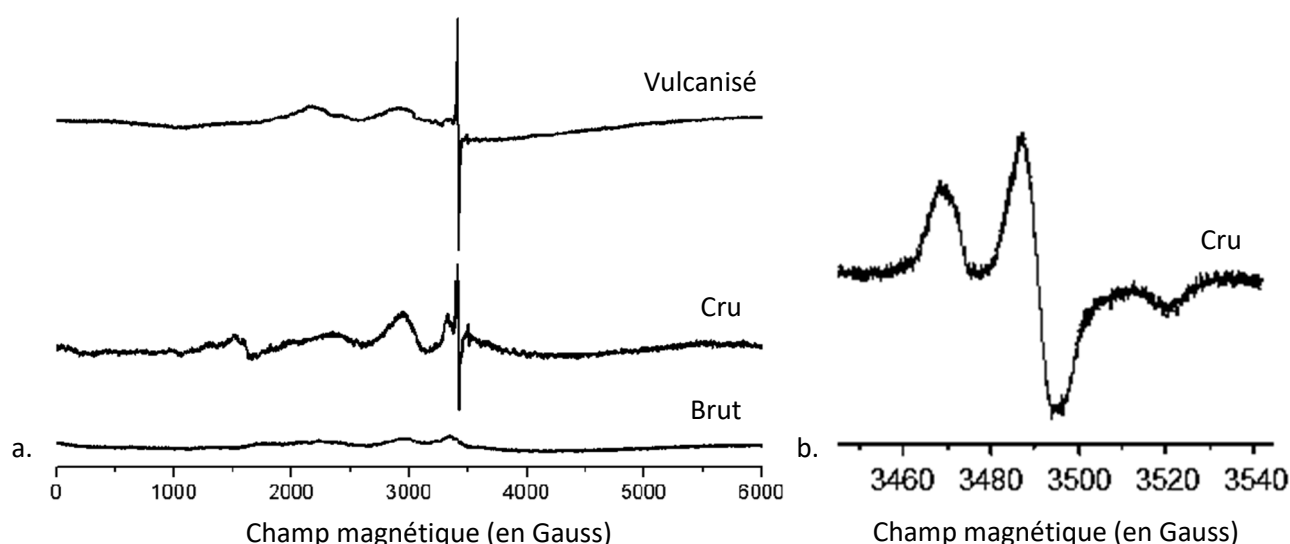


Figure 67 : Spectres RPE des mélanges IR normalisés pour 1g (a) et agrandissement du mélange IR cru (b).

Le cuivre II est présent dans le matériau dès son état brut ( $g = 2,91$  et  $2,33$ ), ce qui suggère que ce métal est probablement présent au sein des précurseurs utilisés pour la synthèse du polyisoprène synthétique. Les teneurs en cuivre (II) sont relativement stables contrairement aux teneurs de cuivre total qui croissent lors de l'ajout des additifs (état cru et vulcanisés) (Tableau 17). Le  $Fe^{3+}$  avec un facteur  $g = 4,3$  caractéristique est présent pour le mélange cru. Cette espèce peut être apportée par les pollutions des additifs et est absente du mélange vulcanisé à cause de l'hétérogénéité des mélanges. Une quantification du cuivre et

des radicaux carbonés et soufrés est effectuée (Tableau 17) pour les différentes étapes des mélanges.

	IR		
	Brut	Cru	Vulcanisé
RPE : Radicaux (nmol.g <sup>-1</sup> )		1,12 ± 0,04 . 10 <sup>-1</sup>	3,42 ± 0,36 . 10 <sup>-2</sup>
RPE : Cu II (µg.kg <sup>-1</sup> )	7,35 ± 7,81	1,75 ± 0,75	1,37 ± 0,32
ICP-MS : Cu total (µg.kg <sup>-1</sup> )	96,9 ± 67,5	858,5 ± 235,2	469,2 ± 55,0
% Cu(II)	7,59	0,20	0,29

Tableau 17 : Quantification du cuivre II et des radicaux organiques par RPE et du cuivre par ICP-MS pour les mélanges IR.

Pour les mélanges d'IR on observe une diminution de la teneur en cuivre total de près de 400 µg.kg<sup>-1</sup>, cette différence ne peut être liée qu'à l'hétérogénéité du caoutchouc. Les résultats d'ICP-MS confirment que l'hétérogénéité du matériau influence grandement les résultats obtenus.

Comme observé pour le matériau NR, une seconde espèce paramagnétique apparaît dès que le matériau est sous sa forme cru. Cependant, dans ce cas précis, le radical présente une signature spectrale différente de celle observée pour le NR. Ce radical peut être attribué à un radical soufré de type S<sub>3</sub><sup>-</sup> avec g<sub>1</sub> = 1,9873 ; g<sub>2</sub> = 2,0048 et g<sub>3</sub> = 2,0173 [101]. L'ouverture du cycle de la molécule de S<sub>8</sub> pourrait expliquer la présence du radical S<sub>3</sub><sup>-</sup>, selon le mécanisme détaillé ci-dessous :

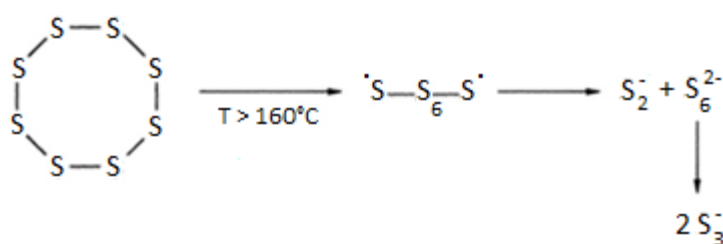


Figure 68 : Schéma hypothétique de l'ouverture du cycle soufré entraînant la formation de radicaux S<sub>3</sub><sup>-</sup> [102].

La chaleur permet de faire une rupture homolytique du cycle soufré et de passer sur des radicaux soufrés plus stables comme S<sub>2</sub><sup>-</sup> ou S<sub>3</sub><sup>-</sup> (Figure 68). Cependant, à l'état vulcanisé, ce radical soufré ne subsiste pas, un radical carboné est formé caractérisé par un facteur g =

2,0046 et une largeur de raie de 10 G. Ceci montre que des réactions radicalaires sont initiées par l'élévation de la température. La présence de radical carboné peut être confirmée par les mécanismes radicalaires de la littérature [12]. Lors du passage de l'état cru à vulcanisé, on passe d'un radical soufré à un radical carboné probablement plus stable. L'espèce soufrée radicalaire créée par l'ouverture du cycle réagit ensuite avec un atome d'hydrogène de la molécule d'isoprène donnant un monoradical isopropényle très stable comme détaillé en Figure 69 [12].

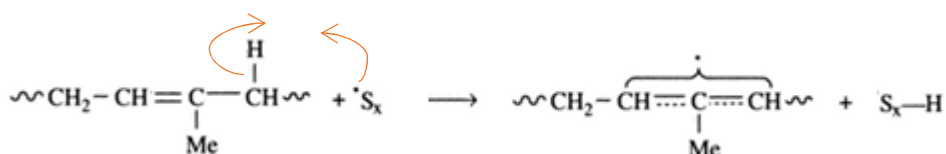


Figure 69 : Etape d'amorçage du mécanisme radicalaire de la vulcanisation au soufre seul [12].

#### 2.1.4. Conclusion

Des tableaux récapitulatifs pour les quantifications par RPE et ICP-OES et MS des mélanges NR et IR sont exposés dans cette partie. Le tableau 18 permet de comparer entre le polyisoprène naturel et synthétique, la quantité de radicaux et de cuivre en RPE et en ICP-MS.

	NR			IR		
	Brut	Cru	Vulcanisé	Brut	Cru	Vulcanisé
<b>RPE : Radicaux (nmol.g<sup>-1</sup>)</b>		4,3 ± 2,6 . 10 <sup>-2</sup>	5,6 ± 1,6 . 10 <sup>-2</sup>		1,1 ± 0,1 . 10 <sup>-1</sup>	3,4 ± 0,4 . 10 <sup>-2</sup>
<b>RPE : Cu II (µg.kg<sup>-1</sup>)</b>	3,0 ± 1,9	6,3 ± 3,8	2,6 ± 1,2	7,3 ± 7,8	1,7 ± 0,7	1,4 ± 0,3
<b>ICP MS : Cu total (µg.kg<sup>-1</sup>)</b>	256,7 ± 22,6	1631,1 ± 448,3	1699,6 ± 248,6	96,9 ± 67,5	858,5 ± 235,2	469,2 ± 55,0
<b>% par rapport au Cuivre total</b>	1,16	0,38	0,16	7,59	0,20	0,29

Tableau 18 : Quantification des radicaux et du cuivre par RPE et ICP-MS.

Nous pouvons remarquer que la quantité de radicaux carbonés dans les mélanges vulcanisés est plus faible pour le mélange IR que pour le mélange NR. Une absence de radicaux carbonés pour le mélange IR cru a été relevée mais un radical soufré est présent en grande quantité. Cependant pour le mélange NR, des radicaux carbonés sont déjà présents à l'état

cru. A l'issu de la vulcanisation des mélanges il y a pour le NR une augmentation de  $1,29 \times 10^{-2}$  nmol.g<sup>-1</sup> et pour le IR il y a émergence de  $3,42 \times 10^{-2}$  nmol.g<sup>-1</sup> de radicaux carbonés. Ce phénomène est en corrélation avec la création de radicaux carbonés durant la vulcanisation.

L'ICP-MS nous montre que pour les mélanges d'IR la quantité de cuivre est plus faible que ceux de NR. Cette observation est cohérente avec l'obtention de la gomme brute. Le caoutchouc naturel a environ 5% de protéine qui peuvent être liés à du cuivre et le polyisoprène de synthèse a seulement du cuivre dû à des impuretés. De plus, la quantité de cuivre (II) est très faible (<1%) proportionnellement à la quantité de cuivre totale.

	NR			IR		
	Brut	Cru	Vulcanisé	Brut	Cru	Vulcanisé
<b>Zn</b> mg.kg <sup>-1</sup>	2,4 ± 1,4	39662,4 ± 2935,6	41274,7 ± 1362,5	148,0 ± 154,2	40664,5 ± 2597,3	44293,1 ± 4453,7
<b>Fe</b> mg.kg <sup>-1</sup>	9,9 ± 3,3	10,2 ± 0,6	25,3 ± 27,9	2,6 ± 1,8	5,6 ± 2,0	7,5 ± 2,8
<b>Cu</b> µg.kg <sup>-1</sup>	256,7 ± 22,6	1631,1 ± 448,3	1699,6 ± 248,6	96,9 ± 67,5	858,5 ± 235,2	469,2 ± 55,0
<b>Pb</b> µg.kg <sup>-1</sup>	33,8 ± 2,9	275,6 ± 19,6	404,1 ± 195,9	20,8 ± 10,6	260,0 ± 25,5	285,2 ± 37,8
<b>Co</b> µg.kg <sup>-1</sup>	1,8 ± 0,2	43,8 ± 6,4	44,9 ± 5,3	43,1 ± 11,0	231,4 ± 92,9	212,5 ± 16,6
<b>Ni</b> µg.kg <sup>-1</sup>	73,5 ± 4,0	176,3 ± 86,9	46,2 ± 76,6	56,7 ± 51,0	99,4 ± 72,1	25,2 ± 19,1
<b>Cd</b> µg.kg <sup>-1</sup>	9,0 ± 4,3	25,7 ± 0,8	28,6 ± 1,3	2,4 ± 1,0	61,1 ± 71,8	20,8 ± 3,1
<b>Cr</b> µg.kg <sup>-1</sup>	34,9 ± 7,1	20,6 ± 1,6	27,5 ± 39,0	106,0 ± 40,0	148,8 ± 71,5	< 5,0

Tableau 19 : Concentration des différents mélanges par ICP AES (bleu) et ICP MS (orange).

Le Tableau 19 résume les moyennes des concentrations des différents métaux ainsi que leurs écart-types pour les mélanges de caoutchouc naturel (NR) et de polyisoprène de synthèse (IR). Certains composés ont des écart-types très importants comparés à la valeur moyenne. Ces importants écart-types sont dus à l'hétérogénéité des mélanges, toutes ses valeurs peuvent permettre de tirer des tendances d'évolution. Pour le polyisoprène de

synthèse brut, la quantification en zinc a un écart-type supérieur à sa valeur moyenne cette valeur peut être considérée comme aberrante.

Tous les métaux ont une concentration qui augmente entre les mélanges à l'état brut et cru/vulcanisé. Cette évolution de la concentration entre les différents stades des mélanges est cohérente avec l'ajout des composés précurseurs. Nous avons constaté, dans la partie précédente de ce chapitre, que chaque composé apporte des impuretés notamment le ZnO. Une importante augmentation en zinc est remarquée entre les échantillons brut et cru/vulcanisé des mélanges ce qui correspond majoritairement à l'insertion de l'oxyde de zinc jouant le rôle de l'activateur de la réaction de vulcanisation.

## 2.2. Caractérisation par DART MS

Le DART FT Orbitrap MS permet de suivre l'évolution des composés organiques présents dans les mélanges sans préparation préalable de l'échantillon. Ces composés jouent des rôles cruciaux durant cette réaction de vulcanisation en amorçant la réaction ou alors après la réaction pour limiter le vieillissement (protecteurs). C'est une technique d'analyse récente et novatrice. Le but de cette étude est de confirmer son utilité dans l'étude du caoutchouc. Dans cette partie seuls les échantillons composés de polyisoprène de synthèse ont été analysés.

### 2.2.1. Optimisation de la température du gaz ionisant

Avec l'ionisation par DART, la température du gaz ionisant est souvent le principal paramètre qui influe sur les résultats expérimentaux. Elle doit donc être optimisée afin d'obtenir un signal intense des ions analytes et permettre la détection et l'identification d'un maximum de composés. L'impact de la température de l'hélium a été étudié en ionisation positive et négative. Des températures croissantes, allant de 250 à 500°C avec des incréments de 50°C ont été effectuées. Cette étude d'optimisation a été menée sur le matériau IR vulcanisé en ionisation positive comme illustrée figure 70.



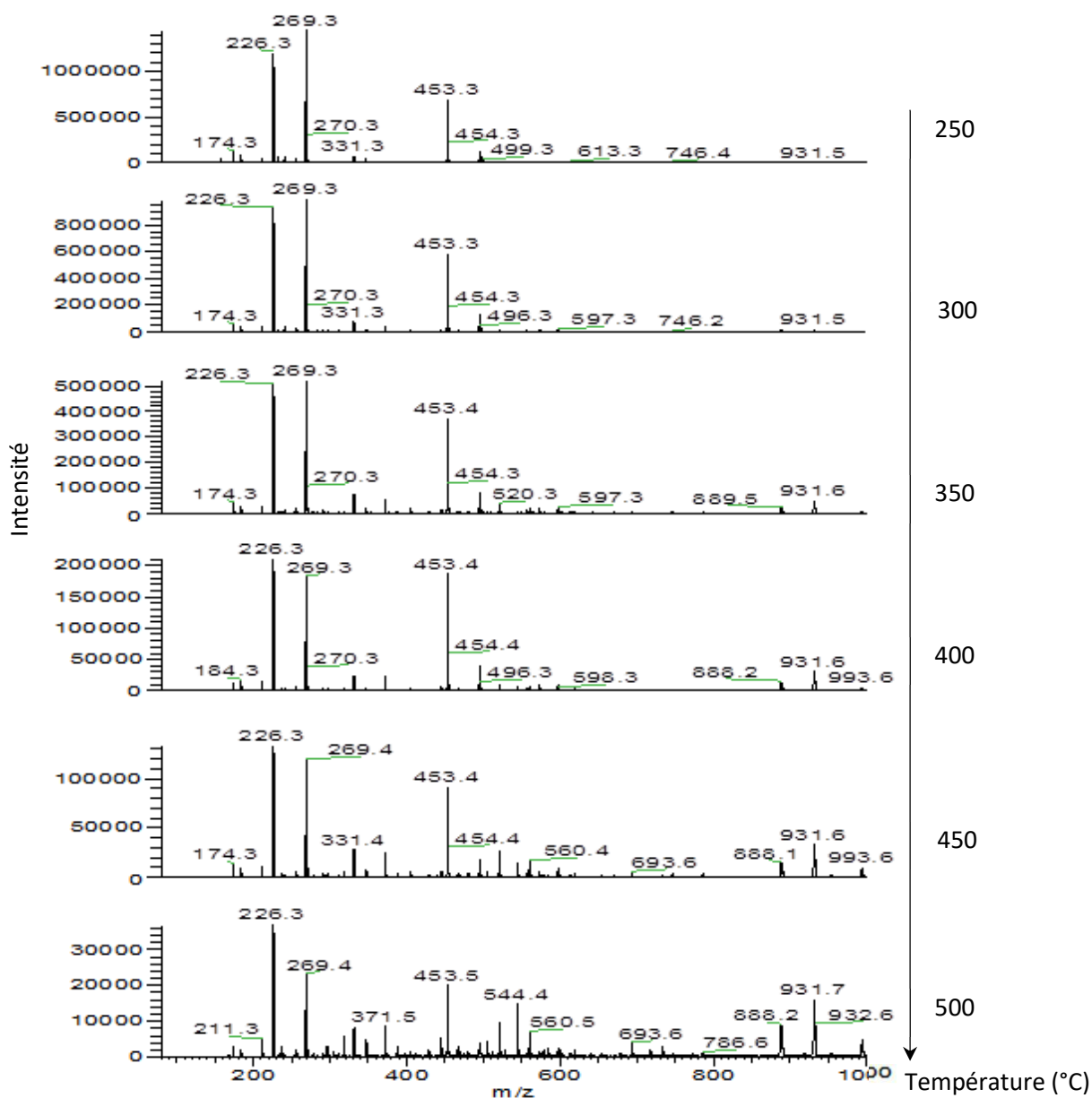


Figure 70 : Spectre de masse de l'analyse DART FT Orbitrap MS en ionisation positive du mélange IR vulcanisé.

La figure 70 montre que plus la température est élevée, plus le nombre de composants ionisés est important, plus l'intensité du signal diminue comme pour les spectres à 450°C et 500°C. Cet effet peut être dû à une thermo-dégradation des composés avant qu'il puisse atteindre le spectromètre de masse. Il faut donc déterminer une gamme de température où l'ionisation de la plupart des analytes est satisfaisante. L'intervalle de température compris entre 350°C et 400°C semble être celui procurant un maximum de composés ionisables avec des intensités convenables. En effectuant l'étude avec l'ionisation négative la température finalement choisie est celle à 400°C.

## 2.2.2. Ionisation positive

Les mélanges à l'état cru et vulcanisé du polyisoprène synthétique ont été analysés en DART MS afin de suivre l'évolution des composés précurseurs (Figures 71 et 72). Le brut n'est pas représenté car la gomme seule n'a pu être ionisée par la source DART.

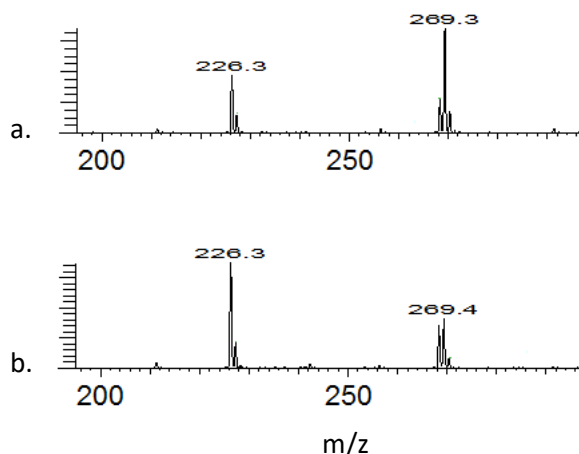


Figure 71 : Spectres de masse de l'analyse DART en ionisation positive du mélange IR cru (a) et IR vulcanisé (b).

En ionisation positive, nous pouvons observer la présence de rapports de masse/charge différents de l'étude des additifs. A l'état cru, nous pouvons observer que l'ion majoritaire est l'ion à 269 Da alors qu'à l'état vulcanisé l'ion majoritaire est l'ion à 226 Da. L'ion à 226 Da en ionisation positive peut correspondre à l'ionisation de l'IPPD ( $M_{\text{IPPD}} = 226 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Certains composés peuvent s'ioniser plus facilement lorsqu'ils sont dans une matrice comme c'est le cas dans ce mélange. Pour vérifier cette hypothèse une comparaison du massif isotopique expérimental avec les spectres de masse théorique  $M^+$  et  $M+H^+$  pour l'IPPD est effectué en figure 72.

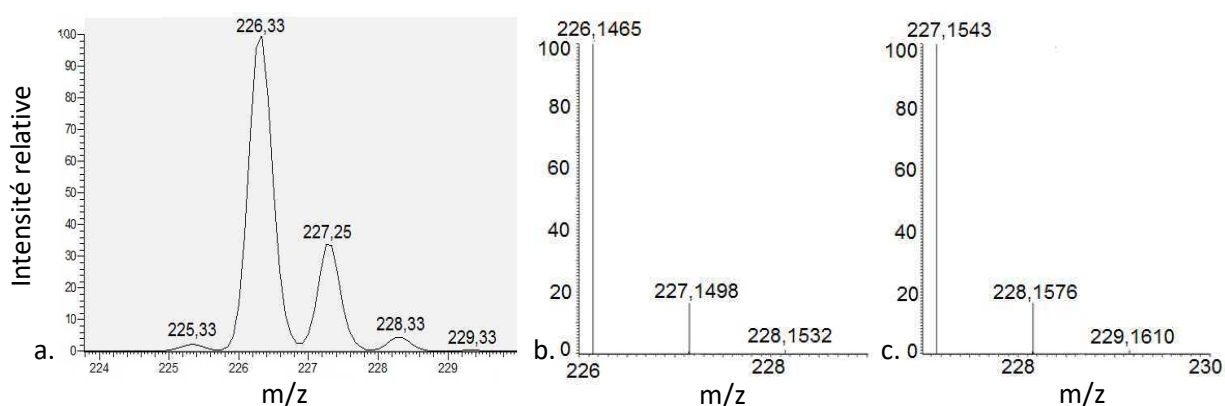


Figure 72 : Spectre de masse du mélange IR cru (a) et spectre de masse théorique de l'IPPD en ionisation positive avec  $M^+$  (b) et avec  $M+H^+$  (c).

Dans la figure 72 nous pouvons observer le massif de l'ion à 226 Da du mélange IR (a) et le ratio isotopique du massif pour l'IPPD (b et c). Pour l'analyte  $M^+$  et  $M+H^+$  les proportions des rapports masse sur charge à 227,1498 pour  $M^+$  et 228,1576 pour  $M+H^+$  ont une intensité de 16% par rapport à l'ion de base du massif. Pour le massif issu du mélange le rapport masse sur charge à 227,25 est proche de 32% par rapport à l'ion de base ce qui est en accord avec la rationalisation du spectre de masse de MBT. Par rapport aux valeurs des rapports de masse/charge le signal à 226 ne correspond pas à l'IPPD ionisé. Dans ce massif il y a soit un ion différent de l'IPPD, soit la présence de deux ions.

La quantification par DART MS peut présenter des problèmes de fluctuations. Ces fluctuations sont dues à des problèmes d'ionisation des composés, probablement dues à des interférences ioniques et des suppressions ioniques de signaux. La littérature signale que l'utilisation d'un étalonnage externe n'est pas envisageable [103]. Pour cela, il est recommandé de normaliser les réponses des analytes sur celle d'un étalon interne. Dans notre étude la calibration interne n'a pu être effectuée. Les baisses ne peuvent pas correspondre à une thermo-dégradation car l'analyse dure le même temps entre les deux états (cru et vulcanisé). Ces ions doivent probablement jouer un rôle lors de la réaction de vulcanisation qui sera présentée en Annexe 1.

### 2.2.3. Ionisation négative

La même analyse a été effectuée en ionisation négative afin de vérifier si l'acide stéarique est présent dans le mélange de polyisoprène. Les spectres sont présentés dans la figure 73.

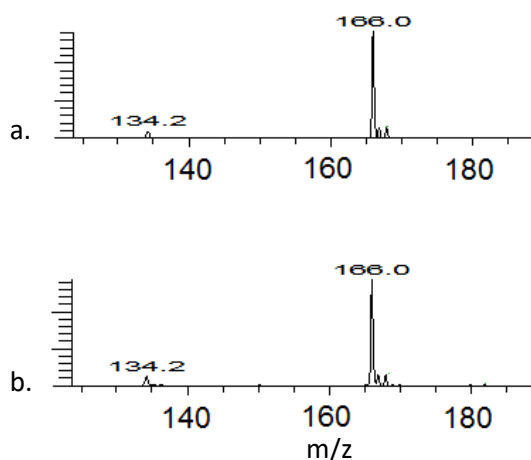


Figure 73 : Spectre de masse de l'analyse DART FT Orbitrap MS en ionisation négative du mélange IR cru (a) et IR vulcanisé (b).

Nous pouvons observer que les spectres sont différents de ceux en ionisation positive et nous apportent des informations complémentaires. En ionisation négative nous pouvons observer la présence de rapports masse/charge différents des rapports des additifs. Un massif à 166 Da est présent à l'état cru et à l'état vulcanisé. Cet ion est l'ion majoritaire dans ces mélanges.

L'ion à 166 Da en ionisation négative peut correspondre à la séparation du MBTS (dibenzothiazole disulfide) au niveau de la liaison S-S en deux molécules de MBT (mercaptobenzothiazole). Pour vérifier cette hypothèse une comparaison du massif isotopique expérimental avec les spectres de masse théorique  $M^-$  et  $M-H$  pour le MBT est effectuée en figure 74.

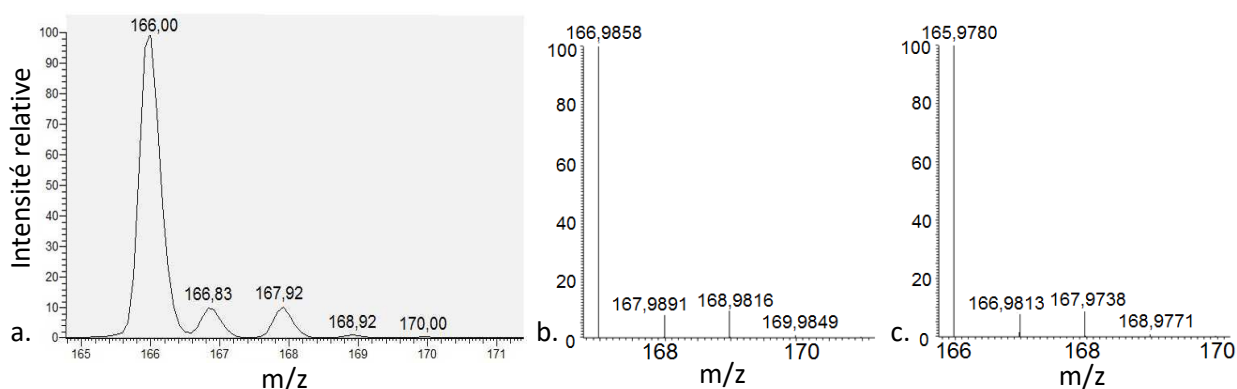


Figure 74 : Spectre de masse du mélange IR cru (a) et spectre de masse théorique du MBT en ionisation négative avec  $M^-$  (b) et avec  $M-H$  (c).

Dans cette figure nous pouvons observer le massif de l'ion à 166 Da du mélange IR (a) et le profil isotopique théorique du massif pour le MBT (b et c). Pour l'analyte  $M^-$  et  $M-H$  les proportions entre les ions du massif sont égaux. Les ions: 167,9891 Da et 168,9816 Da pour  $M^-$  et 166,9813 Da et 167,9738 Da pour  $M-H$  ont une intensité de 8 et 9% par rapport à l'ion de base du massif. Pour le massif issu du mélange, les ions à 166,83 Da et 167,92 Da sont proches de 10% par rapport à l'ion de base ce qui est en accord avec le ratio isotopique du spectre de masse de MBT. Par rapport aux valeurs des rapports de masse/charge, le signal à 166 Da correspond donc au MBT ionisé sous la forme  $M-H$ . La quantification du rapport masse/charge à 166 reste stable entre l'état cru et l'état vulcanisé. Cependant dans la littérature, des mécanismes de vulcanisation accélérée au soufre ont prouvé que le MBT réagit avec le zinc afin de former le complexe activateur soluble dans le caoutchouc (Chapitre 1 – 2.2. p26). Nous nous attendons donc à une diminution de ce fragment. Plusieurs hypothèses

peuvent être émises, la première est que la réaction entre le MBT et le zinc est rapide et les complexes activateurs sont formés avant l'analyse en DART. Dans ce cas, le MBT observé peut être dû à une insertion en excès du composé par rapport au zinc ou à une réaction incomplète. La seconde hypothèse est que le MBT n'est pas utilisée au cours de la réaction de vulcanisation ce qui vient controverser les données de la littérature.

Cependant, l'identité de tous les ions est inconnue à ce jour. En effet, une calibration interne doit être effectuée sur un ion stable dans le mélange afin d'effectuer une étude sur la fragmentation, laquelle sera menée dans un travail ultérieur sur chaque ion pour pouvoir confirmer leur formule.

## 2.3. Caractérisation par Raman et infrarouge

### 2.3.1. Le Raman

Le but principal de l'étude par Raman et infrarouge des différents mélanges caoutchouteux est de déterminer les changements induits lors de la vulcanisation sur les liaisons soufrées. La longueur d'excitation pour les spectres Raman est de 785 nm. Un premier spectre (Figure 75) du soufre en poudre libre est effectué afin nous permettre de situer les nombres d'onde correspondant aux liaisons soufrées.

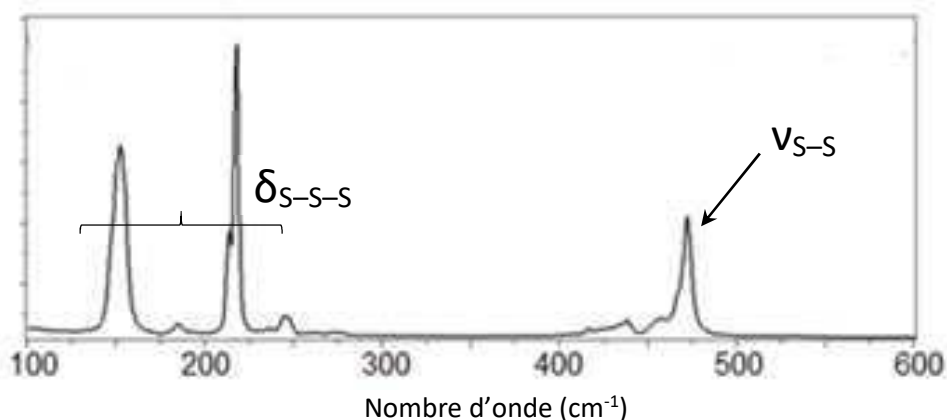


Figure 75 : Spectres Raman du soufre cyclique.

Le spectre de la figure 75 montre différentes bandes correspondant à des elongations S-S vers 475  $\text{cm}^{-1}$  et à des déformations S-S-S vers 225 et 150  $\text{cm}^{-1}$  [104].

Des mélanges modèles ont été préparés afin de caractériser précisément le système de vulcanisation et de limiter les problèmes de fluorescence engendrés par les échantillons

de caoutchouc naturel. Les rapports Accélérateur/Soufre ont été modifiés afin de travailler dans des conditions : conventionnelles (CV), semi-efficace (SEV) et efficace (EV). Le changement du rapport Accélérateur/Soufre influe sur la longueur des ponts soufrés. Ainsi, nous tenterons d'analyser finement la variation de la longueur des ponts soufrés par spectroscopie Raman.

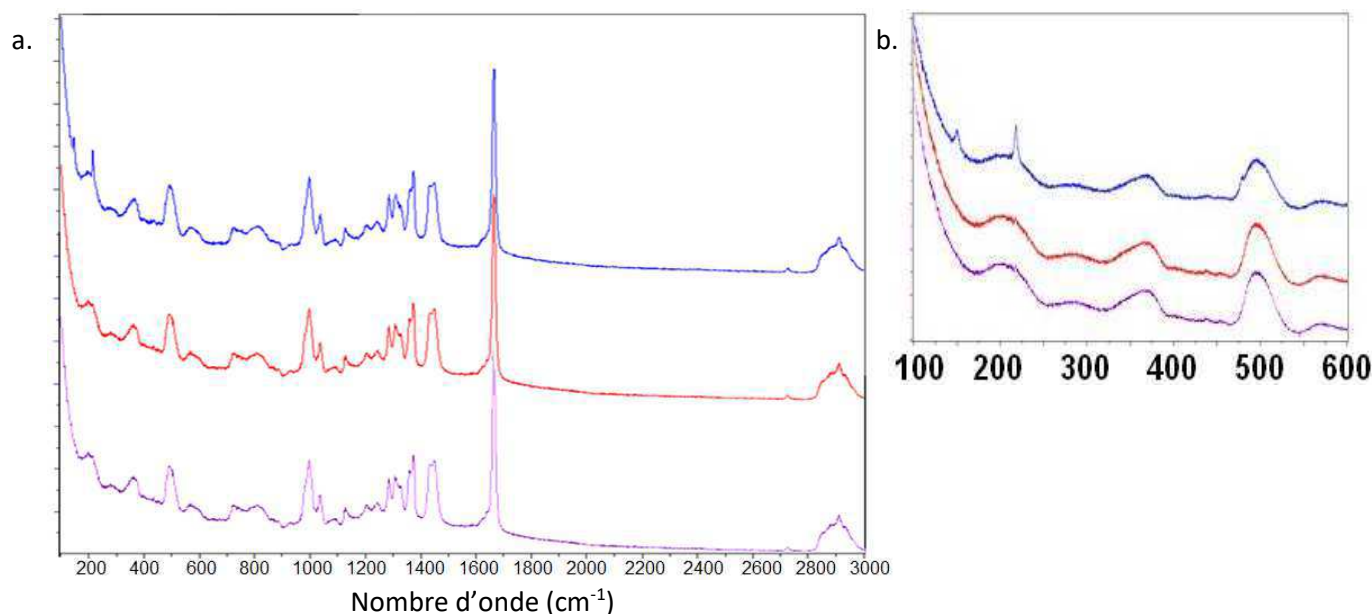


Figure 76 : Spectres Raman des mélanges de polyisoprène de synthèse vulcanisés avec un système CV (bleu), SEV (rouge) et EV (violet) (a) et agrandissement entre 100 et 600  $\text{cm}^{-1}$  (b).

D'après la figure 76, les mélanges effectués dans des conditions SEV et EV ne présentent aucune différence spectrale. Seul le mélange réalisé dans des conditions CV présente de légères différences pour les bas nombres d'onde. Un agrandissement entre 100 et 600  $\text{cm}^{-1}$ , zone de réponse du soufre cyclique, est effectué nous permettant d'observer pour le mélange CV la présence d'une bande vers 150  $\text{cm}^{-1}$ , une seconde vers 225  $\text{cm}^{-1}$  et un épaulement sur la bande à 500  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes peuvent correspondre à des elongations S-S se situant en dessous de 550  $\text{cm}^{-1}$  [103]. Pour vérifier cette hypothèse, le spectre du polyisoprène de synthèse est soustrait au spectre du mélange CV (figure 77).

Cette analyse confirme que le mélange CV possède des liaisons soufrées. Ces différentes bandes correspondent à des elongations S-S vers 475  $\text{cm}^{-1}$  et à des déformations S-S-S vers 225 et 150  $\text{cm}^{-1}$  [104]. Ces bandes sont aussi présentes dans le soufre cyclique comme le montre la figure 77.

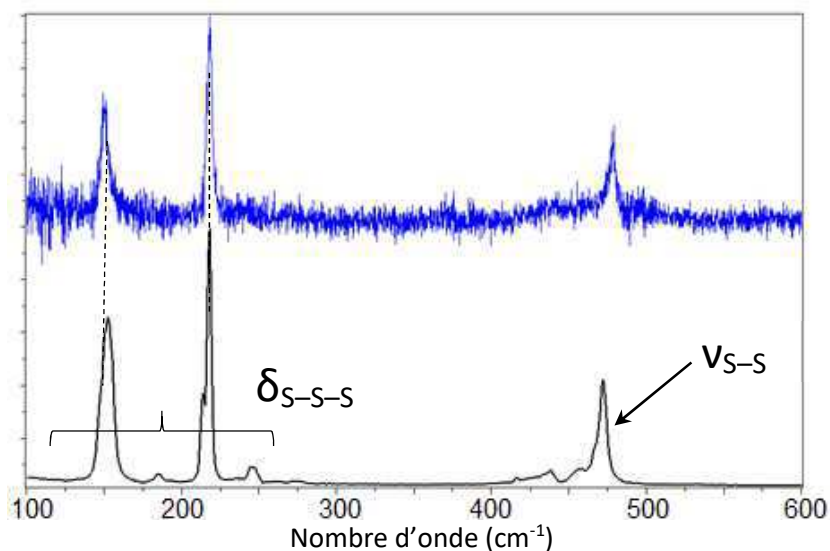


Figure 77 : Spectre Raman du soufre cyclique (noir) et du mélange A - le spectre du polyisoprène de synthèse brut (bleu).

Les bandes présentes dans le mélange CV pourraient correspondre soit à des ponts soufrés soit à des résidus de soufre cyclique. Pour confirmer l'une des deux hypothèses, le mélange CV a été extrait dans du dichlorométhane afin de supprimer toutes traces de soufre résiduel. Le spectre est présenté en figure 78.

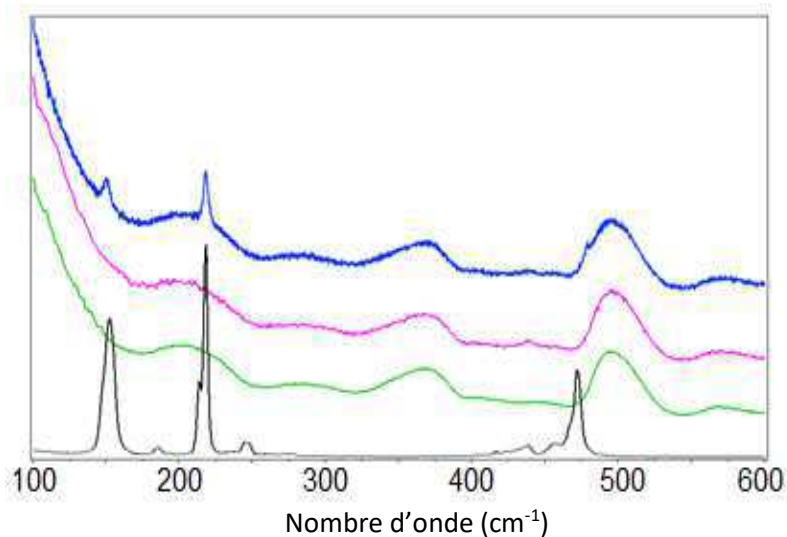


Figure 78 : Spectre Raman du mélange CV (bleu), du mélange CV extrait (rose), du polyisoprène de synthèse brut (vert) et du soufre cyclique (noir).

Nous pouvons observer dans la figure 78 que les bandes du soufre présentes sur le spectre du mélange CV (bleu) sont absentes sur le spectre du mélange CV extrait (rose). Ceci prouve que les bandes présentes sur le spectre avant extraction par le dichlorométhane correspondent à du soufre résiduel. Aucune bande correspondant aux liaisons soufrées ne

peut être mise en évidence dans les mélanges. Le Raman n'a pas permis d'élucider le réseau soufré formé lors de la vulcanisation. Une alternative a été expérimentée pour observer le soufre de manière indirecte à l'aide des liaisons C-C proche du soufre. Une étude par DFT a permis de déterminer quelles sont les bandes du polyisoprène influençables par la réaction de vulcanisation. Une molécule de triméthyléthylène sert de molécule modèle au polyisoprène de synthèse et la molécule de sulfanyl-3méthylbut-2-ène permet de simuler le polyisoprène lié à une molécule de soufre (Figure 79).

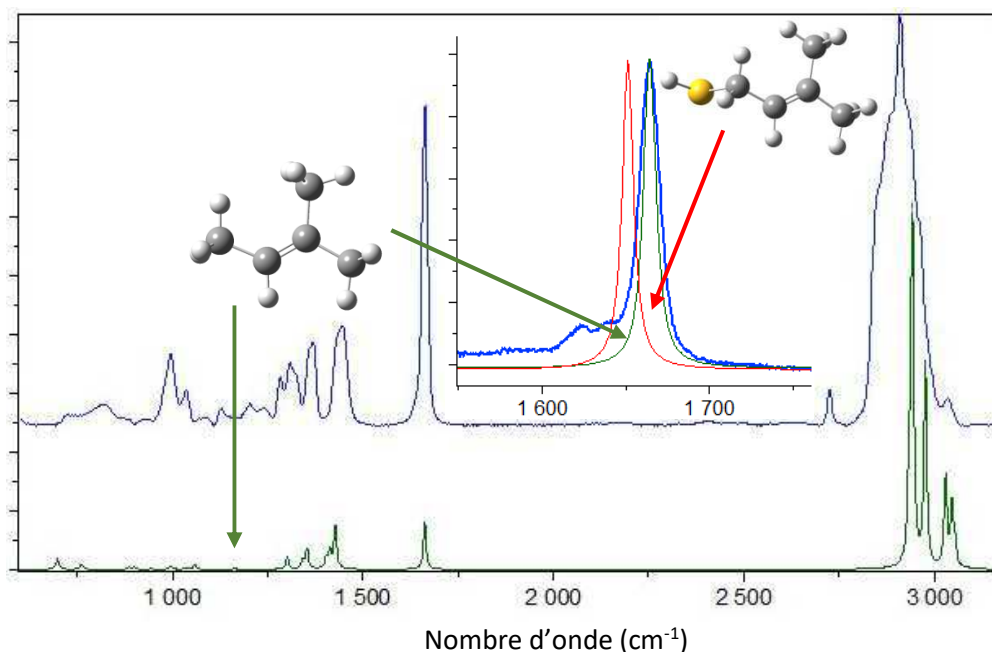


Figure 79 : Spectre Raman du polyisoprène de synthèse (bleu), du triméthyléthylène DFT UB3LYP (vert) et du sulfanyl-3méthylbut-2-ène DFT UB3LYP (rouge)

Peu de bandes sont similaires entre le spectre du calcul DFT et le spectre de l'échantillon de polyisoprène. Pour les calculs DFT, un facteur de mise à l'échelle a été appliqué de sorte que les vibrations C=C de la molécule modèle (spectre vert) coïncident avec la vibration C=C expérimentale (vers 1675 cm⁻¹) du polyisoprène de synthèse (spectre bleu). Un déplacement du nombre d'onde de la vibration C=C est observable quand l'hydrogène est substitué par un groupement thiol (spectre rouge). La substitution d'un des hydrogènes (du méthyle en alpha de la double liaison) par un groupement thiol (C-S) perturbe la vibration C=C déplaçant son nombre d'onde vers des valeurs plus faibles. Il est alors envisageable de pouvoir détecter qualitativement les ponts soufrés via ce déplacement de la raie Raman C=C. La structure de la molécule modèle n'est pas totalement optimisée, une étude plus approfondie devra être effectuée afin de confirmer l'hypothèse émise.



### 2.3.2. L'infrarouge

Chaque mélange a été analysé par infrarouge ATR, ce qui permet de n'avoir aucune préparation d'échantillon. L'ATR permet d'effectuer une analyse rapide, reproductible et efficace. Les cellules ATR sont résistantes pour travailler en température ou sur des produits corrosifs (acides, peroxydes...) ce qui pourrait permettre de suivre la vulcanisation en temps réelle si les premiers résultats sont concluants. Le but principal de l'étude par infrarouge est de déterminer les changements induits lors de la vulcanisation sur les liaisons soufrées et sur les liaisons du squelette du polyisoprène.

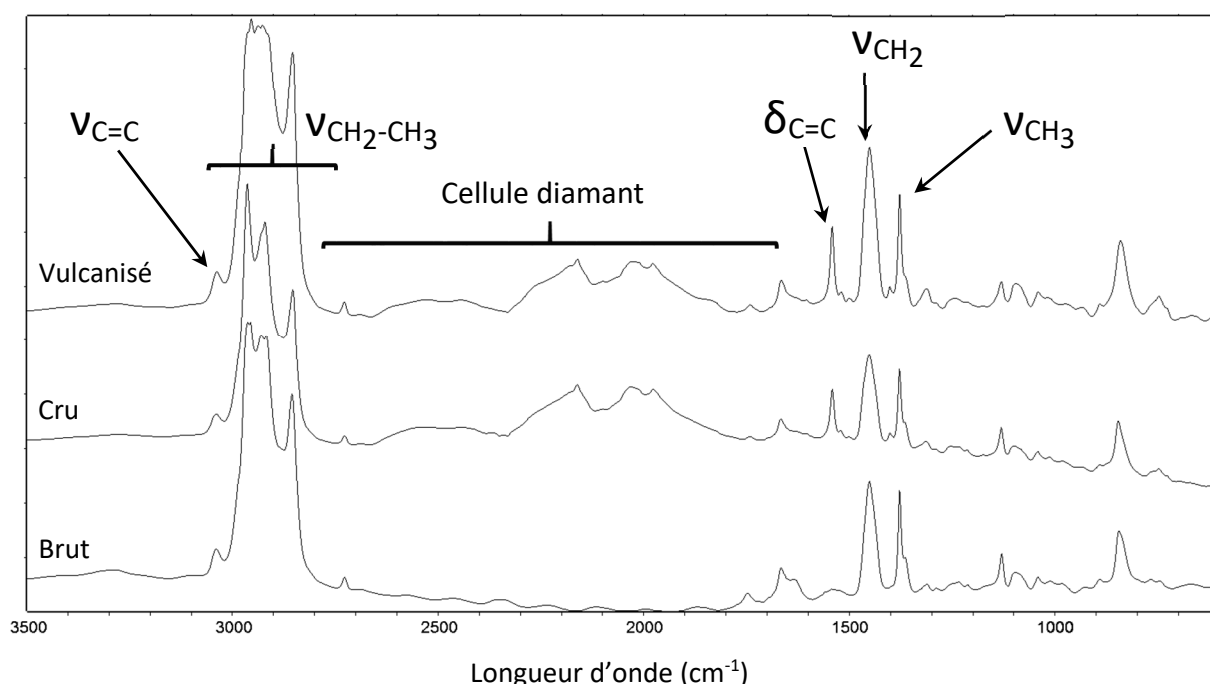


Figure 80 : Spectre ATR infrarouge du caoutchouc naturel à l'état brut, cru et vulcanisé.

Les différents spectres (Figures 80 et 81) sont très similaires ce qui correspond aux résultats observés dans l'étude de l'équipe de Gunasekaran [105]. Les élongations des liaisons S-H se situent vers  $2550-2600\text{ cm}^{-1}$ , elles ne sont pas observables à cause de la cellule diamant. Pour les élongations S-S elles se retrouvent en dessous de  $550\text{ cm}^{-1}$  et les élongations C-S avec C rattaché à un alkyle sont présentes vers  $730-620\text{ cm}^{-1}$ , elles ne sont pas observables avec l'instrumentation utilisé ici. Certains changements sont distincts dans le massif des élongations CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>. Une bande vers  $1550\text{ cm}^{-1}$  apparaît, c'est une déformation C=C. Les figures 80 et 81 montrent seulement des changements dans la structure du polyisoprène et du caoutchouc naturel. L'étude Raman par DFT a mis en évidence un déplacement du nombre

d'onde de la vibration C=C. Une étude approfondie sur cette bande pourrait permettre de détecter qualitativement les changements induits par la vulcanisation.

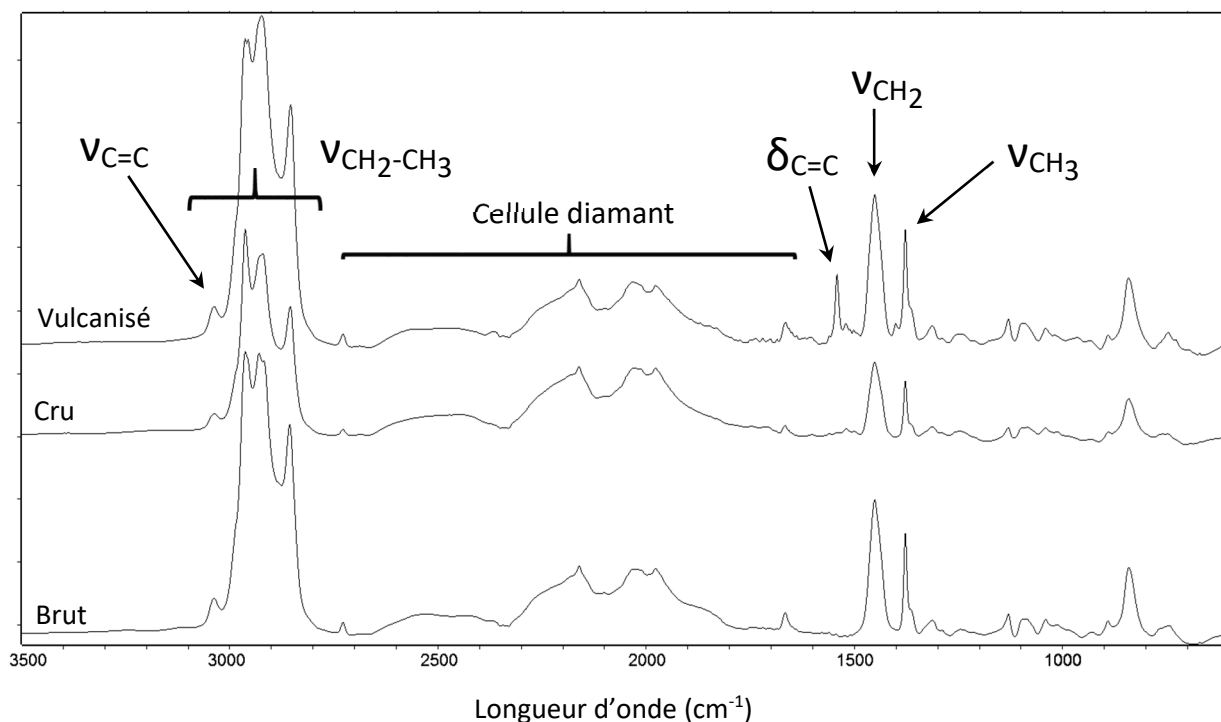


Figure 81 : Spectre ATR infrarouge du polyisoprène de synthèse à l'état brut, cru et vulcanisé.

Enfin les élongations C–S avec C rattaché à un aryle sont observables vers 1100-1080  $\text{cm}^{-1}$ , très peu de différences sont observables au niveau de ces bandes. Ici les bandes observables sont probablement dues au MBTS et non pas à la création de ponts soufrés vu qu'elles sont déjà présentes avant la vulcanisation.

Une étude par microscopie infrarouge a été entreprise afin de pouvoir étudier la zone inexploitable par la cellule diamant. Cette étude présentée en figure 82, porte sur des mélanges vulcanisés avec différents systèmes de vulcanisation.

Pour l'analyse micro-infrarouge, des coupes avec un microtome à froid ont été effectuées. La découpe du caoutchouc est complexe et les épaisseurs ne sont pas régulières. L'analyse micro-infrarouge ne peut être que qualitative. Plusieurs analyses ont été effectuées à différents endroits du caoutchouc et elles sont répétables. Dans la figure 82, aucune bande à 2550-2600  $\text{cm}^{-1}$  n'est observée, l'infrarouge ne détecte pas d'élongations des liaisons S-H.

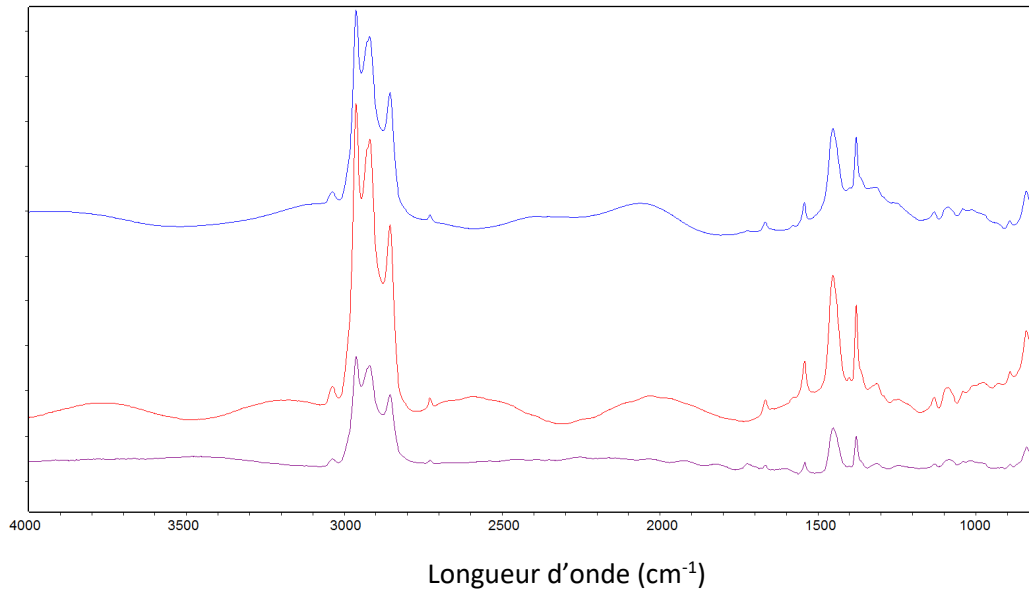


Figure 82 : Spectre micro-infrarouge des mélanges de polyisoprène de synthèse vulcanisés avec un système CV (bleu), SEV (rouge) et EV (violet).

### 3. L'impact des charges

Le noir de carbone est une charge qui va permettre de minimiser la déformation du matériau et par conséquent d'améliorer les propriétés mécaniques. Afin d'obtenir les propriétés désirées, un mélange de deux types de noir de carbone ont été usités dans cette étude. Le noir de carbone est inséré en quantité importante (24 parts pour 100g de gomme) dans les mélanges et joue un rôle important. Une étude de leur impact est nécessaire pour comprendre au mieux les pièces industrielles fabriquées avec du noir de carbone.

#### 3.1. Caractérisation par la spectroscopie RPE

Après avoir caractérisé les mélanges sans noir de carbone, les mêmes mélanges avec le noir de carbone : caoutchouc naturel (NR-C) et polyisoprène de synthèse (IR-C) ont été analysés dans les différents états : brut, cru et vulcanisé. Les mélanges étant hétérogènes, trois parties différentes d'un même mélange ont été analysées. Dans la Figure 84, les spectres du brut, cru et vulcanisé présentés ont été effectués à température ambiante.

La figure 83 montre pour les états cru et vulcanisé une raie isotrope de largeur de raie de 54 Gauss et un facteur  $g = 2,0019$ . Ces radicaux proviennent des noirs de carbone qui sont ajoutés au moment de l'étape des mélanges crus.

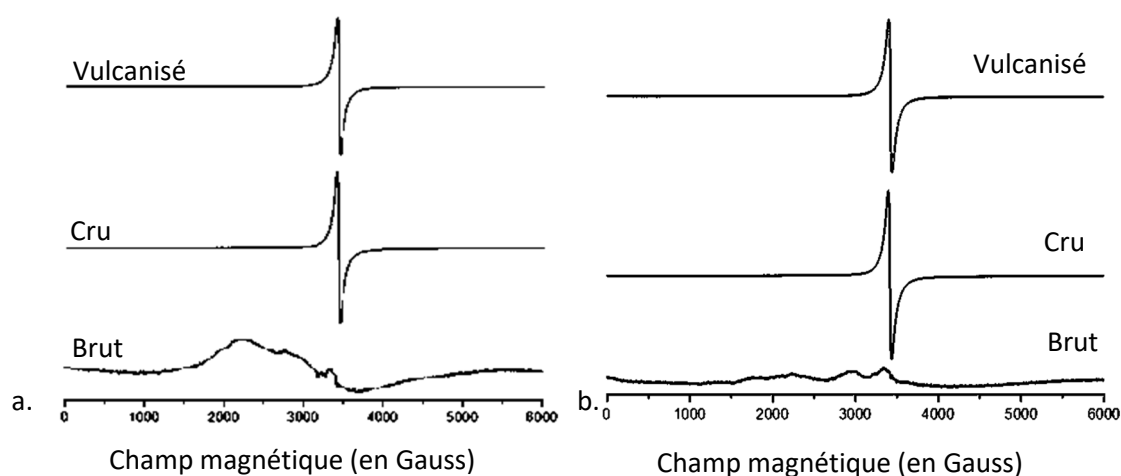


Figure 83 : Spectres RPE des mélanges NR-C (a) et IR-C (b).

Les radicaux organiques des noirs de carbone sont des radicaux différents de ceux présents dans les mélanges sans noir de carbone (Chapitre 3 - 2.1.2. p100) mais ils sont aussi centrés sur du carbone. La raie est intense (environ un facteur 20) par rapport aux spectres sans noir de carbone. Une quantification pour les différents mélanges avec noir de carbone est effectuée (Tableau 20).

		RPE : Radicaux (nmol.g <sup>-1</sup> )	RPE : Cu II (µg.kg <sup>-1</sup> )	ICP MS : Cu total (µg.kg <sup>-1</sup> )
NR	Brut		2,98 ± 1,89	256,7 ± 22,6
	Cru	4,28 ± 2,61 . 10 <sup>-2</sup>	6,28 ± 3,79	1631,1 ± 448,3
	Vulcanisé	5,57 ± 1,63 . 10 <sup>-2</sup>	2,65 ± 1,25	1699,6 ± 248,6
NR-C	Cru	77,62 ± 15,70		2171,1 ± 488,1
	Vulcanisé	31,95 ± 3,13		2126,9 ± 242,7
IR	Brut		7,35 ± 7,81	96,9 ± 67,5
	Cru	1,12 ± 0,04 . 10 <sup>-1</sup>	1,75 ± 0,75	858,5 ± 235,2
	Vulcanisé	3,42 ± 0,36 . 10 <sup>-2</sup>	1,37 ± 0,32	469,2 ± 55,0
IR-C	Cru	34,31 ± 2,41		6665,1 ± 1697,9
	Vulcanisé	25,27 ± 11,84		6690,8 ± 536,4

Tableau 20 : Quantification par RPE pour les mélanges NR-C et IR-C.

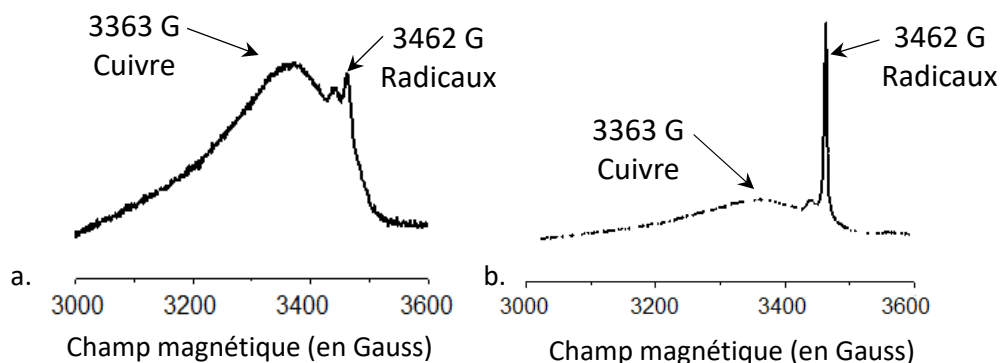
Pour les mélanges bruts, qui sont les mêmes que ceux analysés précédemment, nous pouvons observer le cuivre avec  $g=2,83$  et  $g=2,34$ . Pour les mélanges crus et vulcanisés avec présence de noir de carbone, le cuivre (II) n'est plus visible.

Le tableau 20 détaille les teneurs moyennes de cuivre et de radicaux détectées par RPE et ICP MS ainsi que les écarts-types entre les différents échantillons de chaque mélange. Il y a une grande évolution (facteur 1000) de la quantité de radicaux carbonés entre les mélanges sans et avec noir de carbone. Les fortes évolutions des quantités sont dues à l'ajout de noir de carbone.

La stabilité des quantités de radicaux carbonés nous indique que les radicaux provenant des noirs de carbone ne sont pas influencés par la réaction de vulcanisation. Entre les mélanges brut et cru/vulcanisé le cuivre (II) n'est plus observable. Deux hypothèses peuvent être proposées :

- Le noir de carbone aurait un impact sur le changement de l'état d'oxydation du cuivre initialement +II. Le cuivre +I et +III sont diamagnétiques (non visibles en RPE).
- La seconde hypothèse est que l'intensité du signal caractéristique des espèces radicalaires, issu des noirs de carbone, est si intense qu'elle écrase le signal du cuivre (II) ce qui le rend inobservable dans nos conditions.

Pour valider l'une des deux hypothèses émises, une étude par RPE pulsée a été effectuée. Une analyse est effectuée par l'utilisation de la séquence echo field sweep sur les échantillons de NR et de NR-C cru (Figure 84).



**Figure 84 : Spectre de l'écho field sweep du NR cru (a) et du NR-C cru (b).**

Dans la figure 84, les radicaux carbonés des mélanges de NR et de NR-C se situent à la même valeur de champ 3462 Gauss. Il n'a pas été possible au travers de cette séquence de pouvoir différencier les radicaux carbonés issus du noir de carbone. Pour le mélange NR-C les

radicaux carbonés ont une intensité plus importante que ceux du mélange NR. Mais aucune quantification ne peut être effectuée en RPE pulsée, seules des réponses qualitatives peuvent être obtenues. Néanmoins, le changement d'intensité des radicaux entre le mélange NR et le mélange NR-C est notable. La seule différence entre ces deux mélanges est l'ajout de noir de carbone. Dans le mélange NR-C, le cuivre (II) est toujours visible. Nous ne pouvons confirmer que les noirs de carbone réduisent une partie du cuivre (II) en cuivre (I). Cependant cette étude permet d'affirmer que les noirs de carbone apportent de manière significative des radicaux carbonés masquant les autres contributions (en RPE en onde continue) beaucoup plus faibles (cuivre et autres radicaux organiques).

Une analyse de l'environnement du cuivre en présence/absence de noir de carbone est effectuée afin d'étayer l'hypothèse de la réduction du cuivre (II) par les noirs de carbone. Plusieurs analyses en RPE pulsée ont été effectuées (ESEEM et HYSCORE), celles sur le caoutchouc naturel sont présentées en annexe 2. Les analyses sont longues pour obtenir un spectre HYSCORE correct, du fait d'une relaxation lente des espèces. Deux analyses sur l'environnement du cuivre seront présentées en figure 85 et 86. Ces analyses sont faites sur une des raies du cuivre pour les mélanges d'IR et d'IR-C. Un seul  $\tau$  sera présenté dans ces figures, le second  $\tau$  permet de vérifier si l'effet de blindspot n'engendre pas l'extinction de certains signaux mais il n'apporte pas d'information supplémentaire.

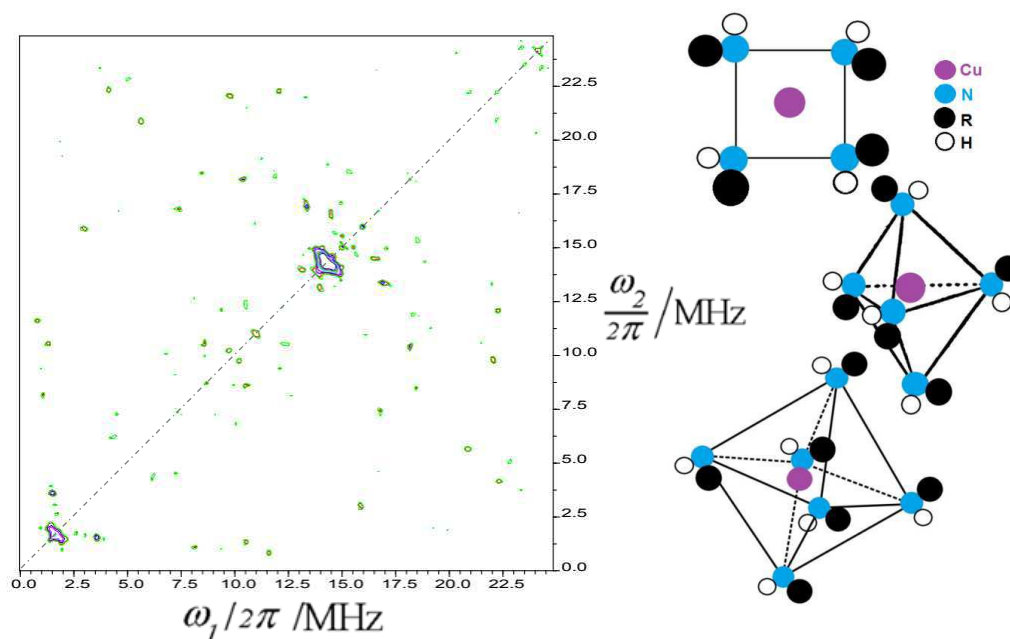


Figure 85 : Spectre HYSCORE de l'environnement local du cuivre pour le mélange de IR cru à  $\tau = 200$  ns et schématisation de l'environnement selon les différentes coordinations possibles.

Le cadran (-,+) n'est pas représenté ici car aucun élément n'est visible. Le cadran (+,+) permet de visualiser les couplages faibles ( $A < 2\nu$ ). Dans la figure 85, nous avons un signal à la fréquence de Larmor de  $\nu_{1H} = 14,7$  MHz caractéristique de l'hydrogène et la présence d'azote, à la fréquence de Larmor de  $\nu_{14N} = 1,5$  MHz. D'après ce spectre HYSORE, les couplages selon la diagonale sont très faibles indiquant que les éléments interagissant avec l'électron du cuivre sont éloignés de ce dernier. Nous avons vu précédemment que le cuivre (II) peut avoir plusieurs coordinations : 4 (plan carré), 5 (bipyramide) ou 6 (octaédrique). L'hypothèse de l'environnement de ce dernier selon les différentes coordinations est effectuée. Dans cette hypothèse le cuivre serait entouré de composés contenant de l'azote. Dans le mélange d'IR, les antioxydants (l'IPPD et le TMQ) possèdent des fonctions amines. Une étude ultérieure pourra être effectuée pour confirmer ou démentir l'hypothèse émise de l'environnement. Si elle est confirmée une interrogation quant au rôle que peut avoir ces complexes de cuivre/antioxydants sur la protection du caoutchouc contre le vieillissement pourrait être mise en exergue.

La même analyse a été effectuée pour le mélange IR-C afin d'étudier l'environnement du cuivre. Cette analyse est représentée en figure 86, ainsi que la schématisation de l'environnement selon les différentes coordinations possibles.

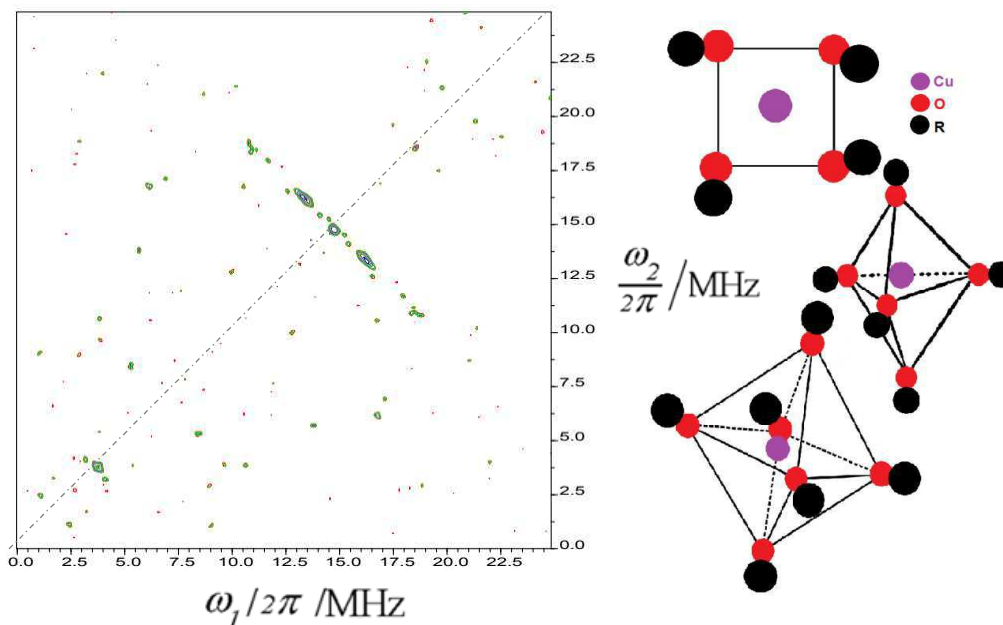


Figure 86 : Spectre HYSORE de l'environnement local du cuivre pour le mélange de IR-C cru à  $\tau = 128$  ns et schématisation de l'environnement selon les différentes coordinations possibles.

Le cadran (+,+) présenté en figure 86 permet d'observer les éléments éloignés interagissant avec l'électron du cuivre. Avec le noir de carbone il y a présence de carbone à la fréquence de Larmor de  $\nu_{13C} = 3,7$  MHz. Dans le IR-C deux types d'hydrogène sont présents. Cette étude permet de conclure que l'ajout de noir de carbone change l'environnement du cuivre, donnant un environnement carboné au lieu d'azoté. L'hypothèse de l'environnement de ce dernier selon les différentes coordinations est effectuée et présentée en figure 86. Au vu de ses résultats nous pouvons émettre l'hypothèse que le cuivre voit le noir de carbone dans son environnement. La RPE pulsée n'indique pas si le cuivre est lié au noir de carbone elle confirme que c'est un proche voisin.

### 3.2. Caractérisation par ICP AES et MS

La RPE a montré que le noir de carbone apportait des radicaux en quantité importante. L'analyse par ICP est primordiale pour déterminer si le noir de carbone apporte de fortes contributions métalliques. Pour pallier à l'hétérogénéité du matériau, trois parties d'un même mélange ont été analysées afin d'obtenir une moyenne cohérente.

Le tableau 21 révèle une augmentation de tous les métaux dans les mélanges comprenant le noir de carbone excepté le fer qui reste inchangé. Pour le mélange IR-C, la quantification est beaucoup plus faible (environ un facteur 4) en zinc que les autres mélanges. Ces valeurs peuvent entraîner une interrogation quant à leur crédibilité mais l'écart-type entre les 3 valeurs des différents échantillonnages est faible. De plus toutes les autres valeurs des métaux trouvés dans ces échantillons restent cohérentes excepté le cuivre qui a une concentration plus élevée (environ un facteur 3). Les hausses majoritaires sont le plomb et le cuivre.

Dans la littérature, des analyses par ICP AES ont été effectuées sur des pneus. L'essentiel de la composition des pneus varie considérablement selon leur fonction, mais ils sont majoritairement fabriqués avec du polyisoprène de synthèse et du noir de carbone, comme nos mélanges. Ces analyses ont été effectuées par deux équipes avec des méthodes d'échantillonnage différentes de la nôtre [106 et 107].

Il a été observé que les concentrations en plomb sont plus éparpillées mais restent liées à la quantité de zinc : plus la quantité de zinc est importante plus le plomb a une quantité élevée.



La corrélation entre le zinc et le plomb est lié à la présence de plomb dans l'oxyde de zinc utilisé pour la fabrication (Chapitre 3 - 1.2. p90). Les valeurs en plomb issues des publications sont cohérentes avec celles que nous avons trouvées. Cependant les valeurs du zinc restent bien en dessous de la valeur obtenue par ICP AES pour l'analyse de nos mélanges avec et sans noir de carbone excepté pour le mélange IR-C. Cette divergence peut être due à la différence de formulation entre nos mélanges mais aussi aux diverses méthodes d'échantillonnage.

	NR		NR-C		IR		IR-C	
	Cru	Vulcanisé	Cru	Vulcanisé	Cru	Vulcanisé	Cru	Vulcanisé
<b>Zn</b> <b>mg.kg<sup>-1</sup></b>	39662,4 ± 2935,6	41274,7 ± 1362,5	51725,5 ± 4031,6	50139,6 ± 4204,5	40664,5 ± 2597,3	44293,1 ± 4453,7	9567,0 ± 91,3	9812,5 ± 64,8
<b>Fe</b> <b>mg.kg<sup>-1</sup></b>	10,2 ± 0,6	25,3 ± 27,9	21,8 ± 6,5	20,4 ± 1,6	5,6 ± 2,0	7,5 ± 2,8	8,1 ± 4,1	16,3 ± 14,9
<b>Pb</b> <b>µg.kg<sup>-1</sup></b>	275,6 ± 19,6	404,1 ± 195,9	8986,2 ± 492,0	8661,2 ± 204,0	260,0 ± 25,5	285,2 ± 37,8	8135,2 ± 828,9	9109,0 ± 781,6
<b>Cu</b> <b>µg.kg<sup>-1</sup></b>	1631,1 ± 448,3	1699,6 ± 248,6	2171,1 ± 488,1	2126,9 ± 242,7	858,5 ± 235,2	469,2 ± 55,0	6665,1 ± 1697,9	6690,8 ± 536,4
<b>Cr</b> <b>µg.kg<sup>-1</sup></b>	20,6 ± 1,6	27,5 ± 39,0	535,0 ± 44,9	338,5 ± 75,1	148,8 ± 71,5	< 5,0	1182,0 ± 305,8	1177,2 ± 189,8
<b>Ni</b> <b>µg.kg<sup>-1</sup></b>	176,3 ± 86,9	46,2 ± 76,6	338,9 ± 57,6	1465,1 ± 1993,9	99,4 ± 72,1	25,2 ± 19,1	676,2 ± 403,4	539,7 ± 53,5
<b>Co</b> <b>µg.kg<sup>-1</sup></b>	43,8 ± 6,4	44,9 ± 5,3	95,7 ± 4,3	104,2 ± 5,8	231,4 ± 92,9	212,5 ± 16,6	378,5 ± 44,4	646,9 ± 559,5
<b>Cd</b> <b>µg.kg<sup>-1</sup></b>	25,7 ± 0,8	28,6 ± 1,3	137,4 ± 7,6	143,0 ± 18,7	61,1 ± 71,8	20,8 ± 3,1	210,8 ± 21,0	216,3 ± 28,6

Tableau 21 : Concentration des différents mélanges par ICP AES (bleu) et par ICP MS (orange).

### 3.3. Caractérisation par DART MS

Pour cette étude, seules les variations des rapports de masse sur charge sont étudiées. Aucun ion ne sera attribué à une formule car durant cette étude préliminaire la fragmentation des ions n'a pu être effectuée. Une analyse comparative en ionisation positive est effectuée sur l'ensemble des mélanges crus comme illustrée en Figure 87.

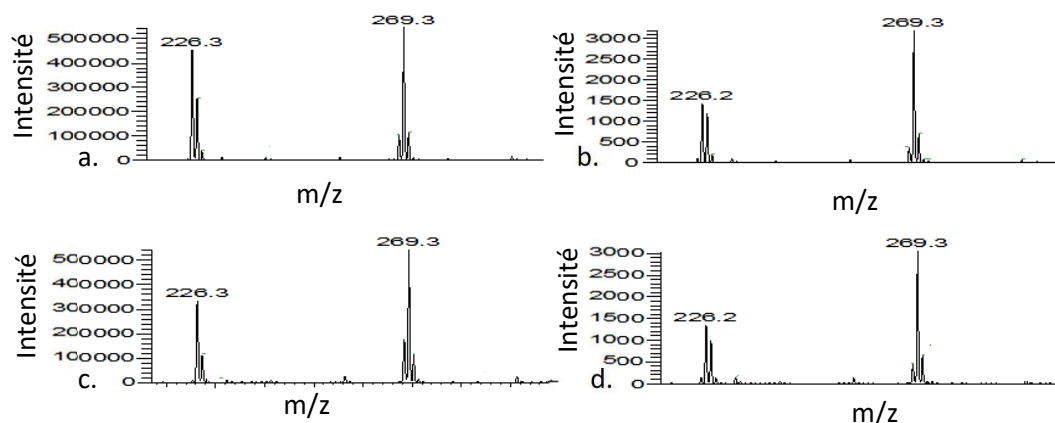


Figure 87 : Spectres de masse de l'analyse DART FT Orbitrap MS en ionisation positive des mélanges NR (a), NR-C (b), IR (c) et IR-C (d) crus.

Pour tous les mélanges l'ion majoritaire est celui à 269 Da (Figure 87). Pour les mélanges avec du noir de carbone, une baisse importante des pics à 226 Da et 269 Da sont visibles. Il faut noter que la quantification est relative à l'ionisation et qu'elle peut varier d'intensité si l'angle n'est pas respecté : une légère variation de la hauteur de l'échantillon peut en être la cause. Cette baisse est peut-être due à une plus faible ionisation des mélanges avec le noir de carbone. Une étude du rapport isotopique de ces massifs est effectuée et présentée en figure 88 et 89.

En ionisation positive le massif à 226 Da est analysé de plus près. Quand il y a ajout de noir de carbone le ratio isotopique change totalement. L'ion à 227 Da augmente fortement de 67% pour le NR et 135% pour le IR. Les ions à 225 Da et 228 Da augmentent également. Cette analyse nous permet de confirmer que ce massif possède deux ions différents dont un qui est impacté par l'insertion de noir de carbone.

En ionisation positive le massif à 269 Da est analysé et représenté en figure 89. Quand il y a ajout de noir de carbone le ratio isotopique change. L'ion à 268 Da diminue environ de moitié. Cette analyse peut laisser supposer qu'il possède deux ions différents dont un est influencé par la présence de noir de carbone.

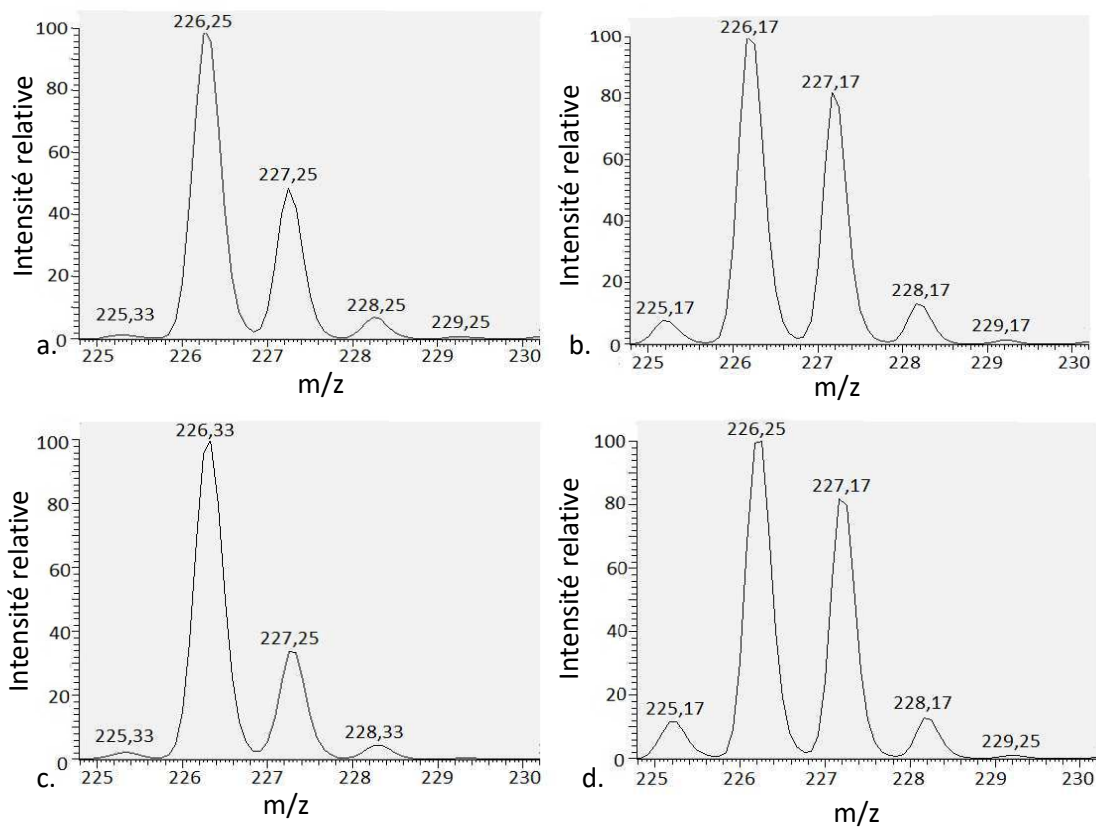


Figure 88 : Massifs isotopiques de l'ion à 266 en ionisation positive pour les mélanges NR (a), NR-C (b), IR (c) et IR-C (d) crus.

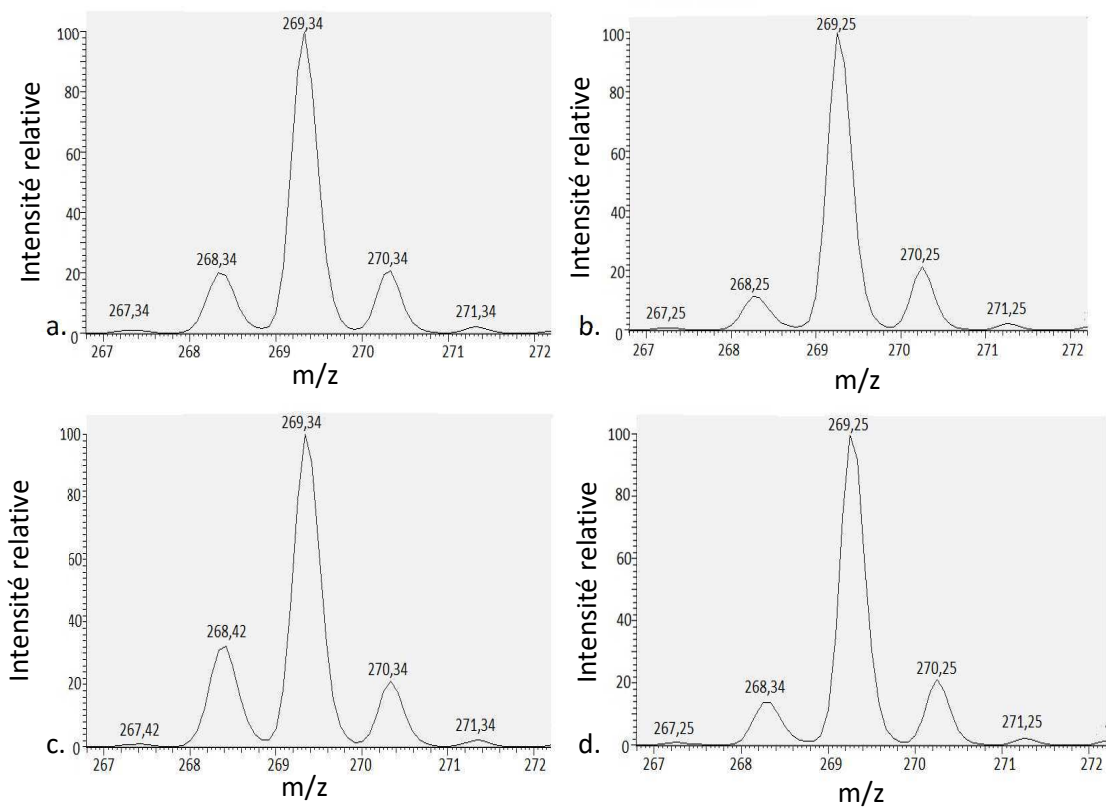


Figure 89 : massif isotopique de l'ion à 269 Da en ionisation positive pour les mélanges NR (a), NR-C (b), IR (c) et IR-C (d) crus.

Une étude en ionisation négative est effectuée et le massif à 166 Da est présenté en figure 90. En ionisation négative l'ion majoritaire est celui à 166 Da, correspondant au MBT. Ce massif possède une quantification stable entre les différents mélanges. Le ratio isotopique ne change pas. Cette analyse confirme que le noir de carbone n'a aucune interaction avec le MBT.

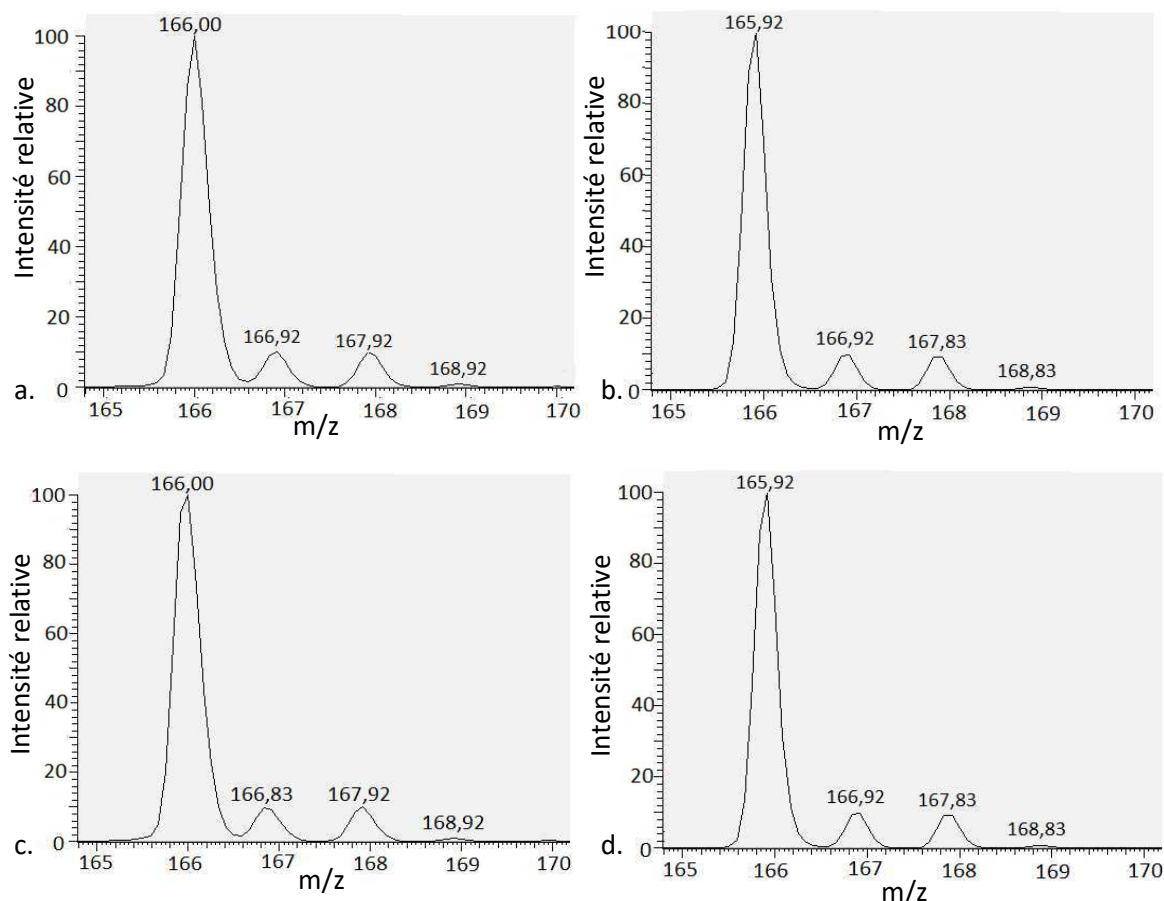


Figure 90 : massif isotopique de l'ion à 166 Da en ionisation négative pour les mélanges NR (a), NR-C (b), IR (c) et IR-C (d) crus.

## 4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'évaluer l'intérêt des différentes techniques dans l'étude de la vulcanisation du caoutchouc. Certaines méthodes nous ont permis d'analyser les différentes évolutions des additifs avant et après la vulcanisation.

En RPE nous avons constaté que des espèces paramagnétiques évoluaient durant la vulcanisation. Pour le mélange IR nous avons pu observer le changement d'un radical soufré

(mélange cru) à un radical carboné (mélange vulcanisé). La réaction de vulcanisation entraîne la formation de radicaux carbonés probablement plus stable. La RPE nous permet de quantifier les espèces paramagnétiques comme le cuivre ou les radicaux carbonés. L'évolution de ces espèces permet de supposer que la vulcanisation a une partie de type radicalaire. Cette caractérisation prouve l'utilité de la RPE dans l'analyse du caoutchouc, cependant elle reste limitée aux espèces paramagnétiques.

L'ICP a démontré que certains composés apportaient des contaminants de différents métaux comme l'oxyde de zinc ou les noirs de carbone. Cette technique ne permet pas l'étude de certains additifs, la calcination effectuée en prétraitement peut détruire tout le matériel. Une digestion par micro-onde pourrait être mise en place afin de palier à ce problème. Cette étude n'a pu être effectuée car le laboratoire n'en est pas équipé. L'analyse par ICP est concluante et permet avec l'association de la RPE d'étudier le cuivre qui a une intensité importante sur les spectres RPE.

L'infrarouge et le RAMAN ont détecté de légères différences sur les chaînes du polyisoprène durant la vulcanisation mais aucune bande correspondant à des liaisons avec du soufre n'a pu être mises en évidence avec l'instrumentation utilisée. Cette technique d'analyse a été mise de côté pour la suite de la thèse car elle reste peu concluante.

Enfin le DART MS a mis en évidence un massif à 166 Da en ionisation négative pouvant correspondre au MBT. Il reste stable et inchangé entraînant la mise en exergue de plusieurs hypothèses. La première est que la réaction entre le MBT et le zinc est rapide et les complexes activateurs sont formés avant l'analyse en DART MS. Dans ce cas, le MBT observé peut être dû à une insertion en excès du composé par rapport au zinc ou à une réaction incomplète. La seconde hypothèse est que le MBT n'est pas du tout utilisé au cours de la réaction de vulcanisation. Le DART MS est une technique récente et novatrice permettant de suivre les additifs. La quantification et l'identification des ions sont envisageables dans une étude de fragmentation.

Une étude des étapes de la vulcanisation et de la vulcanisation in situ pourrait apporter de nouvelles données permettant d'éclairer notre recherche.



# Chapitre 4

## Caractérisation de la réaction de vulcanisation par spectroscopie RPE

# Sommaire du Chapitre 4

1. Etude ex-situ de la réaction de vulcanisation.....	131
1.1. Caoutchouc naturel (NR).....	132
1.2. Polyisoprène de synthèse (IR).....	135
2. Etude in situ de la réaction de vulcanisation.....	137
2.1. Caoutchouc naturel (NR).....	138
2.2. Polyisoprène de synthèse (IR).....	145
3. Conclusion.....	149



Le chapitre précédent a permis d'obtenir des données expérimentales sur les différents additifs utilisés pour la réaction de vulcanisation au soufre. En DART MS certains additifs restent présents après la réaction de vulcanisation comme le MBT tandis que la spectroscopie RPE a montré que les espèces radicalaires issues des additifs ne sont plus présentes au sein des mélanges. Cette technique permet de supposer que des réactions de type radicalaire se dérouleraient au cours de la vulcanisation. Des différences majeures entre les états crus et vulcanisés ont été observées par les spectroscopies RPE et DART MS (Annexe 1). La spectroscopie RPE sera la technique principale pour étudier les moments cruciaux de la réaction de vulcanisation.

Dans ce chapitre, la réaction de vulcanisation sera étudiée dans un premier temps par un suivi ex-situ qui consistera à récupérer par trempe des échantillons issus du rhéomètre à différents temps de vulcanisation. Cette étude sera comparée au suivi in situ c'est-à-dire que la réaction de vulcanisation sera effectuée au sein même du spectromètre RPE. L'in situ nous permettra de suivre en temps réel la concentration et l'évolution des espèces formées au cours de la vulcanisation.

## 1. Etude ex-situ de la réaction de vulcanisation

Les mélanges avec le caoutchouc naturel (NR) et le polyisoprène de synthèse (IR) sont insérés dans un rhéomètre pour obtenir différents échantillons aux instants voulus de la courbe rhéométrique (Chapitre 1 - 3.2. p.32). Pour rappel, le  $T_{100}$  correspond au temps pour lequel le couple atteint la valeur maximale (la réaction de vulcanisation est terminée). Les autres temps sont déduits à l'aide de la relation  $\Delta_{\text{couple}} = C_{\text{MAX}} - C_{\text{MIN}}$ . Une fois le temps voulu atteint, la pastille rhéométrique est trempée dans de l'azote liquide afin de stopper la réaction. Les mélanges étant hétérogènes trois prélèvements différents ont été analysés pour chaque échantillon. Les spectres RPE présentés sont représentatifs des trois échantillons.

## 1.1. Caoutchouc naturel (NR)

Les spectres de la figure 91 ont été enregistrés à température ambiante et correspondent aux spectres RPE d'échantillons prélevés à des temps variables au cours de la vulcanisation effectuée par voie ex-situ.

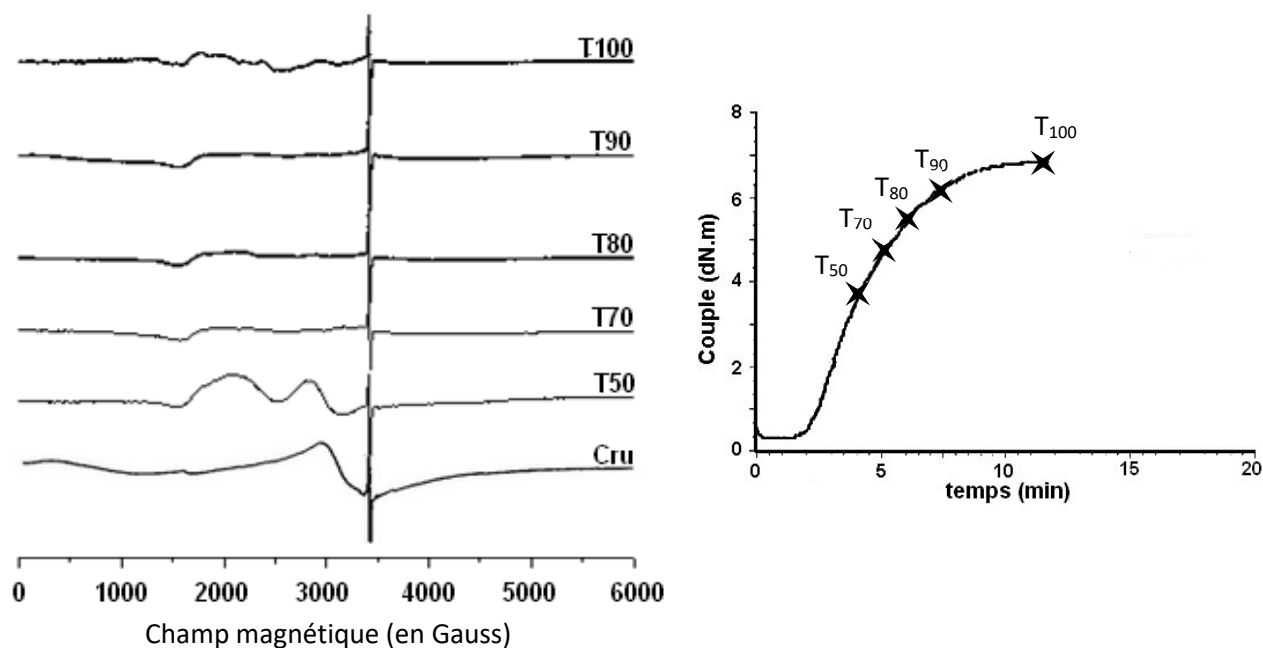


Figure 91 : Spectres RPE normalisés pour 1g d'échantillon (à gauche) et courbe rhéométrique (à droite) du mélange NR.

Nous observons dans ces spectres des signaux de cuivre avec  $g = 2,83$  et  $g = 2,26$  plus ou moins intenses selon les temps de vulcanisation. Ces signaux sont les plus intenses pour le cru et le T<sub>50</sub>. Ce signal est apporté par les pollutions des différents additifs présents dans ce mélange.

Le second signal présent avec  $g = 2,0017$  et une largeur de raie de 10 G est un signal correspondant à un radical carboné [76]. L'hypothèse la plus probable est que ce signal proviendrait d'un des deux radicaux carbonés décrit dans les mécanismes radicalaires de vulcanisation (Figure 92).

Dans ces étapes, nous pouvons observer un radical soufré provenant du soufre cyclique réagissant avec un atome d'hydrogène de la molécule d'isoprène donnant un monoradical isopropényle très stable. Le second radical carboné avec la liaison soufrée peut réagir avec le caoutchouc en lui arrachant un hydrogène et formant à nouveau un monoradical

isopropényle. D'après ces mécanismes, ce signal proviendrait plus probablement du monoradical isopropényle qui est le radical carboné le plus stable. Néanmoins, nous ne pouvons discriminer la structure chimique du radical carboné par les analyses RPE car les différences entre les facteurs g seraient trop faibles.

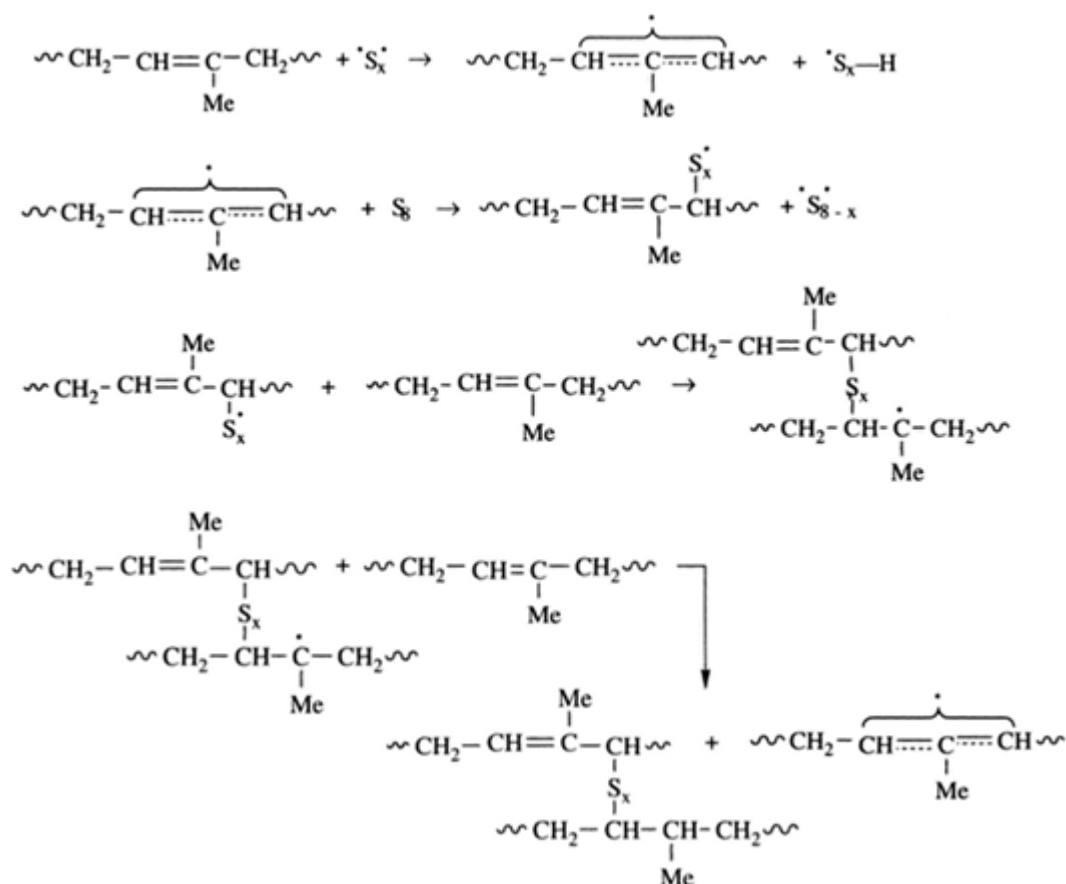
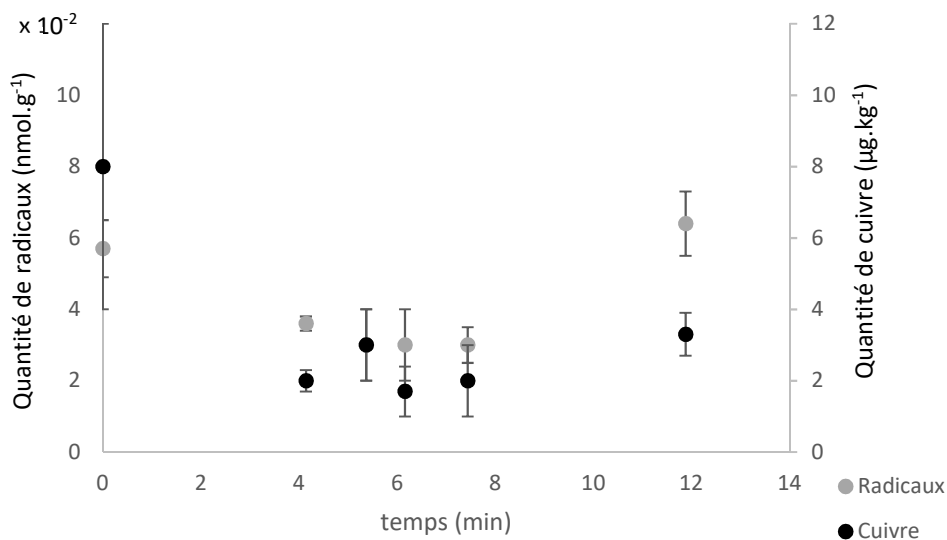


Figure 92 : Mécanisme radicalaire de la vulcanisation [12].

Le signal carboné reste identique entre l'état cru et les différents temps de vulcanisation, cela corrobore l'hypothèse émise précédemment (Chapitre 3 - 2.1.2. p 100) : le mélange subit un début d'amorçage au moment du mélangeage des différents ingrédients. Dans ces spectres nous observons une évolution des différentes espèces paramagnétiques au cours de la vulcanisation (Figure 93). Ce signal semble être favorisé par l'élévation de la température. Cette évolution est en accord avec l'étape d'amorçage du soufre cyclique par élévation de la température (rupture homolytique entraînant une espèce soufrée biradicalaire). Cette espèce réagit par la suite avec la molécule d'isoprène donnant le monoradical isopropényle (Figure 92).



**Figure 93 : Evolution des teneurs en radicaux et en cuivre (II) pour les différents temps de vulcanisation des mélanges NR.**

La figure 93 représente l'évolution de la quantité moyenne de cuivre et de radicaux détectés par RPE ainsi que leurs écarts-types. Les écart-types permettent de caractériser l'hétérogénéité du matériau.

Nous pouvons observer que la quantité des radicaux carbonés évolue, durant la réaction de vulcanisation, jusqu'à augmenter à la fin de la réaction. La figure 93 montre une évolution analogue pour le cuivre et les radicaux carbonés.

Pour améliorer la compréhension une quantification de cuivre est effectuée par ICP MS (Tableau 22). Cette technique permet d'obtenir la quantité totale contrairement à la RPE qui nous donne seulement accès à la quantité de cuivre (II). Seul le T<sub>70</sub> présentant le point avec le plus grand écart-type a été analysé par ICP.

	<b>Cru</b>	<b>T<sub>70</sub></b>	<b>Vulcanisé</b>
<b>RPE : Cu II (µg.kg<sup>-1</sup>)</b>	8 ± 4	3 ± 1	3,3 ± 0,6
<b>ICP MS : Cu total (µg.kg<sup>-1</sup>)</b>	1631 ± 448	1588 ± 75	1700 ± 249
<b>% Cu(II)</b>	0,38	0,20	0,16

**Tableau 22 : Quantification du cuivre par RPE et ICP MS et rapport entre le cuivre (II) et le cuivre total, pour le mélange NR.**

Nous pouvons observer que le cuivre total est stable entre les mélanges de NR cru, T<sub>70</sub> et vulcanisé. Cette observation est cohérente car la seule différence entre ces mélanges est un traitement thermique (la vulcanisation). Aucun additif n'est ajouté entre ces deux mélanges donc la quantité de cuivre ne varie pas.

Ces résultats nous permettent de mettre en évidence que l'évolution du cuivre (II) est intrinsèque à la totalité du cuivre qui lui ne varie pas. Le pourcentage de cuivre (II) par rapport au cuivre total diminue par rapport au mélange cru. Cette évolution peut être due à un changement du degré d'oxydation du cuivre initialement (II) en cuivre non paramagnétique tels que le cuivre (I) ou (III).

## 1.2. Polyisoprène de synthèse (IR)

La figure 94 a été effectuée à température ambiante. Les deux mêmes espèces paramagnétiques présents au sein du mélange NR sont détectées dans le mélange à base de gomme synthétique : le cuivre(II) possédant des signaux larges ( $g = 2,91$  et  $g = 2,33$ ) tandis que les radicaux carbonés sont intenses et fins ( $g = 2,0046$  et  $dx = 10G$ ). Cependant, pour le mélange cru, la signature spectrale observée peut être attribuée à un radical soufré de type  $S_3^-$  avec  $g_1 = 1,9873$  ;  $g_2 = 2,0048$  et  $g_3 = 2,0173$  [101].

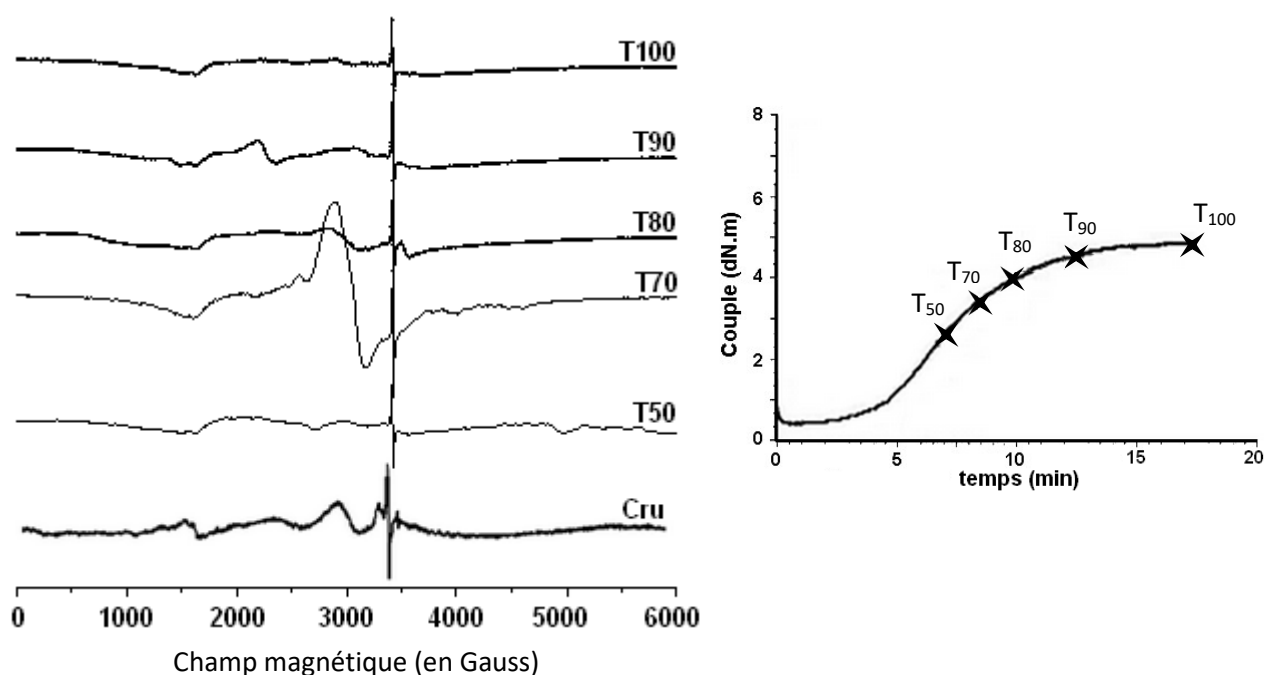
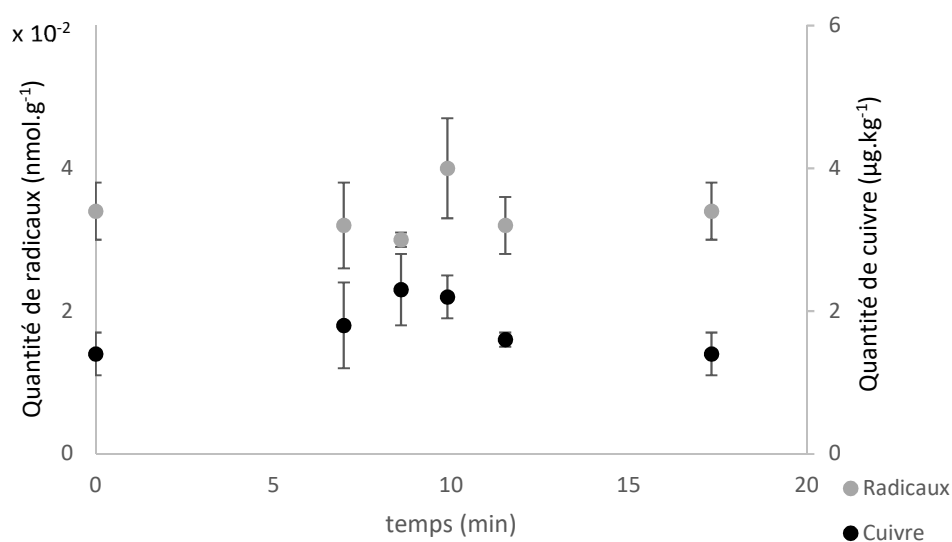


Figure 94 : Spectres RPE normalisés pour 1g d'échantillon (à gauche) et courbe rhéométrique (à droite) du mélange IR.

L'ouverture du soufre cyclique permet de passer sur des radicaux soufrés plus stables comme  $S_2^-$  ou  $S_3^-$  (Chapitre 3 - 2.1.3. p102), justifiant l'observation du radical  $S_3^-$  par analyse RPE. Ce signal n'est observable qu'à l'état cru probablement dû à un début d'initiation au moment du mélangeage des différents ingrédients. La disparition du signal de soufre et l'apparition du signal carboné sont effectifs avant les sept premières minutes de la réaction (correspondant au  $T_{50}$ ).

De plus, nous pouvons observer sur la courbe rhéométrique que la réaction de vulcanisation du mélange IR (environ 17 minutes) met plus de temps que celle du NR (environ 12 minutes). Pour la réaction du mélange NR seul le radical carboné est détecté, cela est cohérent avec un temps de réaction plus court que la réaction du mélange IR. Le changement de radical observé pour le mélange IR est cohérent avec un temps de réaction plus long.



**Figure 95 : Evolution des quantités en radicaux et en cuivre (II) pour les différents temps de vulcanisation des mélanges IR.**

La figure 95 représente l'évolution de la quantité moyenne de cuivre et des radicaux détectés par RPE ainsi que les écarts-types pour chaque temps de vulcanisation. Le radical quantifié pour l'étape cru est un radical soufré alors que pour les autres temps de vulcanisation le radical est un radical carboné. Nous observons pour les espèces paramagnétiques des valeurs légèrement plus faibles que celles trouvées pour le caoutchouc naturel. L'évolution des quantités semble faible durant cette réaction.

L'évolution de la quantité de cuivre et des radicaux carbonés est identique. Une quantification de cuivre est aussi effectuée par ICP MS, permettant d'obtenir la quantité totale de cuivre (Tableau 23). Contrairement à l'ICP MS, la RPE nous donne seulement accès à la quantité de cuivre (II).

	<b>Cru</b>	<b>T<sub>70</sub></b>	<b>Vulcanisé</b>
<b>RPE : Cu II (<math>\mu\text{g.kg}^{-1}</math>)</b>	1,7 $\pm$ 0,7	2,5 $\pm$ 0,5	1,4 $\pm$ 0,3
<b>ICP MS : Cu total (<math>\mu\text{g.kg}^{-1}</math>)</b>	858 $\pm$ 235	719 $\pm$ 106	469 $\pm$ 55
<b>% Cu(II)</b>	0,20	0,35	0,29

**Tableau 23 : Quantification du cuivre par RPE et ICP MS et rapport entre le cuivre (II) et le cuivre total pour le mélange IR.**

Nous pouvons observer que le cuivre total est stable entre les mélanges d'IR cru et T<sub>70</sub>. Cette observation est cohérente car la seule différence entre ces mélanges est un traitement thermique (la vulcanisation). Aucun additif n'est ajouté entre ces deux mélanges donc la quantité de cuivre ne varie pas. Pour le mélange d'IR vulcanisé nous observons une baisse du cuivre de 35% par rapport au mélange T<sub>70</sub>, cette différence ne peut être liée qu'à l'hétérogénéité du caoutchouc. L'étude par ICP confirme que l'hétérogénéité du matériau influence grandement les résultats obtenus.

L'hypothèse sur une réaction en synergie entre les radicaux carbonés et le cuivre est envisageable au vu des résultats obtenus.

Nous pouvons constater, que les mélanges d'IR ont une quantité de cuivre plus faible que ceux de NR. Cette observation est cohérente avec l'origine de l'obtention de la gomme brute. Le caoutchouc naturel à environ 5% de protéines qui peuvent être lié à du cuivre alors que le polyisoprène de synthèse a seulement du cuivre dû à des impuretés des précurseurs.

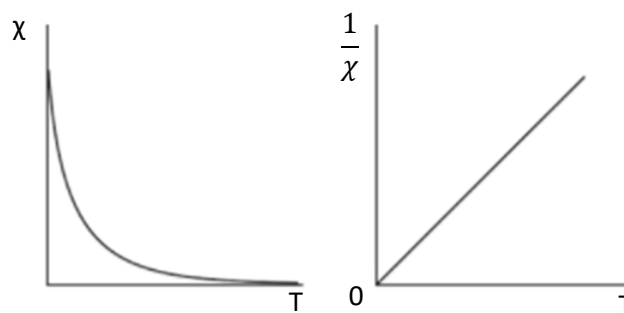
## 2. L'étude in situ de la réaction de vulcanisation

La vulcanisation a été étudiée précédemment en analysant les mélanges à certains temps de cette réaction. Des changements sont observables pour les radicaux carbonés et pour le cuivre. Une étude in situ de la vulcanisation nous permettra d'analyser finement ces changements et de les comprendre.

L'étude in situ peut être effectuée par certaines techniques notamment la RPE et le DART MS (Annexe 1). Ce procédé permet de suivre au cours du temps la réaction de vulcanisation au sein même de l'appareil. L'échantillon reste inchangé durant le suivi cinétique ce qui rend négligeable l'impact de l'hétérogénéité du matériau. Cette étude a pour but de s'approcher des conditions réelles afin de comprendre le phénomène complexe qui a lieu au cours de la réaction de vulcanisation.

Durant cette analyse les concentrations en cuivre et radicaux ne peuvent être comparées qu'à une même température afin de s'affranchir de la loi de Curie. Cette loi énonce que la susceptibilité magnétique d'un matériau paramagnétique est inversement proportionnelle à la température (Figure 96) [106] :

$$\chi = \frac{C}{T}, \text{ avec } C : \text{ Constante de Curie.}$$



**Figure 96 : Evolution de la susceptibilité magnétique et de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour une espèce paramagnétique [106].**

Pour commencer le suivi cinétique, un spectre a été effectué à température ambiante afin de pouvoir comparer la quantité de radicaux formée au cours de la réaction de vulcanisation. Puis la cavité du spectromètre est chauffée à 150°C et l'échantillon cru est inséré une fois la température stabilisée. Un suivi cinétique de la réaction à 150°C est effectué pendant 25 minutes afin de mimer les conditions de vulcanisation standard.

## 2.1. Caoutchouc naturel (NR)

L'étude s'est d'abord portée sur le caoutchouc naturel car aucun changement de la nature du radical n'a lieu durant la réaction de vulcanisation. Le suivi cinétique est détaillé en figure 97.



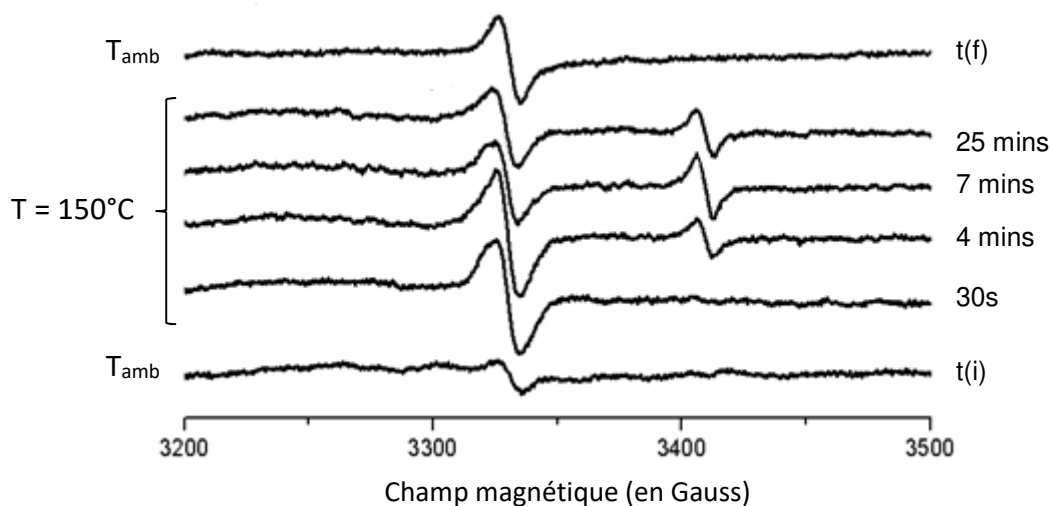


Figure 97 : Suivi in situ du mélange NR.

Nous observons une augmentation significative des radicaux carbonés ( $g = 2,003$ ) entre le spectre initial et le spectre final effectué à température ambiante. En effet, la concentration en radicaux croît de 60% en un temps très court : initialement  $36,86 \text{ nmol.g}^{-1}$  de radicaux à l'état cru à  $93,49 \text{ nmol.g}^{-1}$  à l'état vulcanisé. Ces valeurs sont supérieures aux données précédentes. Ce phénomène peut s'expliquer principalement par l'utilisation d'un autre lot de mélange et probablement par l'absence de l'arrêt de la réaction durant l'étude in situ. Pendant l'étude ex-situ, la réaction de vulcanisation est arrêtée en plongeant les pastilles dans de l'azote liquide. Les pastilles sont analysées plusieurs jours après.

Néanmoins, ces résultats confirment ce qui a été observé lors de vulcanisation ex-situ : la vulcanisation permet l'accroissement de la quantité de radicaux. Durant la vulcanisation in situ (à  $150^\circ\text{C}$ ) nous pouvons observer une évolution de largeur de raie due au changement de température passant de 11,2 G pour la température ambiante à 9,7 G pour le spectre à 25 minutes à  $150^\circ\text{C}$ . Le signal a tendance à devenir isotrope sous l'effet de la température (Figure 97).

La quantité de radicaux carbonés observés pour un gramme d'échantillon vulcanisé est de 93 nmol. Pour un gramme d'échantillon il y a environ 12 mmol de monomère, ce qui signifie qu'il y a environ une mole de radical carboné pour  $10^5$  moles de monomère. Si le radical carboné correspond au monoradical isopropényle cette quantité faible resterait cohérente avec les mécanismes radicalaires proposés dans la littérature [12]. En effet, le radical avec la liaison soufrée réagit avec le caoutchouc reformant un monoradical isopropényle. Dans ce cas,

le monoradical est constamment reformé et ne peut être relié à la quantité de pont soufré. Si le radical est le radical avec la liaison soufrée alors d'après la littérature [12] il tend à capter un hydrogène ce qui expliquerai la faible quantité par RPE.

De plus, nous pouvons observer l'apparition rapide (après quatre minutes de réaction) d'un signal RPE à  $g = 1,955$ . Ce signal a déjà été observé au sein de l'additif ZnO (Chapitre 3 - 1.1.3. p89). Ce signal RPE est dû à une lacune d'oxygène, il n'est pas observable dans les mélanges NR à température ambiante. Pour confirmer l'attribution de ce signal, une analyse sur un mélange (NR-B) est effectuée (Figure 98). Le mélange NR est le mélange de référence composé de ZnO et de l'acide stéarique alors que pour mélange NR-B ils ont été substitués par le produit B. Ainsi, le ZnO est absent du mélange noté NR-B.

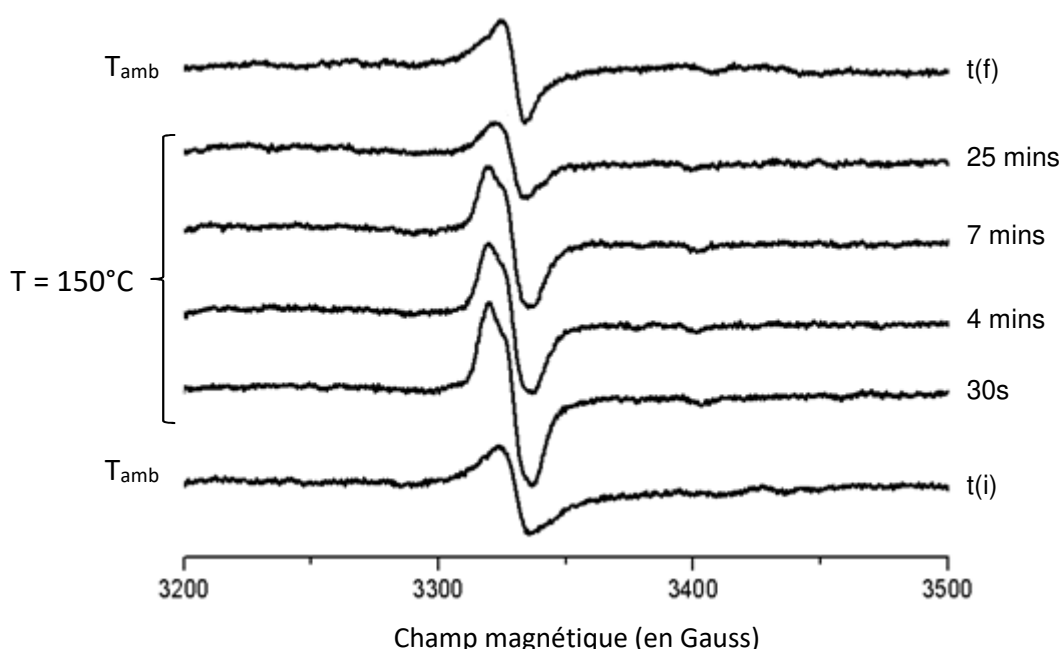


Figure 98 : Suivi in situ du mélange NR-B.

Dans la figure 98, nous n'observons pas le signal à  $g = 1,955$ . Ce qui confirme notre attribution du signal au ZnO.

La quantité des radicaux carbonés entre le spectre initial et le spectre final à température ambiante n'évolue que légèrement entre l'état cru ( $10,52 \text{ nmol.g}^{-1}$ ) et l'état vulcanisé ( $11,69 \text{ nmol.g}^{-1}$ ). Contrairement à ce mélange (NR-B), l'étude précédente sur le caoutchouc naturel (NR) a mis en évidence une augmentation de la quantité de radicaux carbonés de plus de 60% (de 37 à  $93 \text{ nmol g}^{-1}$ ) au cours de la réaction. La différence entre ces mélanges est la nature des précurseurs : pour l'un ZnO et l'acide stéarique noté NR et pour

l'autre le produit B noté NR-B. Au vu des quantifications mesurées pour les mélanges, nous pouvons confirmer que le ZnO associé à l'acide stéarique joue un rôle de catalyseur. Dans la littérature [16] les mécanismes de ce catalyseur restent incertains. La figure 99 nous montre sans précision que le ZnO va réagir avec l'accélérateur le MBT provenant dans nos mélanges de la scission du MBTS. Ce composé réagit ensuite avec l'acide stéarique pour former un complexe activateur soluble dans le caoutchouc (Figure 99).

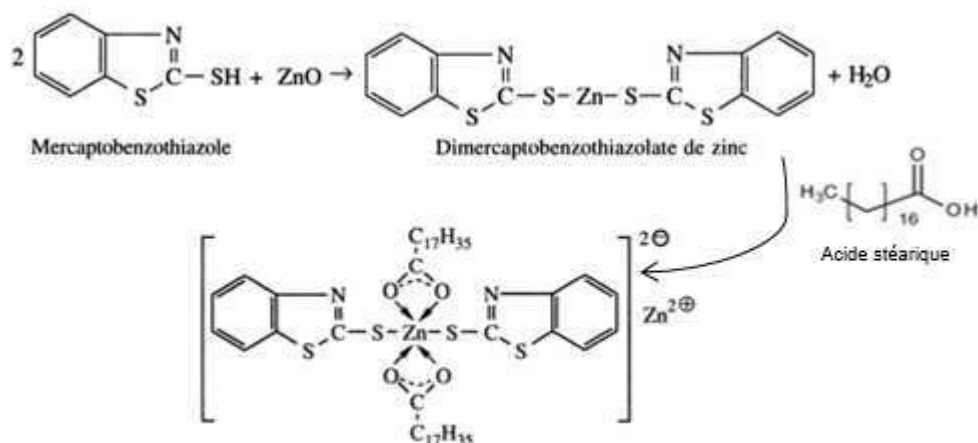


Figure 99 : Formation du complexe activateur soluble [16].

De plus dans la littérature nous retrouvons une étude menée sur l'évolution de la lacune de ZnO par RPE selon différents prétraitements [92]. De leurs résultats ils démontrent que les lacunes d'oxygène se comblent quand le signal RPE diminue. En l'appliquant à notre étude, nous pouvons en déduire qu'à température ambiante les lacunes d'oxygène sont comblées alors qu'à 150°C nous avons une perte d'oxygène, créant des lacunes dans l'oxyde de zinc. Néanmoins aucune étude à différentes températures n'a été effectuée dans la littérature pouvant confirmer notre hypothèse. Dans la thèse de D. Tainoff, il est fait référence à un changement de cristallographie : le ZnO passe d'une maille wurtzite (à température ambiante) à une maille cubique faces centrées (à haute température et pression), provoquant une diminution du volume de la maille élémentaire [108]. A l'aide de la littérature nous pouvons supposer qu'avec l'élévation de la température provoquant une diminution du volume de la maille des lacunes apparaissent. Nous pouvons supposer que l'oxygène ainsi dégagé capterait de l'hydrogène pour former de l'eau et l'oxyde de zinc déficitaire en électron capterait le MBT provenant de la scission du MBTS afin d'établir une liaison pour former un complexe plus stable.

Une étude rapide sur l'ordre de différentes étapes de la réaction a été menée et détaillée en figure 100.

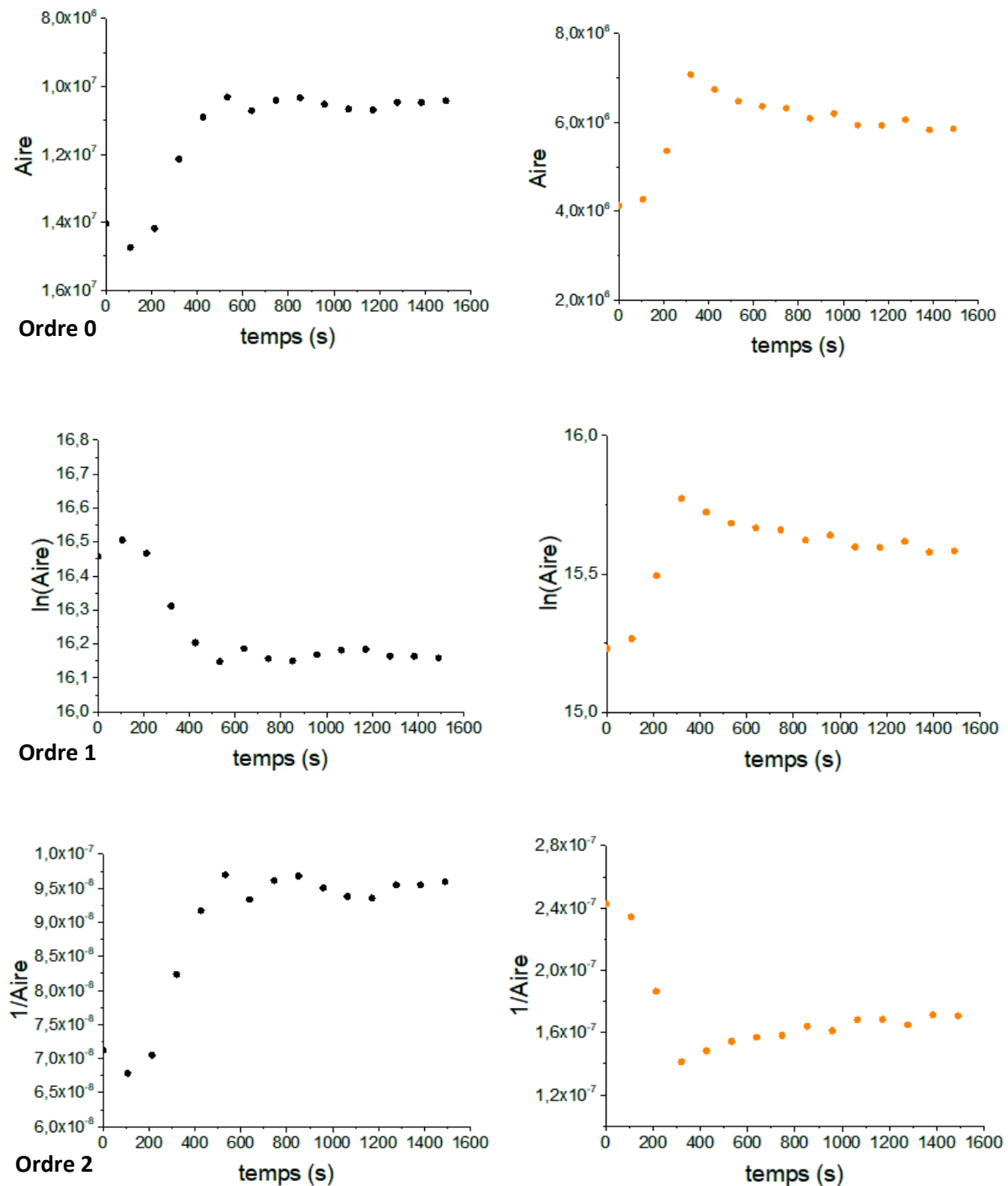


Figure 100 : Courbes de détermination de l'ordre de la réaction pour les radicaux carbonés (noir) et pour la lacune de ZnO (orange) à 150°C pour le mélange NR.

La première étude porte sur la réaction entraînant l'évolution des radicaux carbonés (courbes noires) et la seconde sur l'évolution de la lacune de ZnO (courbes oranges) durant la

réaction de vulcanisation. La méthode utilisée ici est la méthode intégrale. Une hypothèse sur l'ordre de la réaction est effectuée. L'équation différentielle  $d[A] / dt = k.[A]^0$  est intégrée déterminant une fonction linéaire. Cette dernière est tracée par rapport au temps, si une droite est obtenue l'hypothèse est vérifiée. Pour la réaction d'ordre 0, l'intégration est  $[A] = [A_0] + kt$  ; la variation de A en fonction du temps est une droite de pente k. La réaction d'ordre 1 a une intégrale correspondant à  $\ln[A]/[A_0] = kt$ , soit la variation de  $\ln[A]$  en fonction du temps est une droite de pente k. Enfin la réaction d'ordre 2 :  $1/[A]-1/[A_0] = kt$  ; entraînant la variation de  $1/[A]$  en fonction du temps est une droite de pente k [109].

Au vu des résultats ces réactions n'admettent pas d'ordre simple, ce qui signifie qu'elles ne sont pas élémentaires. Une réaction élémentaire est une réaction s'effectuant au cours d'une seule étape et faisant seulement intervenir les réactifs. Ce résultat montre que la réaction de vulcanisation est un ensemble d'étapes complexes.

La vitesse des réactions chimiques dépend fortement de la température. Pour étudier l'influence de cette dernière, plusieurs études isothermes à différentes températures sont effectuées. Pour chaque température, une loi de vitesse peut être établie. En général, la forme de la loi de vitesse ne change pas avec la température, seule la valeur de la constante de vitesse varie. Parfois une relation entre la valeur de la constante de vitesse et la température peut être établie, c'est la loi d'Arrhenius :  $k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$  avec  $E_a$  : l'énergie d'activation ; A : le facteur pré-exponentiel ; R : la constante des gaz parfaits et T : la température en Kelvin

Toutes les réactions n'obéissent pas à la relation d'Arrhenius. Pour déterminer l'énergie d'activation, il faut vérifier que la réaction suit la loi d'Arrhenius. Pour cela, l'équation est transformée en prenant le logarithme de chaque membre :  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$  [109], et le graphique en résultant est tracé en figure 101.

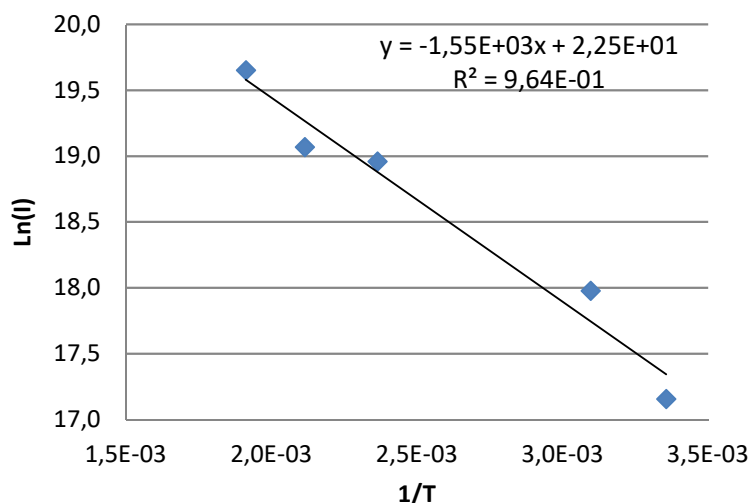


Figure 101 : Etude de la loi d'Arrhenius pour le mélange NR.

Une droite de coefficient de corrélation égal à 0,96 (coefficient correct) est tracée. Nous pouvons en déduire que cette réaction suit la loi d'Arrhenius. La pente nous permet de déterminer l'énergie d'activation avec : pente =  $-\frac{E_a}{R}$ . L'énergie d'activation est de 12,9 kJ.mol<sup>-1</sup> soit 133,7.10<sup>-3</sup> eV et 3,1 kcal.mol<sup>-1</sup>. Un faible apport d'énergie doit être effectué pour que la réaction se produise. Au vu de ce résultat nous pouvons confirmer que la réaction est spontanée et peut se dérouler aisément.

La même étude a été effectuée pour le mélange NR-B et est présentée en figure 102.

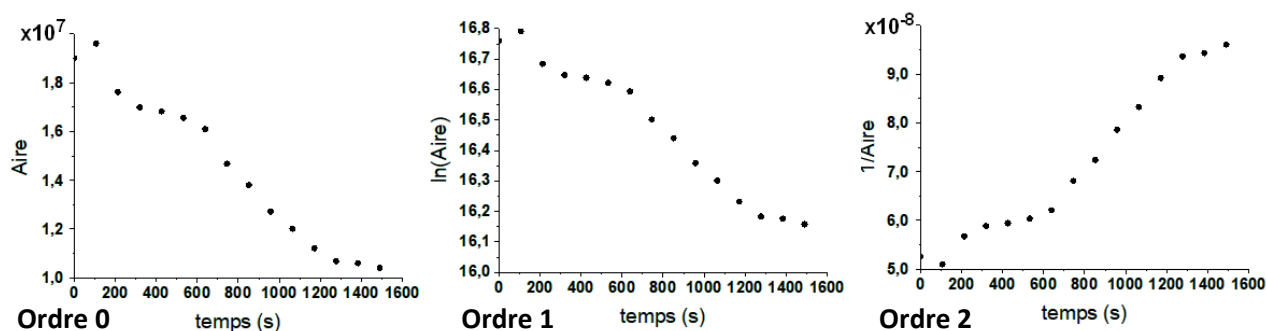


Figure 102 : Courbes de détermination de l'ordre de la réaction pour les radicaux carbonés à 150°C pour le mélange NR-B.

Comme pour le mélange précédent, aucun ordre de réaction ne peut être déterminé pour le mélange NR-B. Cette réaction n'admet pas d'ordre simple, c'est probablement un mélange de plusieurs ordres.

Afin de déterminer l'énergie d'activation il faut vérifier que la réaction suit la loi d'Arrhenius (Figure 103).

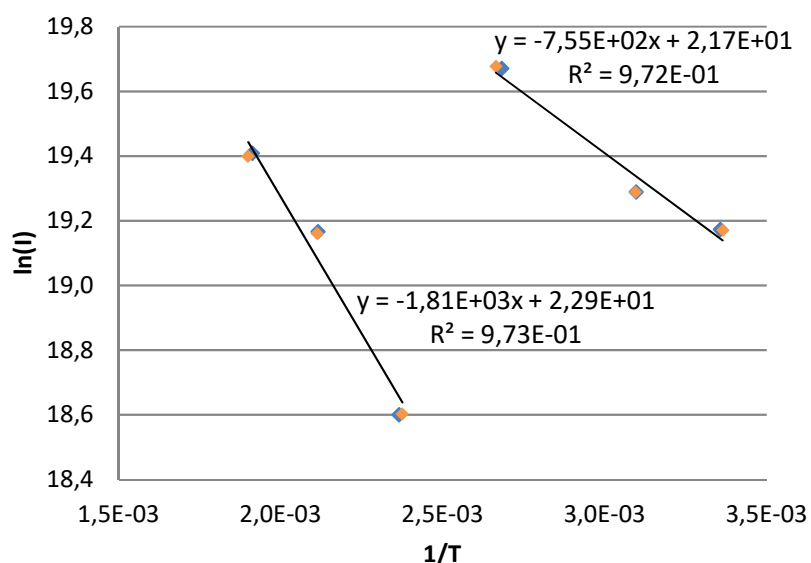


Figure 103 : Etude de la loi d'Arrhenius pour le mélange NR-B.

Deux droites peuvent être tracées en gardant les six points. Une césure est visible entre les températures 373K et 423K. Les coefficients de corrélation des droites sont de 0,97 ce qui est considéré comme un coefficient correct. Les pentes nous permettent de déterminer les énergies d'activation avec : pente =  $-\frac{E_a}{R}$ . L'énergie d'activation à 298K et 373K sont respectivement de 6,3 kJ.mol<sup>-1</sup> soit 65,3.10<sup>-3</sup> eV et 1,5 kcal.mol<sup>-1</sup> et celle de 423K à 523K est de 15,0 kJ.mol<sup>-1</sup> soit 155,5.10<sup>-3</sup> eV et 3,6 kcal.mol<sup>-1</sup>. Au vu de ces résultats nous pouvons déduire qu'un faible apport d'énergie est nécessaire pour que la réaction se produise. La réaction est donc spontanée et peut se dérouler facilement.

## 2.2. Polyisoprène de synthèse

L'étude s'est ensuite portée sur le polyisoprène de synthèse. Un suivi cinétique de cette réaction à 150°C est effectué et détaillé en figure 104.

Nous observons en figure 104, le passage du radical soufré ( $t_{\text{initial}}$ ) au radical carboné dès que l'échantillon commence à être chauffé ( $t=30s$ ). La largeur de raie du radical évolue au cours de la réaction. Ce changement de largeur de raie est dû au passage du radical soufré  $S_3^-$

à un radical carboné et à l'effet de température. Cette étude nous permet d'affirmer que le radical  $S_3^-$  va disparaître rapidement pour laisser place à un radical carboné plus stable.

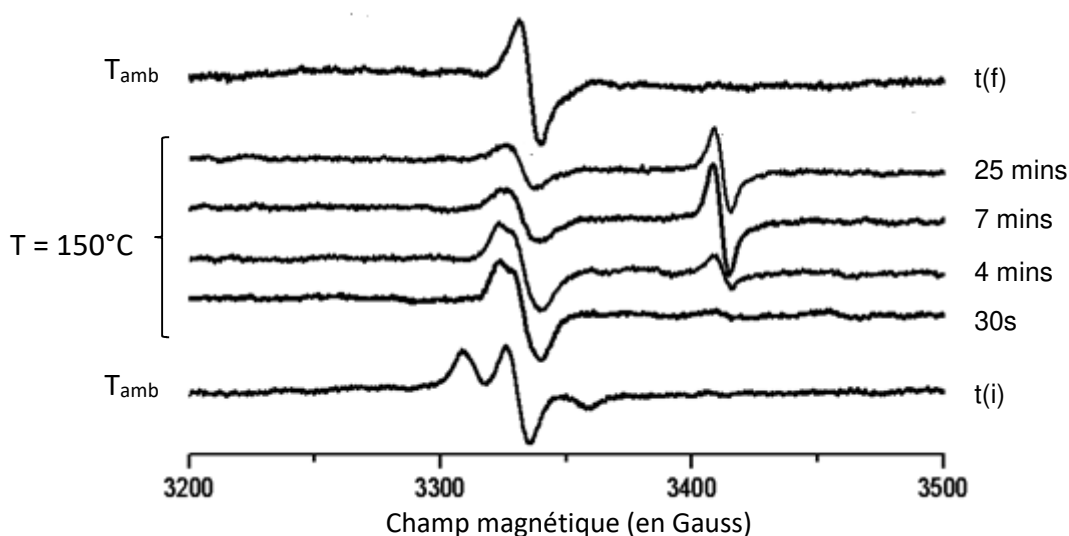


Figure 104 : Suivi in situ du mélange IR.

Vers quatre minutes nous observons l'apparition du signal RPE à  $g = 1,955$  attribué aux lacunes d'oxygène présentes au sein du composé ZnO. Ce signal n'est pas observable dans les mélanges de polyisoprène à température ambiante. Ces résultats entraînent plusieurs questions :

- Est-ce que le passage d'un radical soufré à un radical carboné est réversible ?
- La lacune d'oxygène sera-t-elle encore présente lors d'une seconde phase de chauffe?
- Comment évolue l'échantillon pendant le retour à température ambiante ?

Pour répondre à ces interrogations une deuxième chauffe du même échantillon a été effectuée et est présentée en figure 105.

Au temps initial et à température ambiante, nous avons un radical carboné obtenu lors de la première chauffe. Au cours de la seconde chauffe (Figure 105) nous observons une absence de changement de ce radical. La quantification des spectres à température ambiante ne varie pas et reste à  $88 \text{ nmol.g}^{-1}$ . Ainsi, l'irréversibilité du système est avérée, le radical carboné probablement plus stable est maintenu au cours de la chauffe. De plus, lors de la seconde chauffe, la lacune de l'oxyde de zinc peut être à nouveau observée à partir du même temps (vers 4 minutes). L'apparition de cette lacune est reproductible.



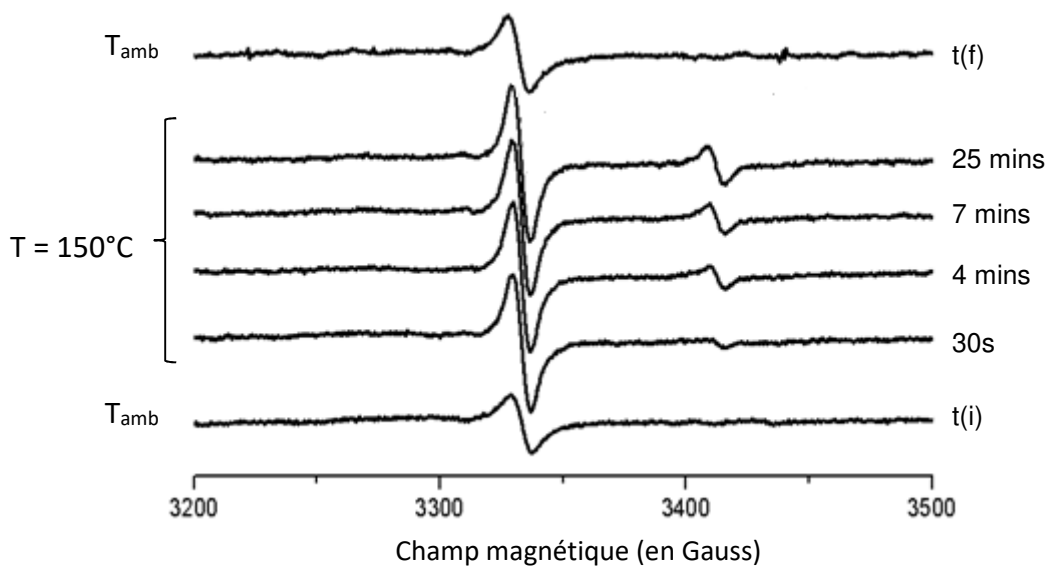


Figure 105 : Deuxième chauffe du mélange IR.

Pour observer le retour à température ambiante de l'échantillon une dernière analyse est effectuée. Après une première chauffe de trois heures le thermostat est coupé et dès que la température atteint les 300K le spectre est enregistré (Figure 106).

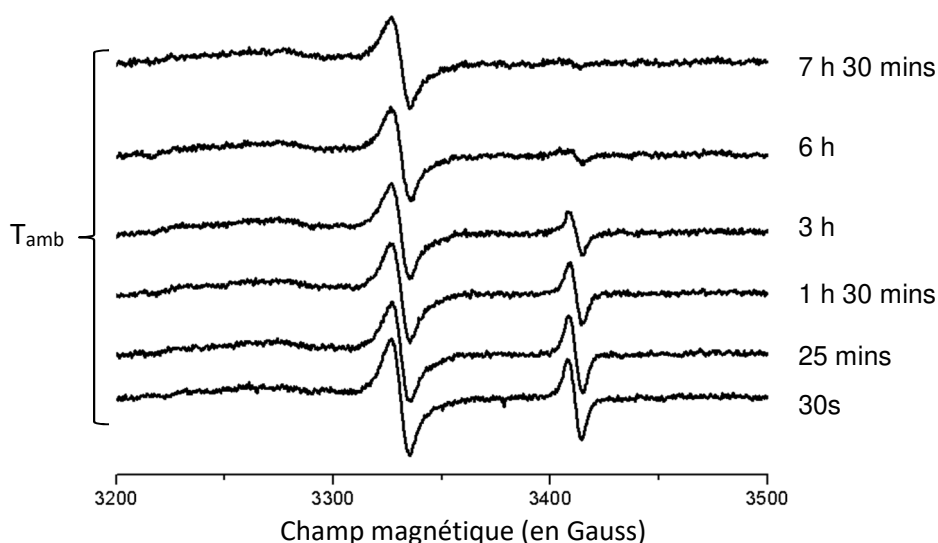


Figure 106 : Suivi du retour à température ambiante du mélange IR.

Cette étude nous montre que l'échantillon met environ sept heures et trente minutes pour revenir à son état initial sans la présence de la lacune de ZnO. La présence de lacune d'oxygène dans le ZnO est réversible et reproductible ce qui est une des caractéristiques principales d'un catalyseur.

Une étude sur l'ordre de la réaction a été menée et est détaillée en figure 107. La méthode utilisée est la même que celle précédemment décrite.

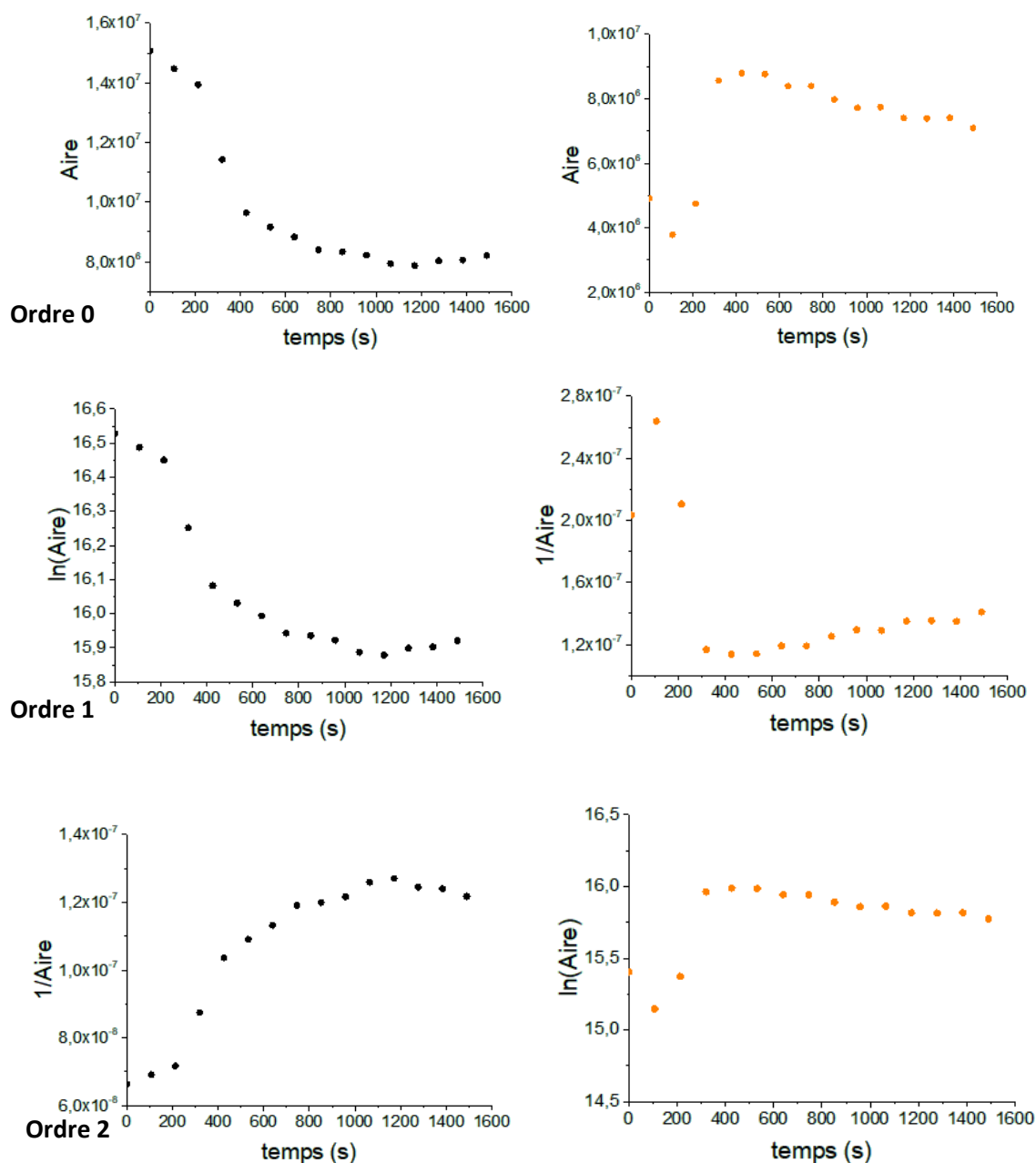


Figure 107 : Courbes de détermination de l'ordre de la réaction pour les radicaux organiques (bleu) et pour la lacune de ZnO (rouge) à 150°C.

Aucune droite ne peut être tracée à partir des graphiques de la figure 107. Au vu de ces résultats, aucun ordre précis de réaction ne peut être déterminé pour le polyisoprène de synthèse. Cette réaction est probablement le mélange de plusieurs ordres.

Une étude pour déterminer l'énergie d'activation est effectuée. Pour cela il faut vérifier que la réaction suit la Loi d'Arrhenius. Cette étude sur les radicaux organiques est présentée en figure 108.

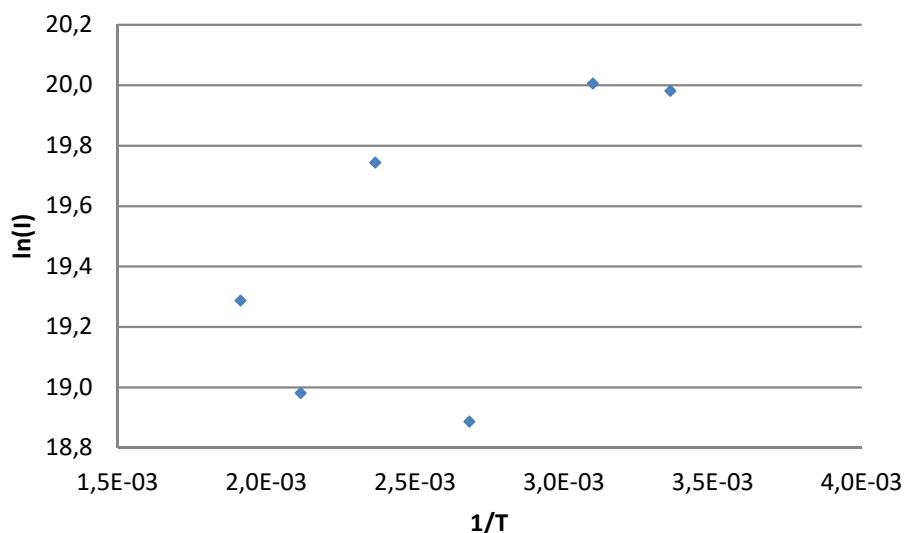


Figure 108 : Etude de la loi d'Arrhenius pour le mélange IR.

Cette réaction ne semble pas suivre la loi d'Arrhenius. Aucune droite ne peut être tracée. Il y a modification d'un radical soufré (présent sur les deux premières températures) à un radical carboné ce qui peut entraîner ce comportement.

### 3. Conclusion

La spectroscopie RPE a permis de comparer les différentes évolutions des mélanges durant la vulcanisation. Avec l'appui de la courbe rhéométrique, nous avons pu mettre en avant un temps de réaction de vulcanisation plus important pour le polyisoprène de synthèse. Cette différence de temps est cohérente avec le changement de radical organique entre l'état cru et vulcanisé pour le mélange IR. Elle est confirmée par l'analyse in situ qui montre la fin du changement de radical entre quatre et sept minutes. Ces différents résultats sont en accord avec les mécanismes radicalaires proposés dans la littérature. Le radical soufré observé, proviendrait de la scission homolytique du soufre cyclique. Ce radical soufré évoluerait vers un radical carboné plus stable. Nous ne pouvons discriminer la formule chimique du radical carboné par les analyses RPE ce qui rend cohérent les deux radicaux carbonés issus de la littérature [12].

De plus, nous avons pu observer pour les deux mélanges une évolution similaire du cuivre et des radicaux carbonés. Cette évolution analogue n'a pas pu être confirmée en in situ car les analyses se sont portées sur les radicaux carbonés et non sur le cuivre. L'analyse in situ a mis en évidence une augmentation des radicaux carbonés au cours de la réaction de vulcanisation.

En outre l'analyse in situ, nous a permis d'identifier pour les deux mélanges de caoutchouc une espèce paramagnétique : la lacune d'oxygène dans le ZnO ( $g = 1,955$ ). Il semblerait qu'à température ambiante les lacunes d'oxygène sont comblées et qu'à 150°C nous avons une perte d'oxygène, entraînant des lacunes dans l'oxyde de zinc. Une hypothèse sur un changement de cristallographie pourrait expliquer cette évolution.

L'étude cinétique n'a pas mis en évidence d'ordre précis pour la réaction radicalaire de vulcanisation. Par contre cette analyse nous laisse conclure que la réaction a besoin d'un apport d'énergie faible pour être initiée. Cela est cohérent avec une réaction spontanée.

# Chapitre 5

## Prospectives sur le vieillissement accéléré des matériaux caoutchoutiques

# Sommaire du Chapitre 5

1. Etude in situ du vieillissement accéléré .....	153
1.1. Caoutchouc naturel (NR) .....	154
1.2. Polyisoprène de synthèse (IR) .....	159
2. Etude ex-situ du vieillissement accéléré .....	163
2.1. Vieillissement accéléré à 70°C .....	163
2.2. Vieillissement accéléré à 100°C.....	165
3. Conclusion.....	167

L'objectif « industriel » de cette thèse porte sur l'amélioration du vieillissement des pièces caoutchoutiques lors de leur stockage. Plusieurs facteurs peuvent influencer la durée de vie des matériaux. Les agressions environnementales (température, humidité...) sont responsables de leur dégradation et entraînent une altération de leurs propriétés au cours du temps. Le vieillissement est un processus avec de nombreuses théories, parfois contradictoires, perçu par certains comme le résultat d'un programme inéluctable, par d'autres comme le fruit d'une suite d'agressions qui pourraient être évitées ou réparées.

L'hypothèse « radicalaire » du vieillissement met au premier plan l'accumulation d'agressions oxydantes provoquées par les radicaux libres provenant principalement du métabolisme de l'oxygène et de l'azote. Cette hypothèse, proposée il y a une cinquantaine d'années, demeure l'une des plus populaires, même si certaines de ses prédictions n'ont pas été vérifiées de manière satisfaisante. Une analyse préliminaire du vieillissement accéléré par spectroscopie RPE est effectuée dans ce chapitre afin d'apporter des réponses sur les mécanismes radicalaires mis en place durant le vieillissement.

Le vieillissement des matériaux polymères suit des processus radicalaires. La nature chimique du caoutchouc permet une réactivité forte pour les scissions de chaîne (résultat le plus courant), pour la sur-réticulation et pour la réversion (destruction des ponts soufrés) [110 et 111].

## 1. Etude in situ du vieillissement accéléré

Cette étude permet de suivre une réaction de vieillissement accéléré au sein même du spectromètre. Toutes les analyses sont effectuées à la suite de la vulcanisation in situ qui est chauffé à une température de 150°C. L'échantillon reste inchangé au cours de ce suivi cinétique ce qui rend négligeable l'impact de l'hétérogénéité du matériau.

## 1.1. Caoutchouc naturel

### 1.1.1. Etude de la cinétique des espèces paramagnétiques

Un suivi cinétique de la réaction de vieillissement est effectué à la suite de la vulcanisation in situ (Figure 110). Les spectres sont enregistrés à 150°C pendant 3 heures.

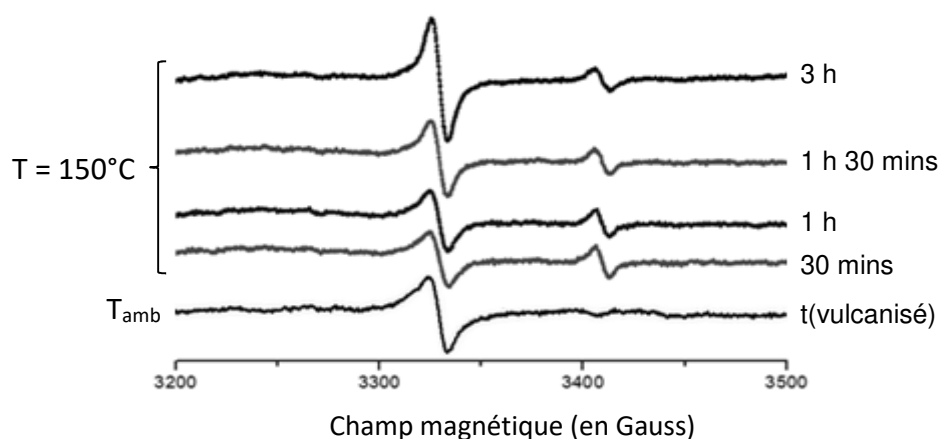


Figure 110 : Suivi du vieillissement in situ du mélange NR à 150°C.

Nous observons le même signal à  $g = 2,0030$  qui correspond à des radicaux carbonés présent durant la vulcanisation. A 150°C, les radicaux évoluent au cours du temps avec une augmentation de l'aire des radicaux carbonés passant de  $1,0 \times 10^7$  (ua) pour le spectre à 30 minutes à  $1,7 \times 10^7$  (ua) pour le spectre à 3 heures. Un changement de la largeur de raie est observé : diminution entre 9,7 G et 8,4 G. Cette diminution de la largeur de raie peut être due à un effet de la température ou à un changement de l'environnement chimique autour de l'électron. De plus, nous continuons à observer la présence du signal RPE à  $g = 1,955$  et  $dx = 7,0$  G qui apparaît durant la réaction de vulcanisation caractéristique de la lacune d'oxygène. Cette lacune varie très peu aux alentours de  $5,8/6,0 \times 10^6$  (ua).

La destruction des ponts soufrés et la scission des chaînes de monomères peuvent être une hypothèse envisageable permettant d'observer des radicaux carbonés (Figure 111) [110 et 111]. L'énergie de liaison des ponts soufrés varie entre 226 et 272  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et celle des liaisons carbonées simples correspond à 346  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [12]. Cette donnée favoriserait la rupture des ponts soufrés avant les liaisons carbonées. Néanmoins la proportion de soufre est faible (2% de la gomme) dans les échantillons. Les radicaux provenant de la destruction des ponts soufrés est donc minoritaire voire inexistant par rapport aux radicaux carbonés observés par RPE.



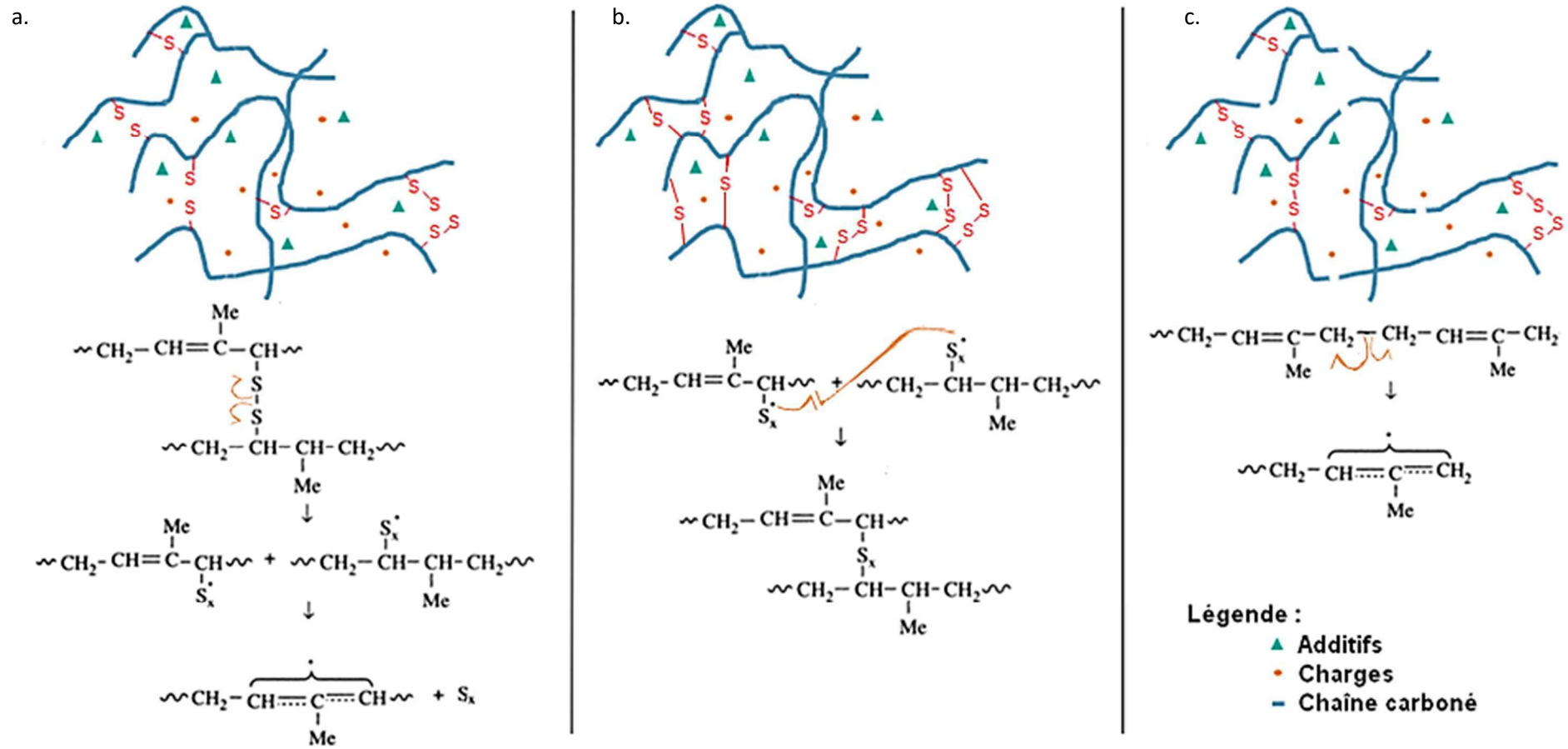


Figure 111 : Mécanismes supposés du vieillissement : destruction des ponts soufrés (a), sur-réticulation (b) et scission de chaîne (c).

La présence de la lacune de ZnO pourrait supposer une continuité de la réticulation : nommée sur-réticulation. Durant ces mécanismes [12] (Figure 111), le radical isopropényle est présent ainsi que le radical carboné ayant un pont soufré. La distinction des radicaux carbonés n'est pas envisageable par les analyses RPE. De plus ces différents radicaux peuvent être présents en même temps.

### 1.1.2. Etude de la distribution des espèces paramagnétiques

Après avoir suivi l'évolution, la nature et la quantification des espèces, une étude par imagerie RPE permettant de localiser spatialement les espèces paramagnétiques au sein de l'échantillon était primordiale. Cette étude nous permettra de comprendre comment se meuvent les espèces paramagnétiques durant le vieillissement d'un échantillon. Nous avons vu dans les chapitres précédents que les mélanges de caoutchouc sont hétérogènes, avec ces imageries nous nous attendons à des densités de spin disparates au sein d'un même échantillon. L'analyse par imagerie RPE permet une analyse de l'échantillon dans sa globalité (bulk) et non juste une analyse de surface.

Pour l'imagerie les temps d'acquisition sont longs. Il faut compter environ 8 heures par image. Avec des temps aussi longs, seule une expérience sur le vieillissement peut être mise en place, elle est résumée à la figure 112. L'échantillon inséré ne change pas au cours de cette analyse. Une première image sur un échantillon à l'état cru (avant la vulcanisation) est effectuée à température ambiante sur une durée de huit heures. Puis une phase de stabilisation de dix heures est réalisée afin d'avoir une température homogène de 150°C. A cette issue une deuxième image est analysée puis une seconde phase de vieillissement (de 10 heures) est opérée avant d'analyser la dernière image.

Sur ces imageries nous observons une distribution de la densité de spin suivant une échelle de couleur. La couleur violette est reliée à une absence d'espèces paramagnétiques. La bleue, quant à elle, se rapporte à une légère présence évoluant entre la verte, jaune, orange et jusqu'à la couleur rouge qui correspond à une forte concentration en espèces paramagnétiques.

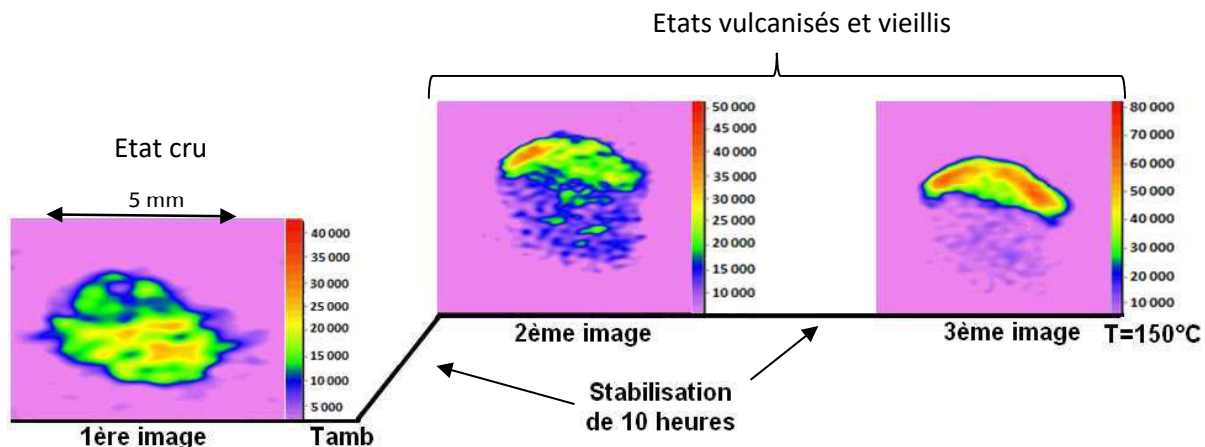


Figure 112 : Imageries RPE du mélange NR à différentes étapes du déroulement de l'expérience in situ.

Pour l'échantillon cru, correspondant à la première image, nous pouvons observer la distribution spatiale de la densité de spin du radical carboné, seule espèce paramagnétique présente au sein du matériau à ce stade (Chapitre 4 -2.1. p138). La distribution constatée est inattendue : elle est plutôt homogène, avec une légère baisse de la densité de spin (bleu et vert) sur l'extérieur de l'échantillon. Cette baisse peut être due à l'hétérogénéité du matériau ou à une coupe peu régulière entraînant une épaisseur plus fine sur les bords de l'échantillon.

Après 10 heures de stabilisation à 150°C, une deuxième image est effectuée (Figure 112). A ce moment de la réaction de vieillissement, les espèces paramagnétiques observées sont les radicaux carbonés et la lacune de ZnO qui sont présents comme vu précédemment lors du suivi en onde continu. Nous observons une répartition plus hétérogène avec une zone bleue correspondant à une densité très faible se situant au niveau de la partie basse de l'échantillon. Et une zone orange/rouge concordant à une forte densité de spin en haut à gauche de l'échantillon. Cette importante concentration vers le haut de la gomme peut supposer une migration des radicaux au cours du vieillissement. Une seconde hypothèse sur les lacunes d'oxygène du ZnO peut être émise. Etant la seule nouvelle espèce paramagnétique à ce moment de la réaction nous pouvons supposer que les lacunes d'oxygène de ZnO se situent majoritairement en haut de l'échantillon. Mais cette imagerie correspond à une distribution totale des deux espèces paramagnétiques et aucune séparation spatiale des espèces paramagnétiques ne peut être effectuée pour valider la seconde hypothèse. Une future étude avec une imagerie spectrale spatiale pourrait être envisagée afin de déterminer la contribution de chaque espèce paramagnétique.

L'effet de chauffe continue d'être appliqué à l'issue de cette deuxième image et une étape de stabilisation est à nouveau effectuée. Au bout de 28 heures de chauffe, la dernière image est acquise. Dans cette image, nous observons à nouveau la lacune de ZnO et les radicaux carbonés sans pouvoir les distinguer. Elle évolue dans la continuité de l'image précédente. La distribution est très hétérogène avec une densité de spin très faible pour la zone violette/bleue localisée vers le bas de l'échantillon et une densité très forte pour la zone orange/rouge située vers le haut de l'échantillon. Durant le vieillissement in situ (en onde continue) nous avons pu observer que la lacune d'oxygène du ZnO évolue peu. Ce résultat tend plutôt à appuyer l'hypothèse de la migration des radicaux au cours du vieillissement.

### 1.1.3. Etude de l'environnement des espèces paramagnétiques

Une étude de l'environnement de ces espèces paramagnétiques pourrait être utile. L'étude a été effectuée sur le même échantillon analysé par imagerie RPE. Une analyse de l'environnement des radicaux avant et après la réaction de vieillissement est effectuée afin d'observer les différences produites par cette réaction. Une analyse est effectuée par l'utilisation de la séquence echo field sweep sur les échantillons de NR cru et de NR vieilli (Figure 113).

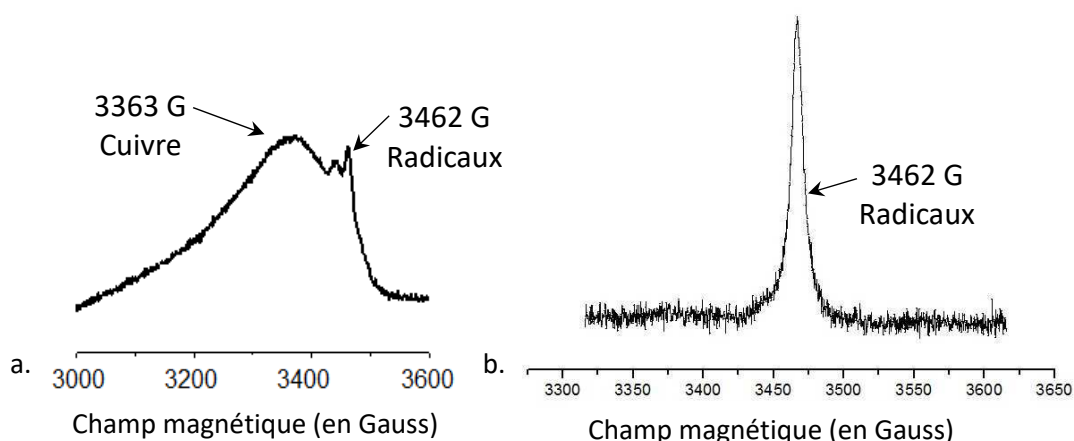


Figure 113 : Spectre de l'écho field sweep du NR cru (a) et du NR vieilli (b).

La figure 113 nous permet d'observer les radicaux carbonés à la valeur de champ de 3462 Gauss. Des analyses en deux dimensions sont mises en place : l'HYSCORE. Ces analyses portent sur l'environnement des radicaux observés avec la séquence echo field sweep. Un seul écart ( $\tau$ ) sera représenté (Figure 114), le second étant effectué pour palier au phénomène de blindspot.

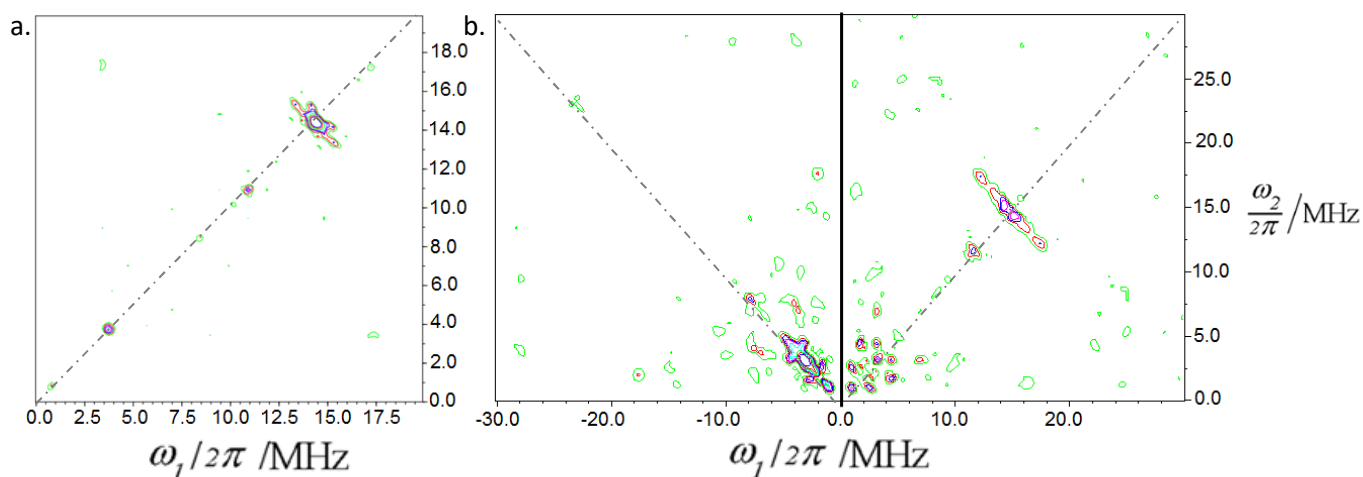


Figure 114 : Spectres HYSORE des radicaux pour le mélange de NR cru (a) et après vieillissement in situ (b) à  $\tau = 200$  ns.

Le cadran (+,+) représente les couplages faibles entre le radical carboné et les noyaux environnants. Dans la figure 114 a), nous observons un seul noyau, l'hydrogène à la fréquence de Larmor de  $\nu_{1H} = 14,7$  MHz. D'après ce spectre HYSORE le couplage selon la diagonale est faible ce qui indique que l'hydrogène est éloigné du radical.

Le cadran (-,+) est représenté par le spectre b) de la figure 114. Ce cadran met en évidence les couplages forts. Nous pouvons y observer l'azote à la fréquence de Larmor de  $\nu_{14N} = 1,5$  MHz. Ce couplage indique que l'azote est proche de l'électron des radicaux carbonés. Dans le cadran (+,+) nous observons l'hydrogène présent à la fréquence de Larmor de  $\nu_{1H} = 14,7$  MHz. Le couplage selon la diagonale est faible ce qui indique que les hydrogènes sont éloignés de l'électron des radicaux carbonés. L'azote est aussi présent à la fréquence de Larmor de  $\nu_{14N} = 1,5$  MHz. L'azote présent dans le mélange NR provient (i) soit des protéines de la partie non caoutchoutique ce qui n'entraîne pas d'incidence particulière durant la réaction (ii) soit des antioxydants comme l'IPPD ou le TMQ ce qui pourrait démontrer qu'ils joueraient leur rôle d'antioxydant en captant les radicaux.

## 1.2. Polyisoprène de synthèse

### 1.2.1. Etude de la cinétique des espèces paramagnétiques

Le suivi cinétique de la réaction de vieillissement est effectué à 150°C pendant 3 heures ; à la suite de la vulcanisation in situ (Figure 115).

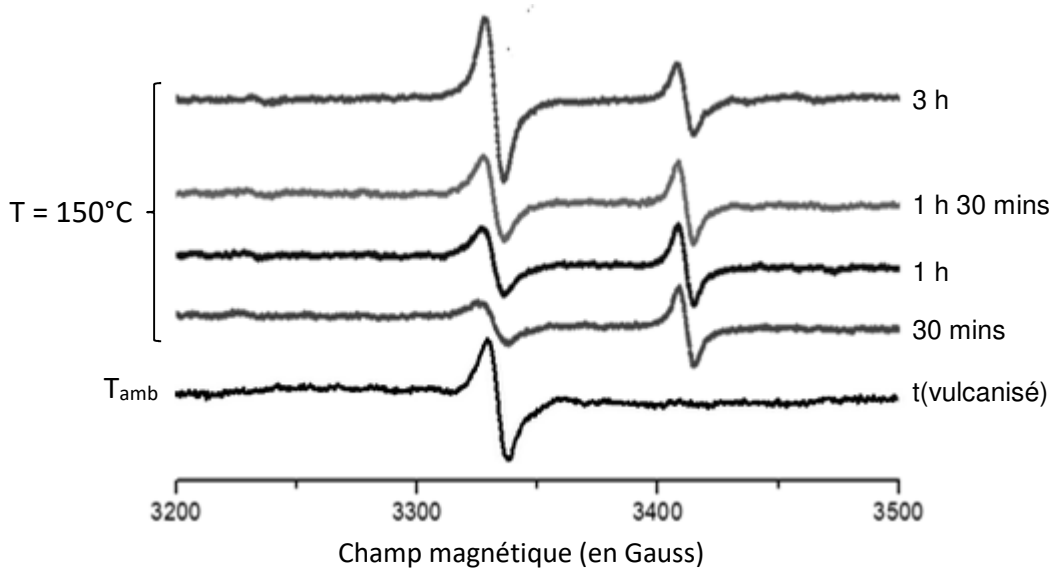


Figure 115 : Suivi du vieillissement in situ du mélange IR à 150°C.

Nous observons un signal à  $g = 2,0028$  qui correspond à des radicaux carbonés. A 150°C, les radicaux évoluent au cours du temps avec un changement de la largeur de raie entre 9,8 G et 11 G et une augmentation de l'aire des radicaux carbonés passant de  $8,3 \times 10^6$  (ua) pour le spectre à 30 minutes à  $3,7 \times 10^8$  (ua) pour le spectre à 3 heures. Les mêmes hypothèses que pour le caoutchouc naturel sont possibles pour expliquer la présence du radical carboné. Mais cette augmentation significative appuierait plus favorablement l'hypothèse de la scission des chaînes carbonées.

Le signal RPE à  $g = 1,955$  et  $dx = 7,0$  G qui apparaît durant la réaction de vulcanisation reste présent. Ce signal RPE est dû à une lacune d'oxygène. La lacune varie très peu restant proche de  $7,2 \times 10^6$  (ua). Cette intensité de signal est proche de celle observée pour le mélange de caoutchouc naturel. Nous pouvons en conclure que le type de gomme n'influe pas l'intensité de la lacune de ZnO.

### 1.2.2. Etude de la distribution des espèces paramagnétiques

Une étude en imagerie permettant de suivre la localisation des radicaux durant le vieillissement in situ a été effectuée en suivant le même protocole que précédemment (Figure 116).

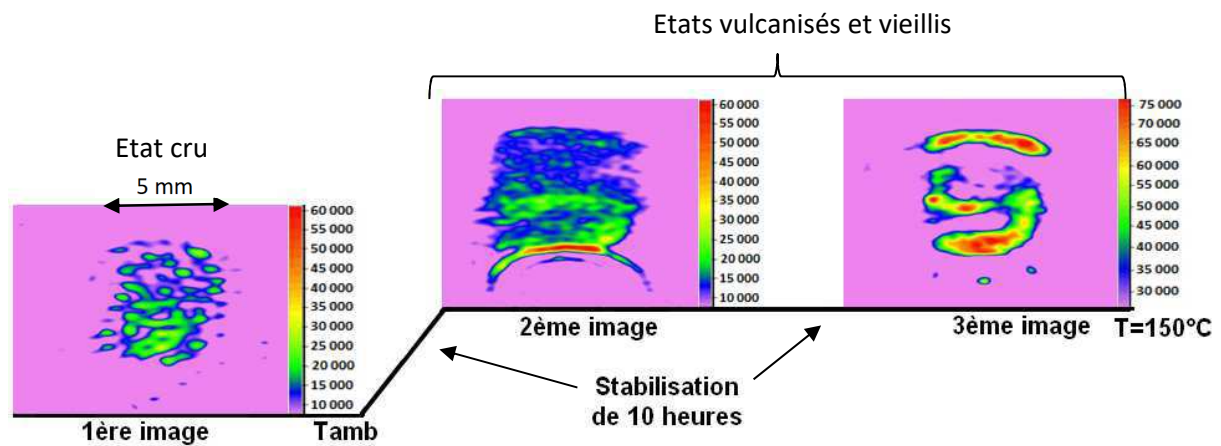


Figure 116 : Imageries RPE du mélange IR à différentes étapes du déroulement de l'expérience in situ.

La première image correspondant à l'échantillon cru permet d'observer la distribution spatiale de la densité de spin des radicaux soufrés présente dans le matériau. Cette espèce paramagnétique est la seule observable à ce moment de la réaction (Chapitre 4 - 2.2. p145). Ce radical est très éparé dans l'échantillon ce qui est en accord avec l'hétérogénéité du matériau.

Une première chauffe de 10 heures à 150°C a été effectuée afin d'obtenir un état stable puis une deuxième image a été enregistrée (Figure 116). A ce moment de la réaction de vieillissement, le radical organique est passé par un radical carboné et la lacune d'oxygène du ZnO est présente comme observé durant l'étude par in situ en onde continue. Dans cette image nous ne pouvons discriminer les deux espèces paramagnétiques. Au sein de cette image, nous observons une répartition hétérogène des espèces paramagnétiques dans la totalité du matériau (vert et bleu) à l'exception d'une forte concentration dans la zone basse de l'échantillon (rouge).

L'échantillon toujours à 150°C subit une seconde stabilisation de 10 heures. La dernière image est enregistrée à la suite (Figure 116). Dans cette image, nous observons les deux espèces paramagnétiques présentes à ce stade de la réaction : la lacune d'oxygène dans le ZnO et le radical carboné. Nous remarquons une distribution très hétérogène avec des spots de forte densité. La localisation des espèces radicalaires est totalement différente par rapport à l'imagerie des radicaux soufrés (Figure 116). Cette étude montre qu'il y a une réorganisation de la matrice pour passer d'un radical soufré à un radical carboné.

### 1.2.3. Etude de l'environnement des espèces paramagnétiques

Une étude par RPE pulsée est entreprise afin de déterminer l'environnement nucléaire des espèces paramagnétiques avant et après la réaction de vieillissement

L'étude a été effectuée sur le même échantillon analysé par imagerie RPE. Une analyse est effectuée par l'utilisation de la séquence echo field sweep sur les échantillons de IR cru et de IR vieilli (Figure 117).

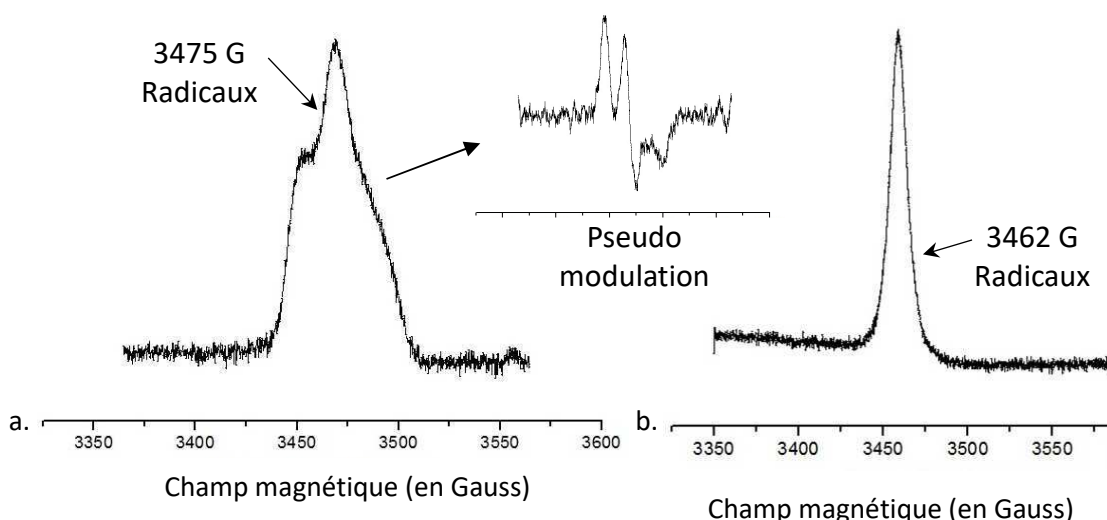


Figure 117 : Spectre de l'écho field sweep du IR cru (a) et du IR vieilli (b).

Avec la figure 117 a) nous observons un signal différent des radicaux carbonés. En effectuant une pseudo-modulation du signal nous observons le signal caractéristique des radicaux soufrés. Dans la partie b de la figure 117 nous observons les radicaux carbonés à la valeur de champ de 3462 Gauss. Des analyses HYSCORE sont mises en place et un seul écart ( $\tau$ ) sera représenté (Figure 118), le second étant effectué pour palier au phénomène de blindspot.

Dans les figures 118, nous observons un seul élément, l'hydrogène à la fréquence de Larmor de  $\nu_{1H} = 14,7$  MHz. D'après ce spectre HYSCORE, le radical soufré présent à l'état cru à un environnement composé d'hydrogène. A la fin du vieillissement le radical présent est un radical carboné et l'environnement est composé d'hydrogène. Nous observons peu de changement d'environnement alors qu'une réorganisation de la matrice est effectuée durant cette réaction.



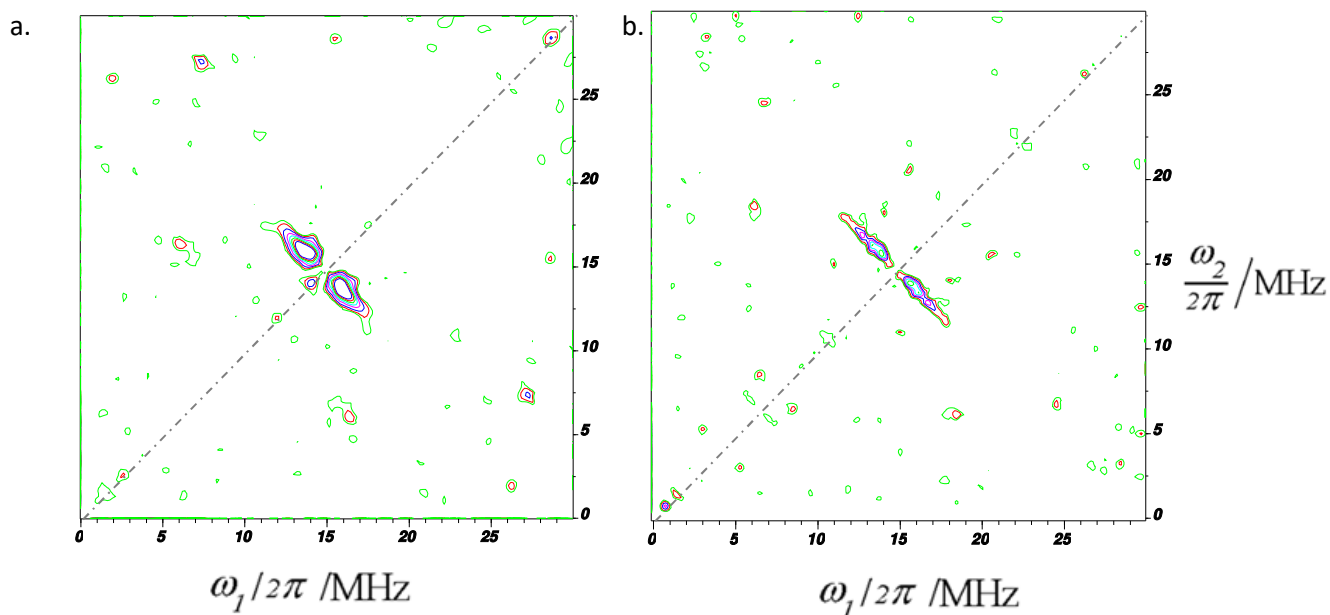


Figure 118 : Spectres HYSORE des radicaux pour le mélange de IR cru (a) et après vieillissement (b) à  $\tau = 200$  ns.

## 2. Etude ex-situ du vieillissement accéléré

Afin de prédire le comportement et d'estimer la durabilité d'un matériau, il est possible de simuler et d'accélérer le vieillissement en laboratoire. Les vieillissements ont été réalisés dans des chambres de vieillissement. Elles permettent de contrôler la température et l'humidité au cours de l'étude. Ce vieillissement artificiel permet de reproduire en un temps réduit les processus de dégradations qui en résultent. Les différents mélanges à base de caoutchouc naturel (NR) et de polyisoprène de synthèse (IR) sont étudiés à différents temps de vieillissement. Les mélanges vulcanisés sont insérés en étuve puis un prélèvement est effectué au temps souhaité. Ce prélèvement est alors trempé et analysé par RPE quelques jours après. Les mélanges étant hétérogènes trois prélèvements différents ont été analysés pour chaque échantillon, un spectre représentatif en est déduit.

Des observations visuelles et texturales ont pu être mises en évidence. Les échantillons vieillis ont une couleur plus foncée et sont plus rigides que les autres.

## 2.1. Vieillissement accéléré à 70°C

Les spectres ont été enregistrés à température ambiante. Ils sont présentés en figure 119 et correspondent aux spectres RPE d'échantillons prélevés à des temps variables au cours du vieillissement accéléré à 70 °C effectué par voie ex-situ.

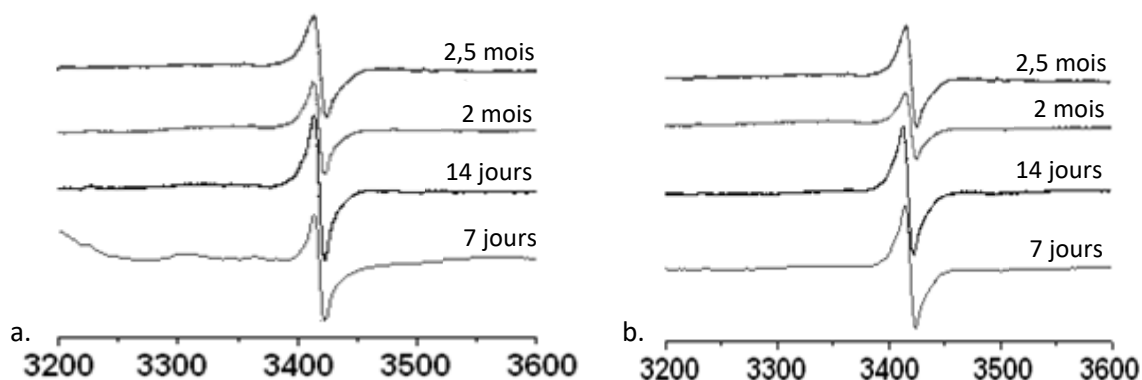


Figure 119 : Spectres RPE des mélanges NR (a) et IR (b) normalisés pour 1g, à différents temps du vieillissement accéléré à 70°C.

Nous observons les signaux des radicaux carbonés avec  $g = 2,0030$  et une largeur de raie d'environ 10 G. La légère évolution de la largeur de raie peut être due à un changement d'environnement autour de l'électron célibataire. Ce phénomène peut être dû à des changements entre différents radicaux carbonés. L'évolution de la quantité des radicaux carbonés est identique entre les mélanges à base de caoutchouc naturel et ceux à base de polyisoprène de synthèse. Ces résultats peuvent correspondre, comme vu précédemment durant le vieillissement in situ, à une sur-réticulation, une destruction des ponts soufrés et/ou à une scission des chaînes de monomères du matériau. Ces réactions peuvent être simultanées ou évoluer seules, mais l'analyse RPE ne peut différencier les radicaux carbonés issus de ces réactions. Leur évolution au cours des différents temps de vieillissement est quantifiée et détaillée dans le tableau 24.

La quantité des radicaux carbonés provenant des échantillons vieillis est importante. Cette quantité ne peut venir seule de la réaction de sur-réticulation. Au vu de l'énergie de liaison, les chaînes carbonées sont plus difficiles à rompre que les ponts soufrés [12]. Mais la proportion de soufre est faible (2% de la gomme) dans les échantillons. Une hypothèse peut

être faite : les espèces observables par RPE proviendraient majoritairement des ruptures des chaînes carbonées.

		<b>7 jours</b>	<b>14 jours</b>	<b>2 mois</b>	<b>2,5 mois</b>
<b>NR</b>	Quantification (nmol.g <sup>-1</sup> )	326,43	345,15	204,16	259,74
	Largeur de raie (G)	8,6	9,6	9,6	10,0
<b>IR</b>	Quantification (nmol.g <sup>-1</sup> )	383,76	401,31	265,59	308,12
	Largeur de raie (G)	10,0	9,6	9,5	10,0

**Tableau 24 : Quantification et largeur de raie des radicaux carbonés pour les différents temps de vieillissement des mélanges NR et IR.**

Nous observons une forte quantité jusqu'à 14 jours concordant avec de forte scission de liaison de ponts et de chaînes. Une baisse d'environ 60% pour le NR et 66% pour l'IR se produit pour 2 mois. Cette baisse peut correspondre à des mécanismes de recombinaison : les radicaux réagissent entre eux pour reformer une liaison. Une seconde augmentation apparaît pour 2,5 mois. Elle peut être due à la rupture de la liaison formée par la recombinaison. L'évolution des radicaux carbonés alterne les augmentations et les diminutions. Le vieillissement est peut-être cyclique échangeant des phases de formations de radicaux avec des phases de recombinaison.

## 2.2. Vieillissement accéléré à 100°C

Les spectres de la figure 120 correspondent aux spectres RPE d'échantillons prélevés à des temps variables au cours du vieillissement accéléré à 100°C effectué par voie ex-situ et enregistrés à température ambiante.

Nous observons, dans ces spectres, les mêmes signaux des radicaux carbonés avec  $g = 2,0033$  et une largeur de raie d'environ 9 G. L'évolution des radicaux carbonés est identique entre les deux mélanges et le changement léger de largeur de raie (Tableau 25) peut être dû à un changement d'environnement.

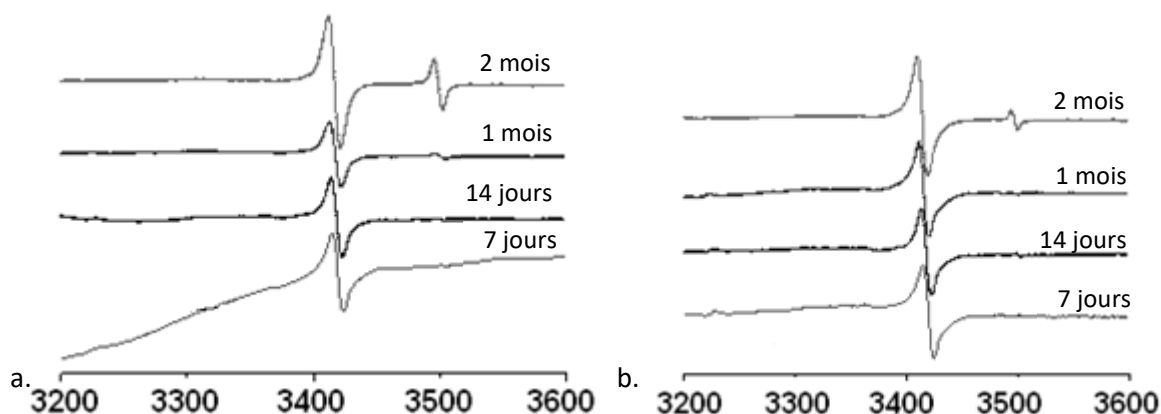


Figure 120 : Spectres RPE des mélanges NR (a) et IR (b) normalisés pour 1g, à différents temps du vieillissement accéléré à 100°C.

Ces radicaux carbonés peuvent coïncider avec des radicaux issus d'une sur-réticulation, d'une destruction des ponts soufrés et/ou d'une scission des chaînes de monomères du matériau. La quantification au cours des différents temps de vieillissement est détaillée dans le tableau 25.

		7 jours	14 jours	1 mois	2 mois
NR	Quantification (nmol.g <sup>-1</sup> )	261,49	198,90	201,24	371,47
	Largeur de raie (G)	8,9	9,4	9,9	10,7
IR	Quantification (nmol.g <sup>-1</sup> )	189,54	159,70	225,22	322,92
	Largeur de raie (G)	9,4	9,4	8,5	10,4

Tableau 25 : Quantification et largeur de raie des radicaux carbonés pour les différents temps de vieillissement des mélanges NR et IR.

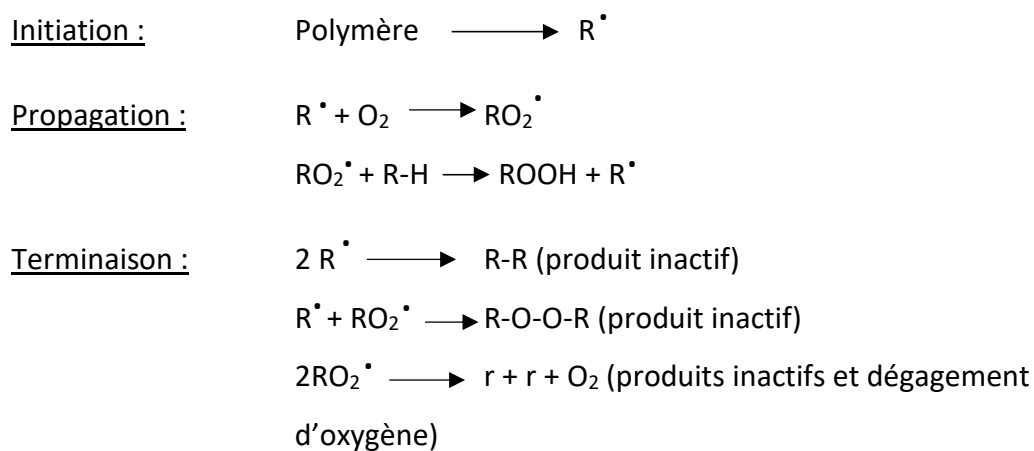
La quantité diminue entre 7 et 14 jours puis augmente pour 1 et 2 mois. La diminution peut correspondre à une recombinaison afin de former des liaisons. L'augmentation observée après la diminution peut être due à la rupture de la liaison formée par la recombinaison. Avec ce vieillissement accéléré, l'hypothèse sur un effet de cycle peut aussi être émise. Dans ce vieillissement, la recombinaison des radicaux de produire vers 14 jours.

Pour le vieillissement à 100°C les radicaux obtenus au bout de 14 jours se trouvent dans une phase de baisse alors que pour le vieillissement à 70°C ils sont dans une phase de hausse. Avec ce résultat, une hypothèse peut être émise : plus la température est élevée, plus

le temps des cycles est court. De plus une autre évolution des radicaux durant le vieillissement est en accord avec cette hypothèse. Ceux obtenus au bout de 2 mois du vieillissement à 100°C se trouvent dans une phase d'augmentation alors que pour le vieillissement à 70°C ils sont dans une phase de diminution.

Contrairement au vieillissement accéléré à 70°C, nous observons au bout d'un mois pour le caoutchouc naturel et de deux mois pour le polyisoprène de synthèse un signal RPE à  $g = 1,955$  caractéristique de la lacune d'oxygène. Ce résultat est surprenant car habituellement cette lacune ne persiste pas dans le temps et n'est pas observable en analyse ex-situ à température ambiante. Ce résultat peut appuyer l'hypothèse, vu au chapitre précédent (Chapitre 4 - 2.1. p138), sur le changement de cristallographie. En effet le temps et la température du vieillissement ont pu induire une diminution plus importante du volume de la maille se stabilisant sur une maille cubique faces centrées. Le ZnO serait alors visible car l'oxygène mettrait plus de temps pour réintégrer la maille afin de revenir sur un type wurtzite (absence de signal RPE) présente habituellement à température ambiante.

Une autre hypothèse expliquant la présence de la lacune à température ambiante peut être envisagée. Si nous combinons les résultats de l'étude de C. Drouilly [92] avec les nôtres nous pouvons déduire qu'une perte d'oxygène, créant des lacunes dans l'oxyde de zinc est effective quand le signal RPE augmente. Cet oxygène peut possiblement intervenir dans les mécanismes de vieillissement. Le schéma proposé par J.L. Bolland illustre les différentes réactions de dégradation [112] :



### 3. Conclusion

Durant les différents vieillissements accélérés nous observons des espèces paramagnétiques déjà observées pendant la vulcanisation : les radicaux carbonés et la lacune d'oxygène dans le ZnO. L'analyse in situ du vieillissement accéléré à 150°C confirme la présence de la lacune à haute température. Cette lacune est persistante et reste observable à température ambiante au bout de 2 mois du vieillissement accéléré ex-situ à 100°C. Les radicaux carbonés observés peuvent venir d'une sur-réticulation, d'une scission de chaîne et/ou d'une rupture de pont soufré.

Après avoir suivi l'évolution, la nature et la quantification des espèces, une étude par imagerie RPE a permis de les localiser au sein de l'échantillon. Le mélange à base de gomme naturelle, nous laisse supposer une migration des espèces paramagnétiques. Alors que le mélange de polyisoprène montre une réorganisation de l'échantillon.

Pour le mélange NR, la RPE pulsée confirme une présence d'azote près des radicaux carbonés après le vieillissement in situ. L'azote visible après vieillissement in situ (avec un couplage fort) proviendrait probablement de la partie non caoutchoutique (protéines) qui est la seule différence entre les mélanges IR et NR. Le fait de voir cet azote en fin de réaction permet d'appuyer l'hypothèse de la migration des radicaux vers les protéines présentent dans le mélange NR.

# Conclusion et perspectives

L'un des challenges industriels est de prévoir le vieillissement des pièces en caoutchouc afin de pouvoir le ralentir. La connaissance des mécanismes de vieillissement et de vulcanisation permettrait une amélioration de la qualité, de la spécificité et de la durée de vie des caoutchoucs. Afin de répondre aux problématiques de vieillissement, une étude caractérisant le matériau à l'état initial (vulcanisé) était primordiale. La vulcanisation au soufre est très largement utilisée dans l'industrie, alors que les mécanismes réactionnels et la structure des matériaux formés sont encore très controversés. Les voies réactionnelles possibles sont encore en discussion concernant leur mode de fonctionnement : ioniques, radicalaires ou encore mixtes (ioniques/radicalaires) [17-22].

Actuellement, aucune technique d'analyse ne peut apporter les réponses désirées sur les mécanismes. Cela est dû à la complexité du matériau qui entraîne des effets de synergie. Dans ces travaux de thèse une approche multi-techniques a été mise en place. Cette approche combine des analyses classiques et d'autres innovantes pour obtenir une vision différente. Il a fallu effectuer un travail important pour caractériser le matériau pendant la vulcanisation avec les techniques envisagées pour l'étude du vieillissement. Les travaux détaillés dans ce manuscrit de thèse sont consacrés à l'évaluation de l'intérêt de ces techniques, permettant à la fois la caractérisation du vieillissement et de la vulcanisation. Les différentes approches menées au cours de ce travail ainsi que la combinaison des techniques de caractérisation utilisées, nous ont permis d'apporter un certain nombre d'éléments de réponse.

Au cours du chapitre 3, chaque additif a été analysé permettant de constituer une base de données pour la caractérisation de la réaction de vulcanisation. La mise en place de cette base de données et la caractérisation des mélanges à différentes étapes de formation (brut, cru et vulcanisé) a permis d'évaluer l'apport des différentes techniques.

Les réponses fournies par les spectroscopies Raman et infrarouge ne permettent pas de caractériser les ponts soufrés comme nous le souhaitons. En Raman, une étude préliminaire par DFT nous a permis de mettre en évidence un léger déplacement du nombre d'onde de la vibration C=C du polymère après vulcanisation. Les ponts soufrés pourraient être détectés qualitativement via ce déplacement. Pour confirmer cette hypothèse, une étude expérimentale plus approfondie et une optimisation de la structure de la molécule modèle pourraient être mise en place dans un futur travail. L'analyse infrarouge a permis de détecter



de légères différences sur les chaînes du polyisoprène durant la vulcanisation. Ces analyses ne permettent pas de voir les élongations relatives aux liaisons soufrées mais seulement des changements dans la structure du polyisoprène et du caoutchouc naturel.

L'analyse par DART MS est une technique récente et novatrice permettant de suivre les additifs organiques. Elle nous a permis de caractériser certains additifs. Nous avons pu mettre en exergue des différences entre certains ions pour les matériaux crus et vulcanisés. En revanche le massif à 166 Da en ionisation négative, pouvant correspondre au MBT, reste stable et inchangé durant la vulcanisation. Plusieurs hypothèses peuvent être émises. La première est que la réaction entre le MBT et le zinc est rapide produisant les complexes activateurs avant l'analyse. Dans ce cas, le MBT observé peut être dû à une réaction incomplète ou à un excès du composé par rapport au zinc. La seconde hypothèse est que le MBT n'est pas usité au cours de la réaction de vulcanisation ce qui est en désaccord avec la littérature [16]. Aujourd'hui, le travail effectué pour cette technique innovante est loin d'être abouti. Nous n'avons pas pu tirer la totalité des informations récoltées sur les analyses durant la réaction de vulcanisation. Mais les premiers résultats obtenus montrent que cette approche mérite d'être approfondie dans les plus brefs délais, par une étude de fragmentation permettant la quantification et l'identification des ions observés.

L'étude par ICP AES et MS a prouvé que certains additifs, comme l'oxyde de zinc ou les noirs de carbone apportaient une teneur importante en contaminants métalliques. Néanmoins une limitation d'analyse a été observée. Elle est due à la calcination effectuée en prétraitement qui peut détruire certains matériaux. Une digestion par micro-onde est envisageable pour palier à ce problème. Mais elle n'a pu être effectuée car nous n'avions pas le matériel au laboratoire. L'analyse par ICP est concluante et permet avec l'association de la RPE de caractériser le cuivre.

Le cœur de la thèse a été l'étude menée par RPE afin d'apporter des éléments de réponse sur les mécanismes proposés dans la littérature et notamment sur un mécanisme radicalaire de la vulcanisation au soufre. Les analyses par RPE montrent la présence d'espèces paramagnétiques différentes entre les additifs seuls et les mélanges.

Durant le chapitre 4 la vulcanisation est étudiée avec des analyses ex-situ et une reproduction de la réaction de vulcanisation en laboratoire (in situ). En étude ex-situ nous

observons dans les mélanges crus et vulcanisés du cuivre et des radicaux organiques. Nous observons que les radicaux évoluent au cours de la réaction de vulcanisation. Pour le polyisoprène de synthèse nous observons le passage entre un radical soufré et un radical carboné au début de la vulcanisation. Une évolution analogue entre les radicaux carbonés et le cuivre (II) est mise en évidence avec ces analyses. L'ICP nous a permis d'enrichir et de compléter l'étude par RPE au niveau de l'observation du cuivre pouvant agir dans la vulcanisation.

Les analyses in situ se sont portées sur les radicaux carbonés et non sur le cuivre. D'autres analyses sur une fenêtre d'analyse plus grande pourraient être envisageables afin de confirmer l'évolution analogue, observée en analyse ex-situ, entre les radicaux carbonés et le cuivre (II).

L'étude de la vulcanisation in situ permet de confirmer les résultats obtenus sur les radicaux organiques (soufrés et carbonés). Le polyisoprène de synthèse a un temps de réaction plus long (observé à l'aide de la courbe rhéométrique) ; ce qui est cohérent avec le changement de radical organique entre l'état cru et vulcanisé. L'analyse in situ montre la fin du changement de radical entre quatre et sept minutes. Ces différents résultats sont en accord avec les mécanismes radicalaires proposés dans la littérature. Le radical soufré observé, proviendrait de la scission homolytique du soufre cyclique. Ce radical soufré évoluerait vers un radical carboné plus stable. Nous ne pouvons discriminer la formule chimique du radical carboné par les analyses RPE ce qui rend cohérent les deux radicaux carbonés issus de la littérature [12].

De plus l'analyse in situ a permis d'identifier pour les deux mélanges de caoutchouc une espèce paramagnétique absente durant l'analyse ex-situ : la lacune d'oxygène dans le ZnO ( $g = 1,955$ ). Il semblerait qu'à température ambiante les lacunes d'oxygène soient comblées et qu'à 150°C nous ayons une perte d'oxygène dans le réseau du ZnO, entraînant des lacunes dans l'oxyde de zinc. Une hypothèse sur un changement de cristallographie pourrait expliquer cette évolution. Le caractère de catalyseur du ZnO a été appuyé par les analyses effectuées en in-situ. Néanmoins ce mécanisme de catalyse par le ZnO est décrit de façon succincte dans la littérature [16].

Le chapitre 5 a porté sur une étude prospective de la compréhension du vieillissement. L'étude par RPE étant la plus aboutie, cette étude préliminaire du vieillissement a été menée avec cette technique d'analyse. Dans la littérature, le vieillissement thermique des matériaux polymères est expliqué par des processus radicalaires [112]. Avec son caractère non invasif et la caractérisation des espèces paramagnétiques, la spectroscopie RPE montre clairement son intérêt dans l'étude du vieillissement.

Durant les différents vieillissements accélérés nous observons les mêmes espèces paramagnétiques observées pendant la vulcanisation : les radicaux carbonés et la lacune d'oxygène dans le ZnO. Les radicaux carbonés observés peuvent venir d'une sur-réticulation, d'une scission de chaîne et/ou d'une rupture de pont soufré. L'analyse in situ du vieillissement accéléré à 150°C confirme la présence de la lacune à haute température. Cette lacune est persistante et reste observable à température ambiante au bout de 2 mois du vieillissement accéléré ex-situ à 100°C.

Après avoir suivi l'évolution, la nature et la quantification des espèces, l'étude par RPE pulsée ne nous a pas apporté de réponse fondamentale sur la nature de l'environnement des radicaux observés durant l'analyse en onde continue. Au contraire, l'étude par imagerie RPE a permis de les localiser au sein de l'échantillon. Le mélange à base de gomme naturelle nous laisse supposer une migration des espèces paramagnétiques. Alors que le mélange de polyisoprène montre une réorganisation de l'échantillon. Plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour l'analyse par imagerie RPE. Tout d'abord, une étude par imagerie spectrale spatiale afin d'observer une co-localisation ou non des différentes espèces paramagnétiques. La seconde est d'effectuer une imagerie en onde pulsée permettant de réduire le temps d'acquisition pour effectuer une analyse durant la vulcanisation.

En perspective, il serait intéressant d'approfondir certaines données comme celles décrites par le DART MS et finaliser l'étude par RPE notamment sur le vieillissement. L'étude par DART MS possède un grand potentiel pour suivre l'évolution des additifs. L'analyse de la vulcanisation et du vieillissement par cette technique pourrait nous renseigner sur le rôle effectif et la dégradation des protecteurs, ou des accélérateurs. Cette connaissance nous permettrait de les contrôler dans les différentes étapes des réactions. Pour le Raman une

étude approfondie sur le déplacement du nombre d'onde de la vibration C=C à l'aide de la DFT est la piste principale à suivre pour pouvoir observer qualitativement les ponts soufrés. Toutes les techniques n'ont pas été étudiées durant ces travaux. Leurs études pourraient apporter de nouveaux éléments de réponse pour les mécanismes réactionnels. A la suite de cela, il serait intéressant de corréler les différents résultats de ces techniques pour la vulcanisation et le vieillissement. Ainsi, nous pourrions valider certaines hypothèses restées en suspens.

# Bibliographie

[1] : <http://www.lecaoutchouc.com/> dernière visite : 27/01/2017.

[2] : « Initiation à la caoutchouterie » - centre de recherche, service formation - Hutchinson écrit par P. FERRE et E. GOMEZ.

[3] : « Stereoregular polymers and stereospecific polymerizations » - écrit par G. Natta et F. Danusso - Pergamon Press 1967 .

[4] : « Organic Accelerators » - écrit par G. Oenslager - Industrial and Engineering Chemistry 25, 232-237, 1933.

[5] : « Résonance Magnétique Nucléaire du soufre-33 : Application à la caractérisation des élastomères vulcanisés » - écrit par T. Poumeyrol - Ph.D Thesis, 2013.

[6] : « De la macromolécule au matériau polymère » - écrit par J-L. Halary et F. Lauprêtre - Editions Belin, 2006.

[7] : « Etude de la dégradation contrôlée de polydiènes : Application au recyclage des déchets pneumatiques » - écrit par F. Sadaka - Ph.D Thesis, 2010.

[8] : « Caoutchouc naturel époxydé et réticulation par les acides dicarboxyliques : chimie, cinétique et propriétés mécaniques » - écrit par M. Pire - Ph.D Thesis, 2011.

[9] : « Vulcanization » - écrit par A. Y. Coran - Encyclopedia of polymer science and engineering, Wiley, New York, 17, 666, 1989.

[10] : « The Main Mechanism and Cross-Linking Structure for Accelerated Sulfur Vulcanization » - écrit par W. Choi - e-Journal of Soft Materials, 2, 47-55, 2006.

[11] : « Recent developments in crosslinking of elastomers » - écrit par A. S. Aprem, K. Joseph et S. Thomas - Rubber Chemistry and Technology, 78, 458-488, 2005.

[12] : « Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations » - écrit par J. P. Mercier et E. Maréchal - Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996.

[13] : « The reaction of Sulphur and Sulphur compounds with olefinic substances. Part XI. The mechanism of interaction of Sulphur with mono-olefins and 1:5-dienes » - écrit par L. Bateman, C. G. Moore et M. Porter - Journal of the Chemical Society, 2866-2879, 1958.

[14] : « Chemistry of Vulcanization » - écrit par L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter et B. Saville - The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances, Wiley New-York, 1963.

[15] : « Propriétés et technologie des élastomères » - IFOCA - Livre synthèse.

[16] : « Traité des matériaux 13. Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations » - écrit par J. P. Mercier et E. Maréchal - Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996.

[17] : « Activators in accelerated sulfur vulcanization » - écrit par G. Heideman, R. N. Datta, J. W. M. Noordermeer et B. Van Baarle - Rubber Chemistry and Technology, 77, 512-541, 2004.

[18] : « Inhomogeneities and chain dynamics in diene rubbers vulcanized with different cure systems » - écrit par J. L. Valentín, P. Posadas, A. Fernández-Torres, M. A. Malmierca, L. González, W. Chassé et K. Saalwächter - Macromolecules, 43, 4210-4222, 2010.

- [19] : « Sulfur vulcanization of hydrocarbon diene elastomers » - écrit par M. M. Coleman, J. R. Shelton et J. L. Koenig - Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 13, 154–166, 1974.
- [20] : « Reduced Activity of Zinc Oxide levels in Sulphur Vulcanization of Rubber compounds: mechanistic aspects of the role of activators and multifunctional additives » - écrit par G. Heideman - University of Twente, Enschede, Ph.D Thesis, 2004.
- [21] : « Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. elucidated by model compound studies » - écrit par G. Heideman, R. N. Datta, J. W. M. Noordermeer et B. Van Baarle - Journal of Applied Polymer Science, Vol. 95, 1388–1404, 2005.
- [22] : « Solid-state carbon-13 NMR Studies of vulcanized elastomers. V. Observation of new structures in sulfur-vulcanized natural rubber » - écrit par M. Andreis, J. Liu et J. L. Koenig - Journal of polymer Science Part B : Polymer Physics, Vol. 27, 1389-1404, 1989.
- [23] : « Méthodes de caractérisation mécanique des matériaux » - écrit par M. Blétry - 2006.
- [24] : « Swelling in Crosslinked Natural Rubber : Experimental Evidence of the Crosslink Density Dependence of  $\chi$  » - écrit par G. B. McKenna, K. M. Flynn et Y. Chen - Polymer 31, 1937–1945, 1990.
- [25] : « Uncertainties in the Determination of Cross-LinkDensity by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber » - écrit par J. L. Valentín, J. Carretero-Gonzalez, I. Mora-Barrantes, W. Chasse et K. Saalwachter - Macromolecules 41, 4717–4729, 2008.
- [26] : « Principles of Polymer Chemistry » - écrit par P. J. Flory - Cornell University Press, 1953.
- [27] : « Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria » - écrit par J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler et E. G. de Azevedo - Third edition, Prentice Hall PTR, 1999.
- [28] : « Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I : Rubberlike Elasticity » - écrit par P.J. Flory et J. Rehner - The Journal of Chemical Physics 11, 512-520, 1943.
- [29] : « Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II : Swelling » - écrit par P.J. Flory et J. Rehner - The Journal of Chemical Physics 11, 521-526, 1943.
- [30] : « Theory of the Elastic Properties of Rubber» - écrit par H. M. James et E. Guth - The Journal of Chemical Physics 11, 455-481, 1943.
- [31] : « Theory of the Increase in Rigidity of Rubber during Cure » - écrit par H. M. James et E. Guth - The Journal of Chemical Physics 15, 669-683, 1947.
- [32] : « Relationships between stress, strain, and molecular constitution of polymer networks. Comparison of theory with experiments » - écrit par B. Erman et P. J. Flory - Macromolecules 15, 806-811, 1982.
- [33] : « Theory of elasticity of polymer networks 3 » - écrit par B. Erman et P. J. Flory - Macromolecules 15, 800-806, 1982.
- [34] : « Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber » - écrit par J. L. Valentín, J. Carretero-Gonzalez, I. Mora-Barrantes, W. Chassé et K. Saalwächter - Macromolecules 41, 4717-4729, 2008.
- [35] : « Structural characterization of vulcanizates. Part II. Use of triphenylphosphine to determine the structures of sulfur linkages in unaccelerated natural rubber–sulfur vulcanizate networks » - écrit par C. G. Moore, et B. R. Trego - Journal of Applied Polymer Science 5, 299-302, 1961.
- [36] : « Structural characterization of vulcanizates. Part IV. Use of triphenylphosphine and sodium di-n-butyl phosphite to determine the structures of sulfur linkages in natural rubber, cis-1,4-polyisoprene, and ethylene-propylene rubber vulcanizate networks » - écrit par C. G. Moore, et B. R. Trego - Journal of Applied Polymer Science 8, 1957-1983, 1964.

- [37] : « Probing Rubber Cross-Linking Generation of Industrial Polymer Networks at Nanometer Scale » - écrit par B. Gabrielle, E. Gomez et J. P. Korb - *The Journal of Physical Chemistry*, 2016.
- [38] : « Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials » - écrit par K. Saalwächter - *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 51, 1-35, 2007.
- [39] : « A new secondary accelerator for the sulfur vulcanization of natural rubber latex and its effect on the rheological properties » - écrit par M. Kurien, N. M. Claramma et A. P. Kuriakose - *Journal of applied polymer science*, Vol. 93, 2781-2789, 2004.
- [40] : « Dynamically vulcanized thermoplastic elastomer blends of natural rubber and polypropylene » - écrit par F. Riahi, D. Benachour et A. Douibi - *International journal of polymeric materials and polymeric biomaterials*, Vol. 53, 143-156, 2004.
- [41] : « A study of rheological properties in sulfur-vulcanized CPE/NR blends » - écrit par N. Phewthongin, P. Saeoui et C. Sirisinha - *Polymer testing*, Vol. 24, 227-233, 2005.
- [42] : « Effect of vulcanization system on properties of thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends » - écrit par C. Nakason, P. Wannavilai et A. Kaesaman - *Polymer testing*, Vol. 25, 34-41, 2006.
- [43] : « A New Approach to Improved Properties of Rubber Vulcanizates Containing White Molybdates » - écrit par N.M. Ahmed et S. H. El-Sabbagh - *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 45, 275-283, 2007.
- [44] : « Matériaux caoutchouteux : morphologies, formulations, adhérence, glissance et usure » - écrit par G. Petit et M. Braquins - *Presses polytechniques et universitaires romandes*, 2008.
- [45] : « Some infra-red studies on the vulcanization of rubber » - écrit par N. Sheppard et G. B. B. M. Sutherland - *Transactions of the faraday society*, Vol 41, 1944.
- [46] : « Infrared Analysis of Isomerized, Vulcanized and Oxidized Natural Rubber » - écrit par C. Salomon et A. C. Van der Schee, *Journal of Polymer science*, Vol. 14, 181-192, 1954.
- [47] : « Infrared Study of Some Structural Changes In Natural Rubber During Vulcanization » - écrit par F. J. Linnig et J. E. Stewart - *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 60, 1958.
- [48] : « Applications of Raman spectroscopy to the analysis of natural rubber » - écrit par P. J. Hendra et K. D. O. Jackson - *Spectrochimica Acta*, Vol. 50, 1987-1997, 1994.
- [49] : « Fourier transform infrared and Raman spectral analysis of trans-1,4-polyisoprene » - écrit par V. Arjunan, S. Subramanian et S. Mohan - *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 57, 2547-2554, 2001.
- [50] : « Studies of the Vulcanization of Rubbers. I. Raman Spectra of Vulcanized Rubbers » - écrit par J. L. Koenig, M. M. Coleman, J. R. Shelton et P. H. Starmer, P. H. - *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 44, 71-86, 1971. 1994.
- [51] : « Raman Spectroscopic Studies of the Vulcanization of Rubbers. II. Raman Spectroscopic Studies as a Function of Cure Time » - écrit par J. R. Shelton, J. L. Koenig et M. M. Coleman - *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 44, 904-913, 1971.
- [52] : « Vulcanization Studies of Elastomers Using Solid-State Carbon-13 NMR » - écrit par D. J. Patterson, J. L. Koenig et J. R. Shelton - *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 56, 971-994, 1983.
- [53] : « Solid State Carbon-13 NMR Studies of Vulcanized Elastomers. II, Sulfur Vulcanization of Natural Rubber » - écrit par A. M. Zaper et J. L. Koenig - *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 60, 252-277, 1987.
- [54] : « A Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study of Inter-Proton Pair Order Parameters : A New Approach to Study Order and Dynamics in Phospholipid Membrane Systems » - écrit par J. A. Urbina, B. Moreno, W. Arnold, C. H. Taron, P. Orlean et E. Oldfield - *Biophysical Journal*, Vol. 75, 1372-1383, 1998.

- [55] : « Magic-Angle Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Filled Rubber » - écrit par J. Schaefer, S. H. Chin et S. I. Weissman - *Macromolecules*, 798-801, 1972.
- [56] : « Carbon-13 nuclear magnetic resonance of polymers spinning at the magic angle Rubber » - écrit par J. Schaefer et E. O. Stejskal - *Journal of the American Chemical Society*, 1031-1032, 1976.
- [57] : « Molecular Structure of Elastomers Determined with Carbon-13 NMR » - écrit par C. J. Carman et K.C. Baranwal - *Rubber Chemistry Technology*, Vol. 48, 705-718, 1975.
- [58] : « Characterization of the Structures of Diene Polymers by NMR » - écrit par H. J. Harwood - *Rubber Chemistry Technology*, Vol. 55, 769-808, 1982.
- [59] : « Carbon-13 NMR of polymers » - écrit par V.D. Mochel - *Journal of Macromolecule Science Part C*, Vol. 8, 289-347, 1972.
- [60] : « High Resolution Solid State  $^{13}\text{C}$  NMR Studies of the Crosslink Structure in Accelerated Sulfur Vulcanized Natural Rubber » - écrit par W. Gronski, H. Hasenhiendl, B. Freund et S. Wolff - *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 119-123, 1991.
- [61] : « Determination of crosslink densities of carbon black filled natural rubber sulfur vulcanizates by  $^{13}\text{C}$  NMR MAS spectroscopy and  $^1\text{H}$  NMR transversal relaxation » - écrit par U. Hoffmann, W. Gronski, G. Simon et A. Wutzler - *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 283-293, 1992.
- [62] : « Structure and Density of Crosslinks in Natural Rubber Vulcanizates. A Combined Analysis by NMR Spectroscopy, Mechanical Measurements, and Rubber Elastic Theory » - écrit par W. Gronski, U. Hoffmann, G. Simon, A. Wutzler et E. Straube - *Rubber Chemistry and Technology*, 63-77, 1992.
- [63] : « Structural characterization of sulfur vulcanized deproteinized natural rubber by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy » - écrit par J. T. Sakdapipanich, T. Kowitkeerawut, S. Tuampoemsab et S. Kawahara - *Journal of Applied Polymer Science*, 1875-1880, 2006. 1992.
- [64] : « Crosslinking junctions of vulcanized natural rubber analyzed by solid-state NMR spectroscopy equipped with field-gradient-magic angle spinning probe » - écrit par S. Kawahara, O. Chaikumpollert, S. Sakurai, Y. Yamamoto et K. Akabori - *Polymer*, Vol. 50, 1626-1631, 2009.
- [65] : « Mechanical properties and cross-linking structure of cross-linked natural rubber » - écrit par O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva et S. Kawahara - *Polymer Journal*, Vol. 44, 772-777, 2012.
- [66] : « Isotopic compositions of the elements » - écrit par K. J. R. Rosman et P. D. P. Taylor - *Pure and Applied Chemistry*, 70, 217-235, 1998.
- [67] : « NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts » - écrit R. K. Harris, E.D. Becker, S. M. C. Menezes, R. Goodfellow et P. Granger - *Pure and Applied Chemistry*, 73, 1795-1818, 2001.
- [68] : « ESR - Spin probe method in studying natural rubber : an effect of the prove incorporation temperature » - écrit par M. Didovic, D. Klepac et S. Valic - *Macromolecule Symposia*, 144-147, 2006.
- [69] : « EPR studies of peroxide decomposition, radical formation and reactions relevant to cross-linking and grafting in polyolefins » - écrit par S. Camara, B. C. Gilbert, R. J. Meier, M. van Duin et A. C. Whitwood - *Polymer*, Vol. 47, 4683-4693, 2006. 2006.
- [70] : « EPR/rheometric studies on radical kinetics in melt polyolefin elastomer initiated by dicumyl peroxides » - écrit par J. Liu, W. Yu, C. Zhao et C. Zhou - *Polymer*, Vol. 48, 2882-2891, 2007.
- [71] : « EPR study of persistent free radicals in cross-linked EPDM rubbers » - écrit par M. Zachary, S. Camara, A. C. Whitwood, B. C. Gilbert, M. van Duin, R. J. Meier et V. Chechik - *European Polymer Journal*, Vol. 44, 2099-2107, 2008.



- [72] : « Electron spin resonance study on chemical crosslinking reaction mechanisms of poly -ethylene using a chemical agent. V. Comparison with polypropylene and ethylene-propylene copolymer » - écrit par T. Yamazaki et T. Seguchi - Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 38, 3383-3389, 2000. 2006.
- [73] : « The mechanisms of the sulphur-only and catalytic vulcanization of polybutadiene: An EPR and DFT study » - écrit par D. Dondi, A. Buttafava, A. Zeffiro, C. Palamini, A. Lostritto, L. Giannini et A. Faucitano - European Polymer Journal, Vol. 62, 222-235, 2015.
- [74] : « ESR investigation of NR and IR rubber vulcanized with different cross-linking agents » - écrit par P. Posadas, M. A. Malmierca, A. González-Jiménez, L. Ibarra, A. Rodríguez, J. L. Valentin, T. Nagaoka, H. Yajima, S. Toki, J. Che, L. Rong et B. S. Hsiao - eXPRESS Polymer Letters Vol.10, 2-14, 2016.
- [75] : « La résonance paramagnétique électronique : Fondements » - écrit par P. Bertrand - Collection Grenoble Sciences, 2010.
- [76] : « Utilisation du spin électronique pour sonder la matière organique primitive contemporaine de l'apparition des planètes et de la vie : apport de la RPE impulsienne » - écrit par O. Delpoux - Ph.D Thesis, 2010.
- [77] : « An introduction to electron paramagnetic resonance » - écrit par M. Bersohn - W. A. Benjamin, inc., 1966.
- [78] : « Apports de la chimométrie à la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique : nouvelles perspectives de traitement de données spectrales à dimensions spatiales (imagerie) et / ou temporelles » - écrit par M. Abou Fadel - Ph.D Thesis, 2015.
- [79] : « Image formation by induced local interactions » - écrit par P.C. Lauterbur - examples employing nuclear magnetic-resonance, Nature 242, 190-191, 1973.
- [80] : « Imaging of paramagnetic centers in diamond » - écrit par M. J. R. Hoch, A. R. Day - Solid State Communications 30, 211-213, 1979.
- [81] : <https://www.pressreader.com/france/mesures/20170320/281913067930855> - dernière visite 28/06/2017.
- [82] : « Préparation d'échantillons de l'environnement pour analyse minérale » - écrit par M. Hoenig et P. Thomas - Techniques de l'ingénieur, 4150, 2002.
- [83] : « Sample Preparation for Trace Element Analysis » - écrit par Z. Mester et R. Sturgeon - Elsevier, Amsterdam, Vol. 41, 683-719, 2003.
- [84] : « Contribution au profilage des acides organiques urinaires, chez l'enfant » - écrit par N. Perez Vasquez - Ph.D Thesis, 2015.
- [85] : « Spectroscopie Raman » - Techniques spectroscopiques, école des mines Saint-Etienne
- [86] : « Etude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate de lithium (PPLN) - écrit par R. Hammoum - Ph.D Thesis, 2008.
- [87] : « Complémentarités de la spectroscopie Infrarouge et Raman » - écrit par M. Jourdain – Metrohm France
- [88] : « Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en œuvre » - écrit par L. Servant, G. Le Bourdon, T. Buffeteau – Photoniques, Vol. 53, 68-73, 2011.
- [89] : « A variety of oxidation products of antioxidants based on N,N<sup>0</sup>-substitued p-phenylenediamines » - écrit par P. Rapta, A. Vargova, J. Polovkova, A. Gatial, L. Omelka, P. Majzlik, M. Breza – Polymer degradation and stability, Vol. 94, 1457-1466, 2009.

- [90] : « ESR Study of Irradiated Ethylene-Propylene Rubber » - écrit par S. Baccaro, U. Buontempo, B. Caccia, S. Onori et M. Pantaloni - ESR dosimetry and applications, Vol. 44, 331-335, 1993.
- [91] : « La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique - Applications » - écrit par P. Bertrand - Collections Grenoble Sciences, 2014.
- [92] : « ZnO Oxygen Vacancies Formation and Filling Followed by in Situ Photoluminescence and in Situ EPR » - écrit par C. Drouilly, J.-M. Krafft, F. Averseng, S. Casale, D. Bazer-Bachi, C. Chizallet, V. Lecocq, H. Vezin, H. Lauron-Pernot, et G. Costentin - The Journal of Physical Chemistry.
- [93] : « Enhancement of green luminescence of ZnO powders by annealing with carbon black » - écrit par Y. Hu et H.-J. Chen - Materials Research Bulletin, Vol. 43, 2153-2159, 2008.
- [94] : « EPR characterisation of carbon black in loose and tight contact with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> catalysts » - écrit par E. Saab, E. Abi-Aad, M.N. Bokova, E.A. Zhilinskaya et A. Aboukaïs - Carbon 45, 561-567, 2007.
- [95] : « Carbon blacks as EPR sensors for localized measurements of tissue oxygenation » - écrit par M. Lan, N. Beghein, N. Charlier et B. Gallez - Magnetic resonance in medicine, Vol. 51, 1272-1278, 2004.
- [96] : « Electron paramagnetic resonance studies of an active carbon: the influence of preparation procedure on the oxygen response of the linewidth » - écrit par S.J. Boyer et R.B. Clarkson - Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 82, 217-224, 1994.
- [97] : Spectral Database for organic compounds SDBS : [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi) - dernière visite le 17/10/2017.
- [98] : « Association cuivre-radical phénolique : chimie en solution et modèles bio-inspirés de la galactose oxydase » - écrit par F. Michel - Ph.D Thesis, 2005.
- [99] : « Les oligo-éléments - Support de Cours » - Université Médicale Virtuelle Francophone - Collège des Enseignants de Nutrition, 2011.
- [100] : « Studying Metal Ion-Protein Interactions: Electronic Absorption, Circular Dichroism, and Electron Paramagnetic Resonance » - écrit par L. Quintanar et L. Rivillas-Acevedo - Protein-Ligand interactions pp 267-297
- [101] : « Identification of the EPR signal of S<sub>2</sub><sup>-</sup> in green ultramarine pigments » - écrit par K. Raulin, N. Gobeltz, H. Vezin, N. Touati, B. Ledé et A. Moissette - Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 9253-9259, 2011.
- [102] : « Lithium/Sulfur cell discharge mechanism: an original approach for intermediate species identification » - écrit par C. Barchasz, F. Molton, C. Duboc, J-C. Leprêtre, S. Patoux et F. Alloin - Analytical chemistry 84, 3973-3980, 2012.
- [103] : « Analysis of multiple mycotoxins in cereals under ambient conditions using direct analysis in real time (DART) ionization coupled to high resolution mass spectrometry » - écrit par L. Vaclavik, M. Zachariasova, V. Hrbek et J. Hajslova - Talanta 82, 1950-1957, 2010.
- [104] : « Raman Spectra of Orthorhombic Sulfur at 40 K » - écrit par P. D. Harvey et I. S. Butler - Journal of raman spectroscopy, Vol. 17, 329-334, 1986.
- [105] : « FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives » - écrit par S. Gunasekaran, R.K. Natarajan, A. Kala - Spectrochimica Acta Part A 68, 323-330, 2007.

[106] : « Preliminary examination of trace elements in tyres, brake pads and road bitumen in New Zealand » - écrit par P. Kennedy et J. Gadd - Report for the Ministry of transport of New Zealand, 2000.

[107] : « The leaching of inorganic species from activated carbons produced from waste tyre rubber » - écrit par G. San Miguel, G. D. Fowler et C. J. Sollars – Water Res, Vol.36, 1939-1946, 2002.

[108] : « Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO » - écrit par D. Tainoff - Ph.D Thesis, 2012.

[109] : [http://uel.unisciel.fr/chimie/cinet/cinet\\_ch04/co/apprendre\\_ch4\\_05.html](http://uel.unisciel.fr/chimie/cinet/cinet_ch04/co/apprendre_ch4_05.html) - Dernière visite 12/03/2018.

[110] « The chemical effects of photo-oxidation on isoprene rubber » - écrit par M.A. Rodrigues, M.-A. De Paoli, Europ. Polym. J., 21, 15-23 (1985).

[111] « Photo-oxidation of polyisoprene » - écrit par C. Adam, J. Lacoste, J. Lemaire, Polym. Deg. Stab., 32, 51-69 (1991).

[112] « Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxydation in unconjugated olefins » - écrit par J.L. Bolland et G. Gee. - Transactions of the Faraday Society, 42 : 236–243, (1946).



**Annexe 1 :**  
**Etude de la réaction**  
**de vulcanisation par**  
**DART MS**

# 1. Etude ex situ de la vulcanisation

Pour cette étude seules les variations des rapports de masse sur charge sont étudiées. Aucun ion ne sera attribué à une formule car durant cette étude préliminaire la fragmentation des ions n'a pu être effectuée.

## 1.1. Ionisation positive

Une analyse en ionisation positive pour le mélange IR est effectuée à différents temps de vulcanisation (Figure I). L'analyse sur le caoutchouc naturel n'a pu être effectuée par manque de temps.

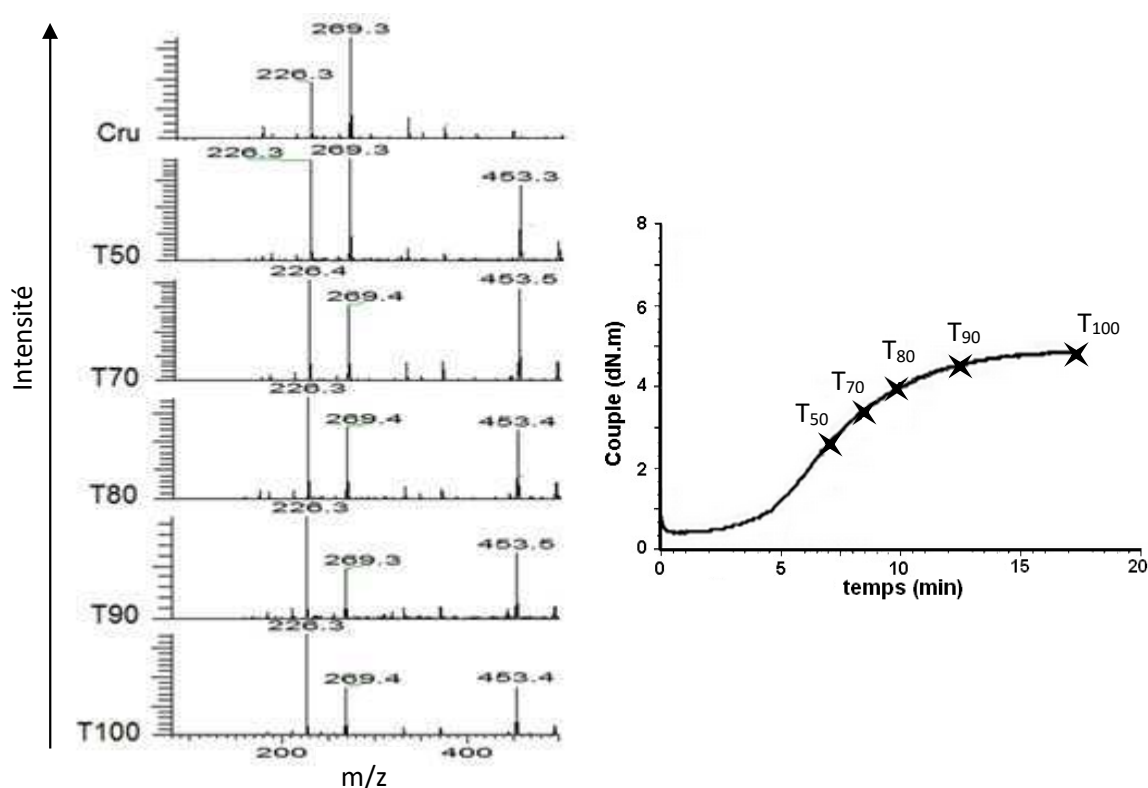


Figure I : Spectre de masse de l'analyse DART MS en ionisation positive (à gauche) et courbe rhéométrique (à droite) du mélange IR.

Dans la figure I nous observons, en ionisation positive, une augmentation de l'ion à 226 Da et une diminution de l'ion 269 Da. L'ion à 269 Da est l'ion de base à partir du mélange cru, puis les ions ont une intensité similaire vers T<sub>50</sub> et l'ion à 226 Da devient majoritaire à partir de T<sub>70</sub>. Ces deux ions agissent probablement en synergie. Enfin un ion à 453 Da apparaît pour le T<sub>50</sub>.

Il faut noter que la quantification est approximative, en effet une légère variation de la hauteur de l'échantillon peut modifier le transfert des ions entre l'échantillon et l'analyseur. Une quantification relative a été effectuée. Pour limiter le phénomène de la variation d'intensité, la quantification a été effectuée en imposant une valeur de 100 pour l'intensité la plus haute de chaque mélange. Une évolution des ions 226, 269 et 453 Da est représentée en figure II.

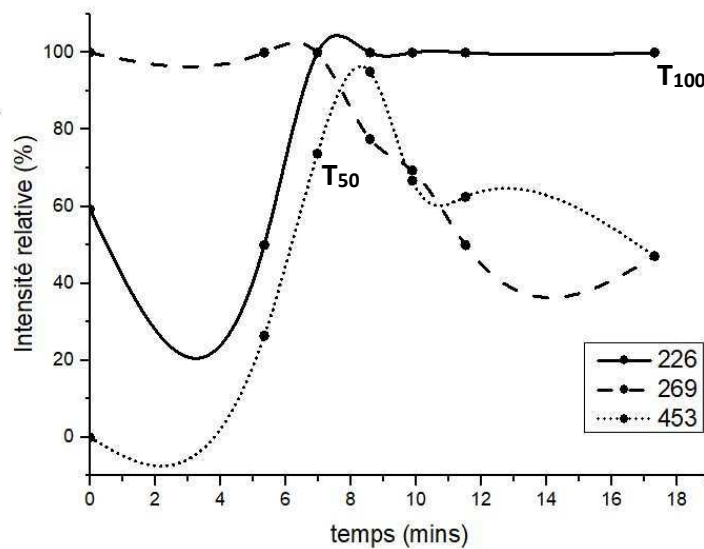


Figure II : Evolution des différents ions analysés par DART en ionisation positive du mélange IR.

Cette évolution confirme l'observation faite sur la figure a, les ions à 226 et 269 Da évoluent à l'inverse entraînant un changement de l'ion de base. Pour l'ion à 453 Da nous pouvons observer une augmentation très importante donnant un maximum pour le T<sub>70</sub>. Nous observons à nouveau que le moment à T<sub>70</sub> marque un évènement important. L'ion à 453 Da est supposé être un dérivé du caoutchouc au vu de son rapport masse sur charge. Pour les massifs à 226 et 269 Da une étude sur l'évolution des profils isotopiques de ces derniers est effectuée et présentée dans la figure III.

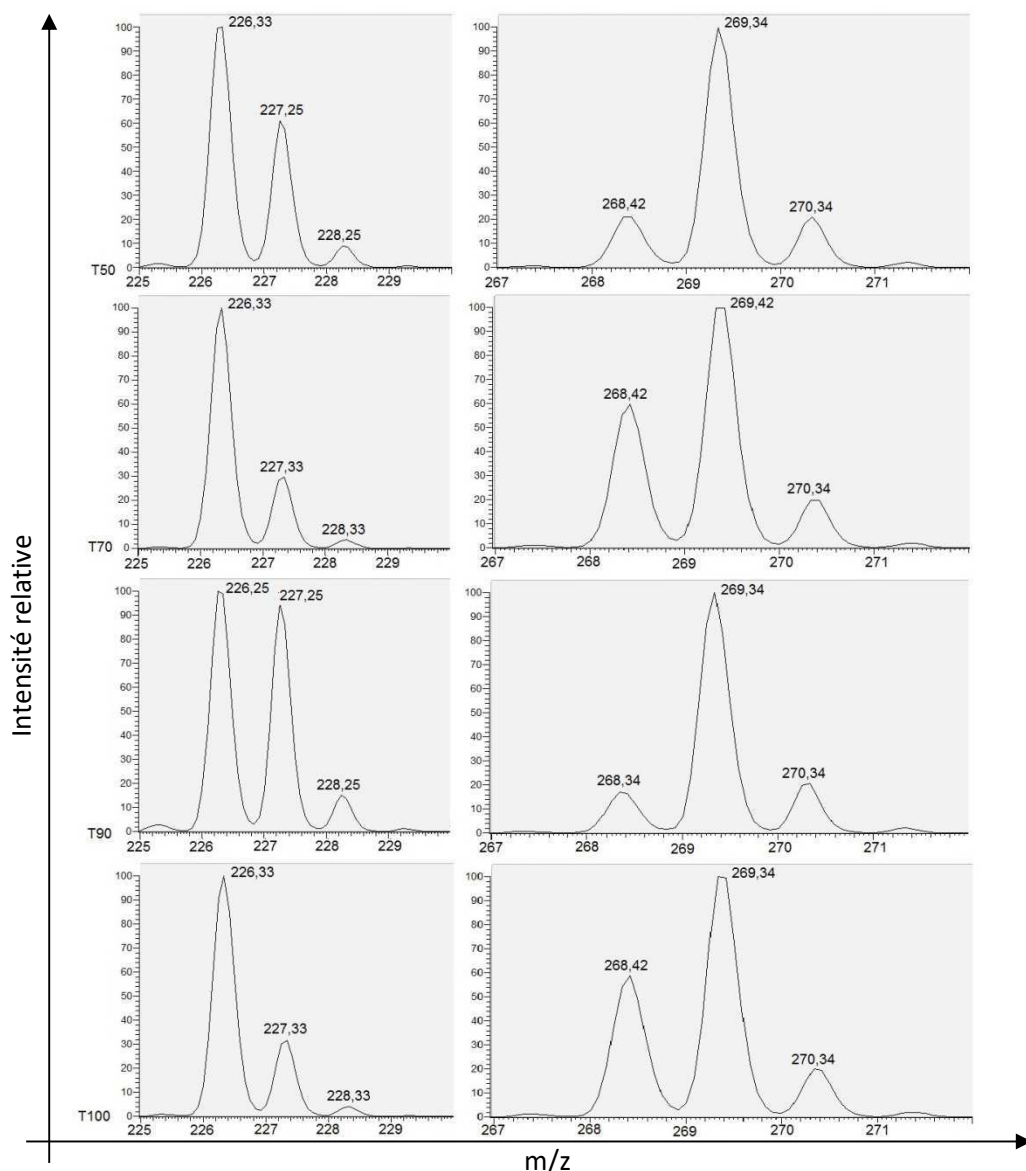


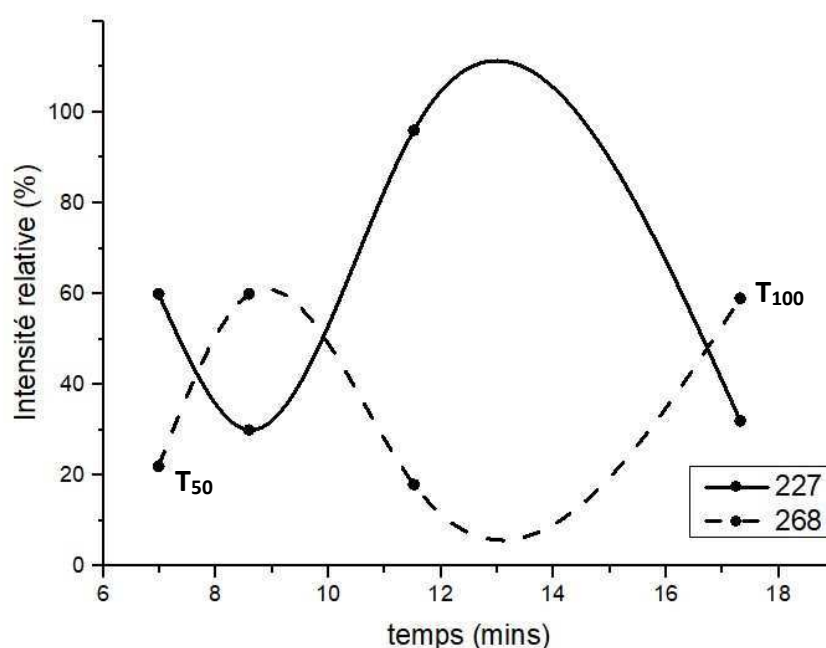
Figure III : Evolution des différents massifs des ions à 226 Da et 269 Da analysés par DART MS en ionisation positive du mélange IR.

Pour le premier massif supposé correspondre à l'IPPD, l'ion de base est celui à 226 Da et reste inchangé tout au long de la réaction de vulcanisation. L'ion à 227 Da baisse de 50% entre le T<sub>50</sub> et le T<sub>70</sub> puis augmente de 214% au T<sub>90</sub> pour diminuer de 66% pour le T<sub>100</sub>. L'ion à 228 Da varie également durant la réaction de vulcanisation. Si un seul ion est présent dans le massif, le ratio isotopique ne devrait pas varier durant la réaction de vulcanisation. Or l'ion à 227 Da est affecté par la vulcanisation. Cette observation, confirme la présence de deux ions au niveau de ce massif. L'un des ions présents dans la composition du massif peut être l'IPPD comme nous en avons fait l'hypothèse.



Pour le second massif, l'ion de base reste celui à 269 Da. Durant la réaction de vulcanisation les ions à 269 Da et 270 Da restent stables. Pour l'ion à 268 Da il subit une augmentation de 173% entre le T<sub>50</sub> et le T<sub>70</sub>. Puis une diminution de 70% se produit entre le T<sub>70</sub> et le T<sub>90</sub>. Enfin une augmentation de 222% est effectuée entre le T<sub>90</sub> et le T<sub>100</sub>. L'ion à 268 Da est affecté par la vulcanisation ce qui confirme la présence de deux ions au niveau de ce massif.

Les ions à 227 Da et 268 Da évoluent à l'inverse l'un de l'autre. Une courbe de l'évolution de ces ions est tracée dans la figure IV.



**Figure IV : Evolution des rapports masse sur charge à 227 Da et 268 Da analysés par DART MS en ionisation positive du mélange IR.**

La figure IV confirme que les ions 227 Da et 268 Da évoluent à l'inverse l'un de l'autre. Cette étude permet de mettre en évidence une synergie entre ces deux ions. L'amplitude maximale entre ces deux ions est présente pour le T<sub>90</sub>, vers onze minutes et demie. Cette étude a permis de démontrer que la réaction de vulcanisation influence certains ions et que les massifs à 226 Da et 269 Da sont composés de deux ions chacun. Une étude supplémentaire sera nécessaire pour identifier les différents ions présents dans les mélanges. Une même analyse a été effectuée en ionisation négative.

## 1.2. Ionisation négative

Une analyse en ionisation négative pour le mélange IR est effectuée à différents temps de vulcanisation (Figure V). L'analyse sur le caoutchouc naturel n'a pu être effectuée par manque de temps.

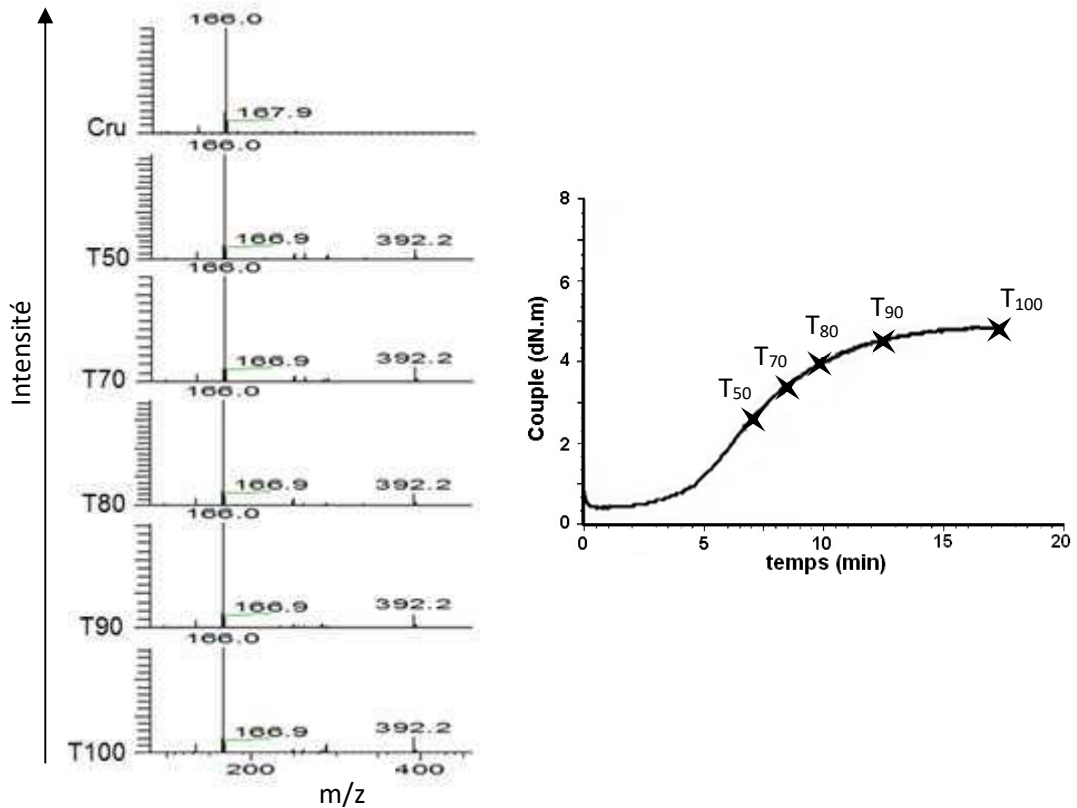


Figure V : Spectre de masse de l'analyse DART MS en ionisation négative (à gauche) et courbe rhéométrique (à droite) du mélange IR.

Pour l'ionisation négative l'ion de base est celui à 166 Da. Un ion à 392 Da apparaît à T<sub>50</sub>. Il faut noter que la quantification peut varier d'intensité si l'angle n'est pas respecté : une légère variation de la hauteur de l'échantillon peut en être la cause. Une quantification relative a été effectuée. Pour limiter le phénomène de la variation d'intensité, la quantification a été effectuée en imposant une valeur de 100 pour l'intensité la plus haute de chaque mélange. Une évolution des ions 166 Da et 392 Da est représenté en figure VI.

Cette étude permet de confirmer que l'ion majoritaire reste l'ion à 166 Da durant toute la vulcanisation. Pour l'ion à 392 Da nous pouvons observer une augmentation donnant un maximum pour le T<sub>100</sub>. Pour l'ion à 392 Da plusieurs moments sont importants dans son évolution, le T<sub>25</sub> avec l'apparition du pic et le T<sub>70</sub> et le T<sub>100</sub> pour leurs augmentations

respectives. Une étude sur l'évolution des ratios isotopiques des massifs présents en ionisation négative est effectuée.

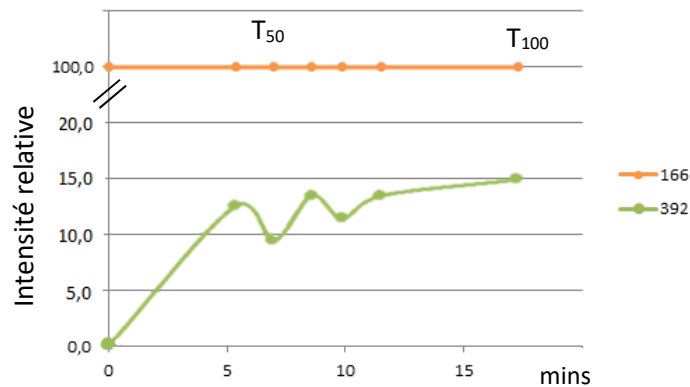


Figure VI : Evolution des différents ions analysés par DART MS en ionisation négative du mélange IR.

Pour le massif à 166 Da le ratio isotopique ne varie pas durant la réaction de vulcanisation. Cette analyse permet de confirmer qu'un seul ion est présent dans ce massif autour de 166 Da. Ce massif correspond au MBT ionisé sous la forme M-H, il est supposé stable durant la réaction de vulcanisation. Le suivi du massif à 392 Da est présenté en figure VII.

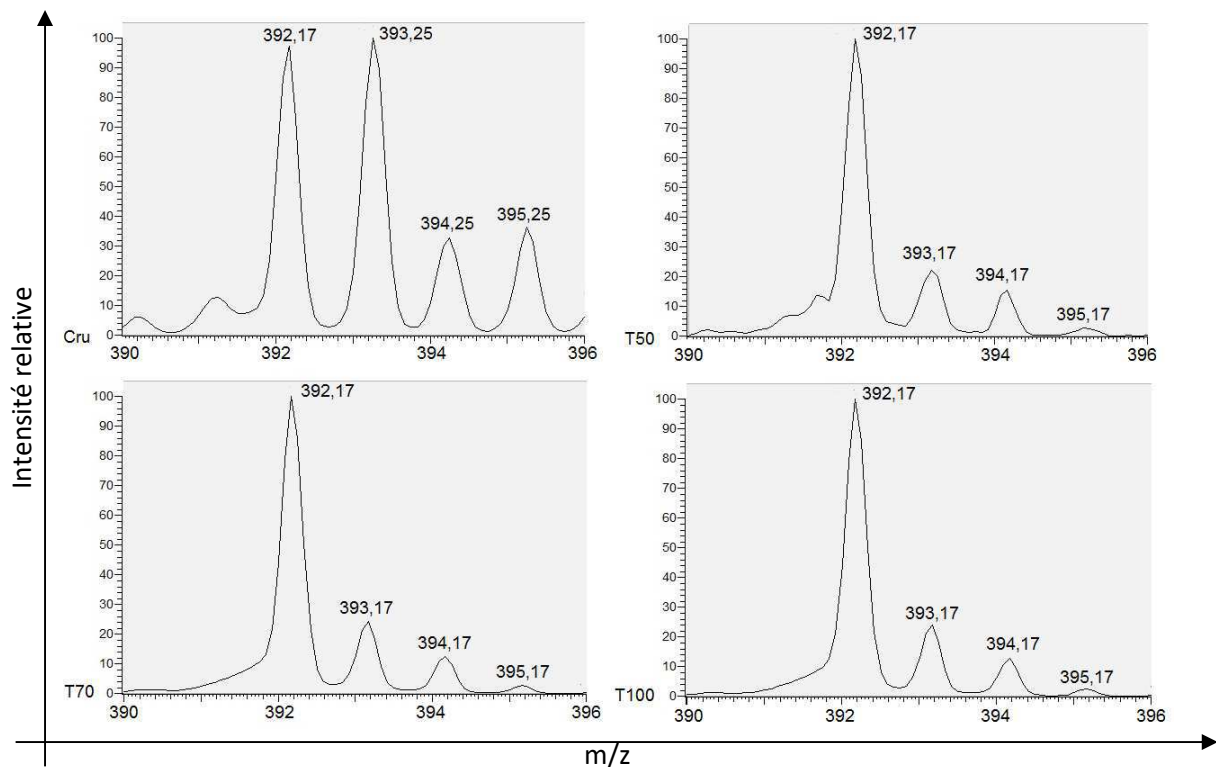


Figure VII : Evolution du massif de l'ion à 392 Da analysés par DART MS en ionisation négative du mélange IR.

Pour le massif à 392, l'ion de base change dès le  $T_{50}$ . Dans le mélange cru l'ion de base est celui à 393 Da, puis pendant la vulcanisation l'ion à 392 Da devient l'ion de base. L'ion à 393 Da passe de l'ion de base à 22% du nouvel ion de base (392 Da) pour le  $T_{50}$ . L'ion à 393 Da se stabilise à partir du  $T_{70}$  pour rester à une valeur de 24% de l'ion à 392 Da.

L'ion à 394 Da diminue en passant de 33% de l'ion de base (393 Da) à 16% de l'ion de base (392 Da). Son intensité diminue encore pour se stabiliser au  $T_{70}$  à 13% de l'ion de base. Enfin pour l'ion à 395 Da il passe de 36% de l'ion de base (393 Da) à 3% du nouvel ion de base (392 Da). Durant la réaction de vulcanisation les ions de ce massif évoluent, notamment l'ion à 393 Da. L'ion à 393 Da est affecté dès le début de la vulcanisation ce qui confirme la présence de deux ions au niveau de ce massif pour le mélange cru. Pendant la réaction de vulcanisation l'ion avec le massif à 393 Da diminue pour laisser place à un unique ion sur le massif à 392 Da. Généralement, une petite molécule composée uniquement de carbone et d'hydrogène à un massif isotopique avec un premier pic correspondant au  $^{12}\text{C}$  puis des pics exprimant une possibilité de  $^{13}\text{C}$ , qui décroissent avec fonction du nombre de  $^{13}\text{C}$  statistiquement présent. Pour des petites molécules, inférieur à 100 carbones, il y a toujours une forte probabilité qu'il n'y ait que des  $^{12}\text{C}$  et le premier pic correspondant au  $^{12}\text{C}$  est le plus intense. Si on augmente encore le nombre de carbone, la probabilité d'avoir que des  $^{12}\text{C}$  diminue et le pic correspondant à des  $^{12}\text{C}$  baisse alors que celui des  $^{13}\text{C}$  augmente. L'ion à 392 Da possède un massif typique d'une molécule carbonée ce qui étaye l'hypothèse de l'ion lié à la molécule de caoutchouc.

## 2. Etude in situ de la vulcanisation

La cinétique de vulcanisation a été étudiée dans le sous chapitre précédent en étudiant les mélanges à certains temps de cette réaction. Des changements sont observables en ionisation positive et négative. Une étude de cette réaction in situ est réalisée en effectuant l'analyse à partir du mélange cru. Pour cette étude la température du gaz ionisant est fixée à 150°C pour simuler un effet de vulcanisation. L'analyse in situ permet d'étudier la réaction en temps réelle.

## 2.1. Ionisation positive

Durant l'étude de vulcanisation ex-situ aucun ion lié aux additifs n'avait pu être observé en ionisation positive. L'analyse in situ a permis une étude plus approfondie et la présence d'additif a pu être remarquée comme le TMQ avec ses rapports de masse sur charge à 174 Da et 158 Da ou le PVI avec une faible présence du rapport masse sur charge à 262 Da dans certains mélanges. Un suivi de l'évolution de la vulcanisation in situ à 150°C a été effectué et les rapports masse sur charge du TMQ ont été tracés en figure VIII.

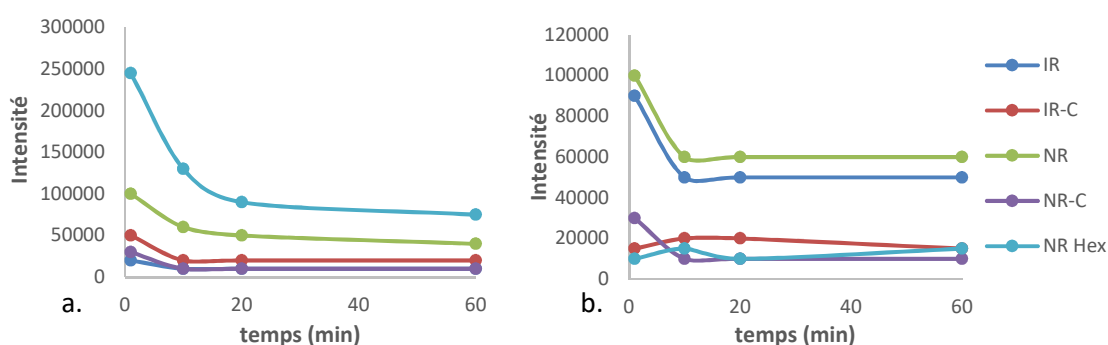
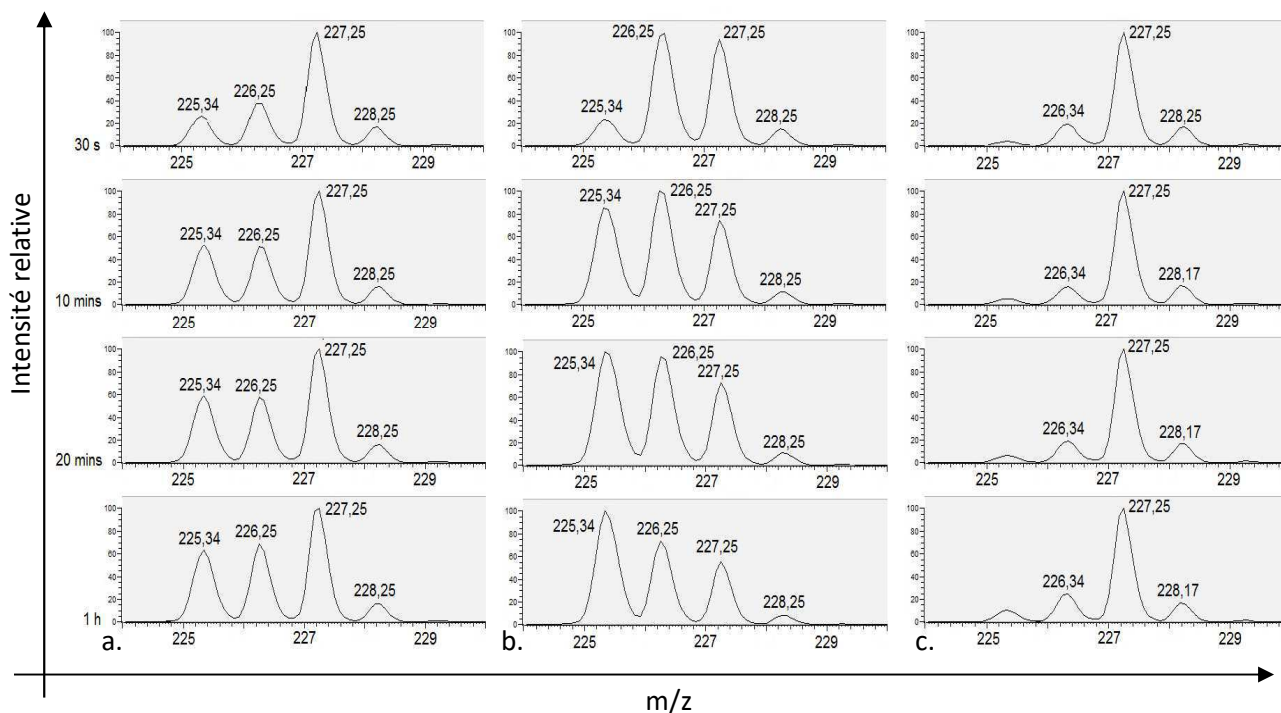


Figure VIII : Evolution des rapports masse/charge 158 Da (a) et 174 Da (b) du TMQ durant une vulcanisation in situ à 150°C observé par DART MS.

Nous observons une même évolution pour ses deux rapports de masse sur charge quel que soit les mélanges concernés excepté pour le rapport 174 Da pour les mélanges IR-C et NR-B. Ils présentent tous une baisse importante dans les vingt premières minutes puis une légère décroissance pour le rapport 158 Da et une stabilisation pour le rapport 174 Da. Pour ce qui est de la quantité relative (aucune calibration n'a pu être effectuée avec un étalon interne) néanmoins nous observons que le mélange NR a une intensité supérieure au mélange IR. Pour le rapport à 158 Da le mélange NR-B a une intensité très supérieure (près du double) aux autres mélanges sans noir de carbone. Au contraire pour le rapport à 174 Da l'intensité du mélange NR-B est bien inférieure (environ trois fois) aux autres mélanges sans noir de carbone. Ces analyses nous permettent de conclure qu'environ la moitié de la quantité de TMQ est consommée au cours de la réaction de vulcanisation.

En ionisation positive nous observons en particulier certains massifs vus dans l'étude précédente. Le massif isotopique à 227 Da a l'intensité la plus élevée pour tous les rapports de masse/charge (Figure IX).



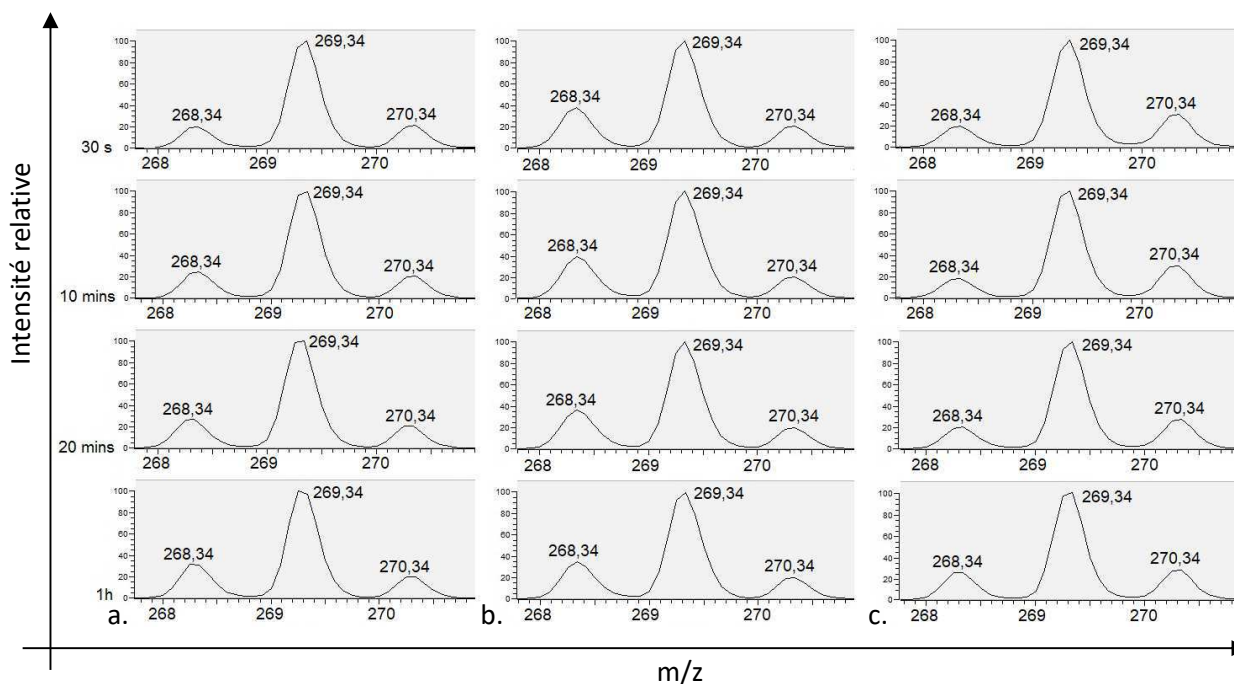
**Figure IX : Evolution du massif de l'ion à 227 Da analysés par DART MS en ionisation positive du mélange NR (a), NR-B (b) et IR (c) au cours du suivi in situ de la réaction de vulcanisation à 150°C.**

Pour le mélange NR, dans ce massif, l'ion de base reste celui à 227 Da. Les ions à 225 Da et 226 Da augmentent respectivement de 50% et de 25% entre les 30 premières secondes et les dix premières minutes. Ces ions augmentent encore pour atteindre au bout de 20 minutes une valeur de 60% de l'intensité de l'ion de base. Jusqu'à 1 heure de réaction l'augmentation de ces derniers continue pour arriver respectivement à 65% et 70% de l'intensité de l'ion de base. Les ratios isotopiques du massif changent pour le mélange NR ce qui nous permet de conclure sur la présence de deux ions. Pour ce massif autour de 227 Da, un composé apparaît à 225 Da et est visible dans ce mélange à partir de 10 minutes. Deux composés différents sont présents dans ce massif.

Pour le mélange NR-B, le massif isotopique subit un changement drastique entre le spectre à 30 secondes et celui à 10 minutes. L'ion à 225 Da augmente pour devenir l'ion de base au bout de 20 minutes.

Pour le mélange IR, le massif isotopique n'évolue pas. Sur l'étude avec les pastilles rhéométriques l'ion à 227 Da baisse entre le T<sub>50</sub> et le T<sub>70</sub> ce qui correspond à 7 minutes et 8 minutes et demi. Après il augmente pour le T<sub>90</sub> (soit 11 minutes et demi) puis diminue au T<sub>100</sub> à 17 minutes. De plus l'ion de base est celui à 226 Da ce qui est totalement différent en vulcanisation in situ car l'ion de base est celui à 227 Da. Ce phénomène est peut-être lié à la

température du gaz ionisant qui est beaucoup plus faible pour le suivi in situ (150°C) et qui n'a pas l'énergie nécessaire pour ioniser la totalité des espèces présentes dans les mélanges. Pour chacun des mélanges l'évolution du massif est différente bien que l'ion de base reste celui à 227 Da pour les mélanges NR et IR. Une même étude est effectuée pour le massif à 269 Da (Figure X).



**Figure X : Evolution du massif de l'ion à 269 Da par l'analyse DART MS en ionisation positive du mélange NR (a), NR-B (b) et IR (c) au cours du suivi in situ de la réaction de vulcanisation à 150°C.**

Pour le massif à 269 Da, l'ion de base reste celui à 269 Da durant toute la réaction de vulcanisation. Seul l'ion à 268 Da varie dans le ratio isotopique des mélanges durant la réaction de vulcanisation. Cette analyse permet d'affirmer qu'un autre ion en faible quantité est présent dans le massif et qu'il évolue durant la réaction.

Pour l'étude des pastilles rhéométriques, l'ion de base reste le même (ion à 269 Da) que celui de la vulcanisation in situ. L'ion à 268 Da évolue en augmentant fortement entre le  $T_{50}$  et le  $T_{70}$ . Puis il diminue entre le  $T_{70}$  et le  $T_{90}$  pour ré-augmenter en fin de vulcanisation pour le  $T_{100}$ . Cette évolution vue précédemment est différente par rapport à celle de la vulcanisation in situ. Ce phénomène est sûrement lié à la température du gaz ionisant qui est beaucoup plus faible pour le suivi in situ (150°C) et qui n'a pas l'énergie suffisante pour ioniser la totalité des espèces présentes dans les mélanges.

## 2.2. Ionisation négative

L'analyse in situ permet une étude plus approfondie et la présence de précurseurs a pu être remarquée en ionisation négative comme l'acide stéarique avec ses rapports masse/charge à 255 Da et 283 Da dans tous les mélanges. Un suivi de l'évolution de la vulcanisation in situ à 150°C pendant deux heures a été effectué et les rapports masse/charge de l'acide stéarique ont été tracés en figure XI.

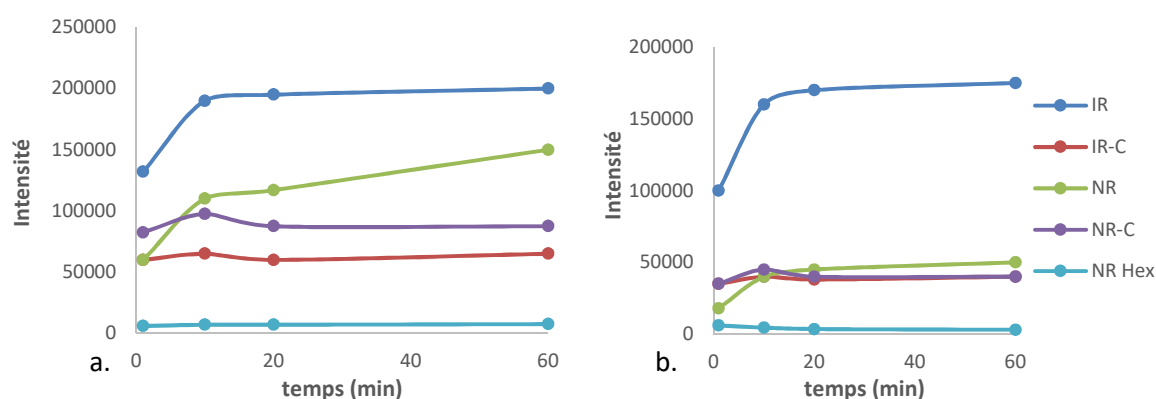


Figure XI : Evolution des rapports masse/charge 255 Da (a) et 283 Da (b) de l'acide stéarique durant une vulcanisation in situ à 150°C obtenue par DART MS.

Nous observons une même évolution pour les deux rapports de masse/charge quel que soient les mélanges concernés excepté pour le mélange NR-B. Ils ont tous une augmentation dans les vingt premières minutes. Pour ce qui est de la quantité relative le mélange IR a une intensité supérieure au mélange NR. Pour le mélange NR-B les pics à 255 Da et 283 Da restent stables tout au long de la vulcanisation in situ.

En ionisation négative l'ion à 166 Da, correspondant au MBT, est à nouveau observé et son évolution est détaillé en figure XII. Ce massif est celui ayant la plus grande intensité en ionisation négative.

Le rapport masse/charge de l'ion à 166 Da augmente au cours de la réaction de vulcanisation excepté pour le mélange NR-B. Nous avons remarqué précédemment que le massif à 166 Da en ionisation négative reste stable et inchangé. Plusieurs hypothèses avaient été émises mais au vu de l'évolution observée dans la figure XII une nouvelle hypothèse peut être émise.



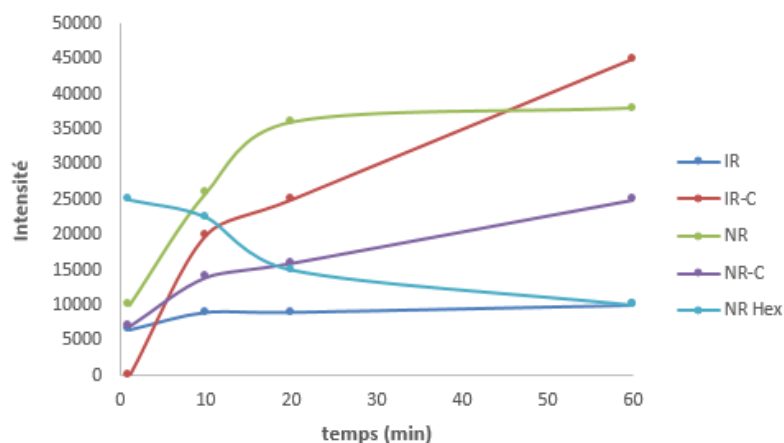


Figure XII : Evolution du rapport masse/charge 166 Da du MBT durant une vulcanisation in situ à 150°C suivie par DART MS.

La première est que la réaction entre le MBT et le zinc est rapide et les complexes activateurs sont formés avant l'analyse en DART. Dans ce cas, le MBT observé peut être dû à une insertion en excès du composé par rapport au zinc ou à une réaction incomplète. La seconde hypothèse est que le MBT n'est pas du tout utilisée au cours de la réaction de vulcanisation. Le massif isotopique reste majoritairement inchangé durant la réaction de vulcanisation.

Le massif de l'ion à 392 Da n'est pas observé durant la vulcanisation in situ. Ce phénomène peut être lié à la température du gaz ionisant qui est beaucoup plus faible pour le suivi in situ (150°C) et qui n'a pas l'énergie suffisante pour ioniser la totalité des espèces présentes dans les mélanges.



Annexe 2 :

Spectres ESEEM et  
HYSCORE de  
caoutchouc naturel  
pour l'étude de  
l'impact des charges

L'élargissement inhomogène de la raie RPE est en partie due à l'interaction hyperfine non résolue avec les noyaux voisins. L'autre cause de l'élargissement est liée aux interactions dipolaires entre radicaux. Les méthodes pour étudier sélectivement les interactions hyperfines non résolues sont basées sur la modulation de l'écho de spin (ESEEM : Electron Spin Echo Enveloppe Modulation).

Pour rappel : l'ESEEM à deux impulsions (ESEEM-2P) est la séquence d'impulsion la plus simple, décrite dans la Figure 1.

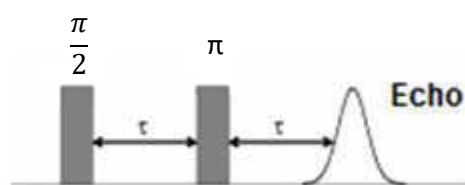


Figure 1 : Séquence d'impulsions de l'ESEEM-2P.

Le principe de l'ESEEM est lié à la décroissance de l'intensité de l'écho quand  $\tau$  augmente. L'intensité est modulée par la composante anisotrope de l'interaction hyperfine. En extrayant la modulation de l'écho et en effectuant une transformée de Fourier, on a accès aux fréquences nucléaires et aux couplages hyperfins.

La mauvaise résolution due à la largeur trop importante des raies est le principal inconvénient de cette technique. Les différents signaux peuvent se recouvrir entre eux et l'interaction hyperfine devient alors difficile, voire impossible à mesurer. Pour améliorer cette résolution il faut que la largeur de raie soit beaucoup plus faible, ce qui est possible en utilisant l'ESEEM-3P [76]. Le principal inconvénient de cette séquence est sa dépendance au temps  $\tau$  ce qui entraîne des phénomènes d'extinction du signal des noyaux (« Blindspot ») à des valeurs particulières de  $\tau$ . Pour pallier ce phénomène, il faut effectuer plusieurs spectres à différentes valeurs de  $\tau$ . De plus, cette séquence possède une mauvaise résolution pour les fréquences inférieures à 5 MHz. Le recouvrement des signaux est d'autant plus important que la majorité des noyaux ont de faibles fréquences de Larmor. Pour augmenter la résolution, les séquences à quatre impulsions sont nécessaires : l'ESEEM-4P et l'HYSCORE.

# 1. Caoutchouc naturel sans noir de carbone

Une analyse est effectuée par l'utilisation de la séquence echo field sweep sur l'échantillon de NR (Figure II).

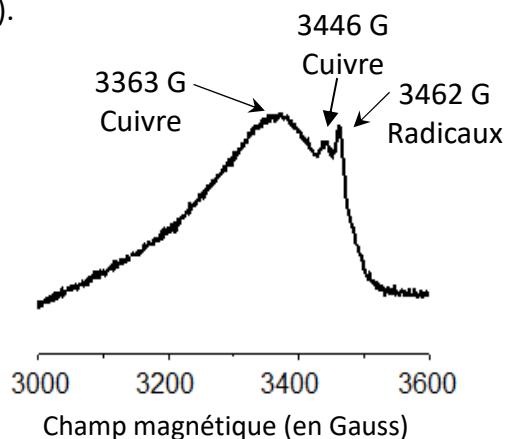


Figure II : Spectre de l'écho field sweep du NR cru.

Dans la figure II, nous observons deux signaux appartenant au cuivre (à la valeur de champ : 3363 G et 3446 G) et un signal aux radicaux carbonés (à la valeur de champ : 3462 G).

## 1.1. Cuivre

Pour le cuivre des spectres ESEEM 2P a été effectué et est présenté en figure III.

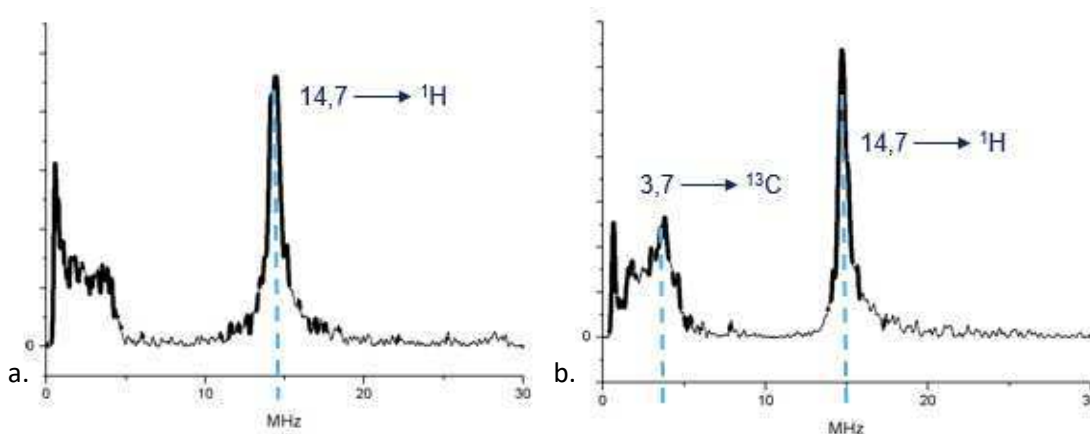


Figure III : Spectre ESEEM de l'environnement local du cuivre à  $\tau = 200$  ns pour 3363 G (a) et 3446 G (b).

Nous observons la présence d'hydrogène avec un signal à la fréquence de Larmor de  $\nu_{1H} = 14,7$  MHz. En revanche, concernant les fréquences inférieures à 4 MHz, on observe un massif avec un signal, pour le cuivre à 3446 G, qui pourrait correspondre aux noyaux <sup>13</sup>C, à la fréquence de Larmor de  $\nu_{12C} = 3,7$  MHz.

Un spectre HYSORE est effectué pour obtenir une meilleure résolution et est présenté en figure IV.

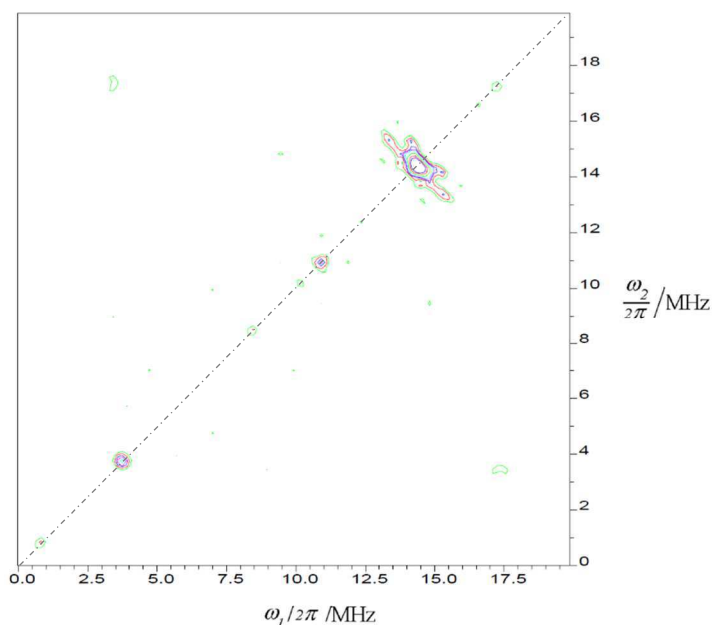


Figure IV : Spectre HYSORE de l'environnement local du cuivre (3363 G) à  $\tau = 200$  ns.

Le cadran (+,+) présenté en figure IV permet d'observer les éléments éloignés interagissant avec l'électron du cuivre. Nous observons une présence de carbone à la fréquence de Larmor de  $\nu_{13C} = 3,7$  MHz et une présence d'hydrogène à la fréquence de Larmor de  $\nu_{1H} = 14,7$  MHz.

Au vu de ces résultats nous pouvons en conclure que le cuivre voit dans son environnement des espèces composées de carbone et d'hydrogène (pouvant correspondre à la gomme).

## 1.2. Radicaux carbonés

Pour les radicaux carbonés un seul spectre ESEEM 4P a été effectué et est présenté en figure V.

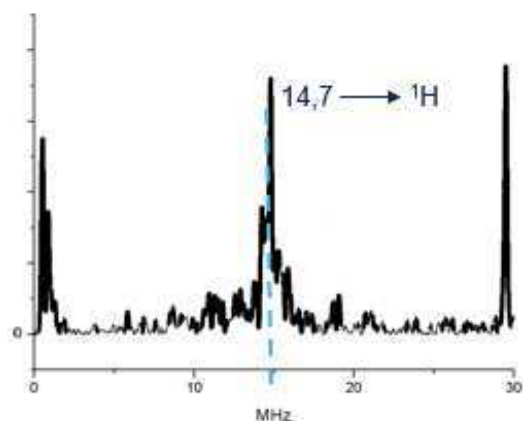


Figure V : Spectre ESEEM de l'environnement local des radicaux carbonés (3462 G) à  $\tau = 136$  ns.

Nous observons à nouveau la présence d'hydrogène avec un signal à la fréquence de Larmor de  $\nu_{1H} = 14,7$  MHz.

## 2. Caoutchouc naturel avec noir de carbone

Une analyse est effectuée par l'utilisation de la séquence echo field sweep sur l'échantillon de NR (Figure VI).

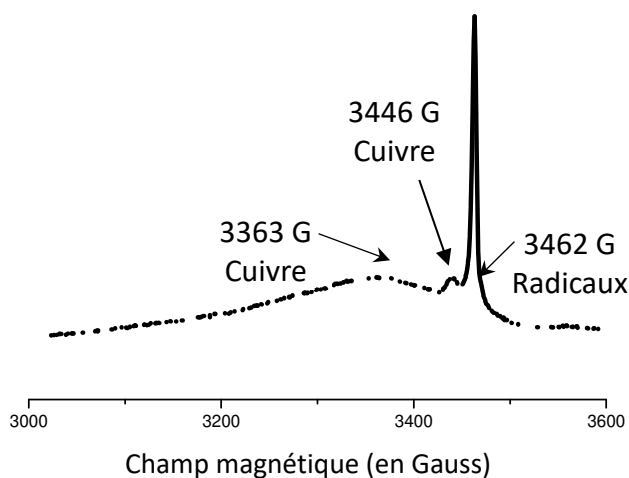


Figure VI : Spectre de l'écho field sweep du NR-C cru.

Dans la figure VI, nous observons les mêmes signaux, que ceux du mélange NR, appartenant au cuivre (à la valeur de champ : 3363 G et 3446 G) et un signal aux radicaux carbonés (à la valeur de champ : 3462 G).

### 2.1. Cuivre

Pour le cuivre des spectres ESEEM 2P a été effectué et est présenté en figure VII.

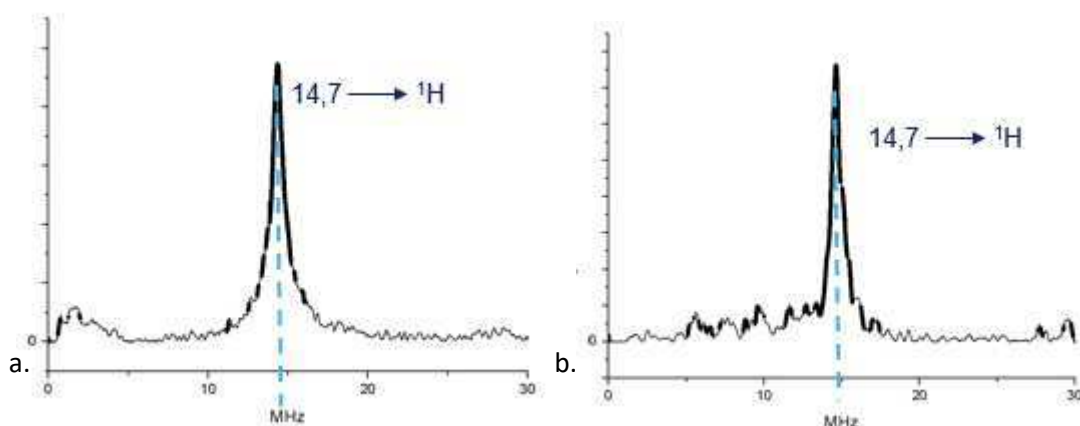


Figure VII : Spectre ESEEM de l'environnement local du cuivre à  $\tau = 136$  ns pour 3363 G (a) et 3446 G (b).

Nous observons uniquement une présence d'hydrogène avec un signal à la fréquence de Larmor de  $\nu_{1H} = 14,7$  MHz.

## 2.2. Radicaux carbonés

Pour les radicaux carbonés un spectre ESEEM 2P a été effectué et est présenté en figure VIII.

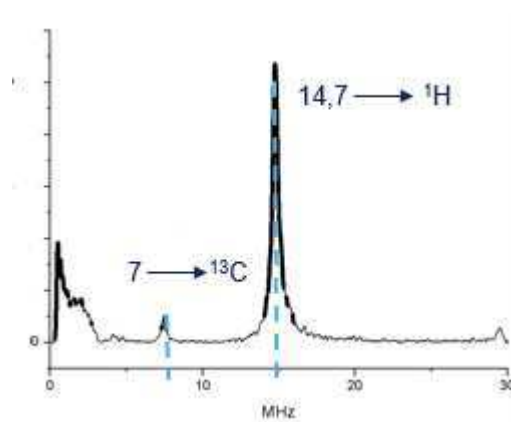
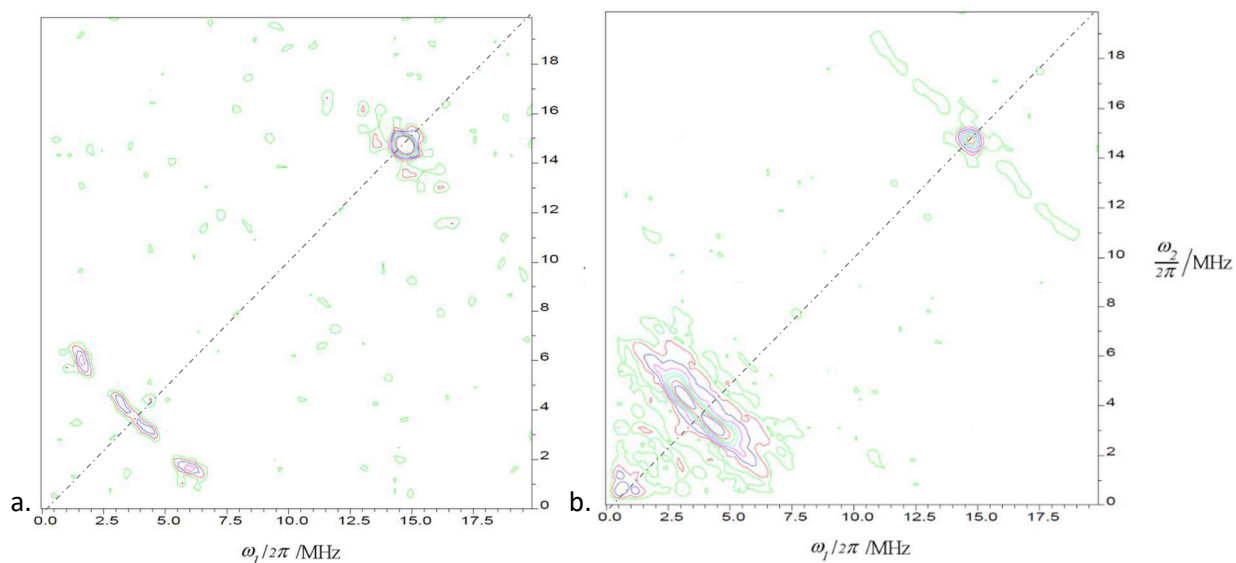


Figure VIII : Spectre ESEEM de l'environnement local des radicaux carbonés (3462 G) à  $\tau = 136$  ns.

Nous observons à nouveau la présence d'hydrogène avec un signal à la fréquence de Larmor de  $\nu_{1H} = 14,7$  MHz. De plus le double quanta ( $2\nu_{13C} = 7$  MHz) de la fréquence de Larmor du carbone est présent.

Deux spectres HYSCORE sont présentés en figure IX.





**Figure IX : Spectres HSCORE de l'environnement local des radicaux carbonés à  $\tau = 200$  ns (a) et  $\tau = 136$  ns (b).**

Dans la figure IX nous observons les deux cadrans (+,+) présentant les éléments éloignés interagissant avec l'électron des radicaux carbonés. Nous observons le signal de l'hydrogène à la fréquence de Larmor de  $\nu_{1H} = 14,7$  MHz. Il y a aussi présence de carbone à la fréquence de Larmor de  $\nu_{13C} = 3,7$  MHz. Avec le premier  $\tau$  (à 200 ns) nous observons deux types de carbone. Pour le deuxième  $\tau$  (figure IX b) une présence d'azote est détectée à la fréquence de Larmor de  $\nu_{14N} = 1,5$  MHz.

L'HSCORE nous permet de conclure sur le fait que le radical carboné observe d'autres types de carbones et d'hydrogène dans son environnement.





## **Résumé :**

Comprendre le vieillissement des caoutchoucs afin de le ralentir est un challenge industriel. Pour répondre à cette problématique, la caractérisation du matériau à chaque étape de sa préparation est primordiale. En effet la vulcanisation au soufre est largement utilisée dans l'industrie alors que les mécanismes réactionnels et la structure des matériaux formés restent encore hypothétiques et controversés. La connaissance de ces mécanismes permettrait une amélioration de leur durée de vie. Pour cela nous avons utilisé des techniques innovantes comme l'Analyse Directe en Temps Réel couplée à la spectrométrie de masse (DART-MS) et la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

Une analyse par spectroscopie RPE et DART-MS est effectuée sur chaque additif et mélange (gomme et additifs) à différentes étapes de leur préparation (brut, cru et vulcanisé) pour constituer une base de données. Le cœur de la thèse est l'étude menée par RPE sur la réaction de vulcanisation et sur le vieillissement accéléré des matériaux afin d'apporter des éléments de réponse sur les mécanismes radicalaires proposés dans la littérature. La vulcanisation est étudiée en comparant l'étude ex-situ consistant à analyser le matériau ayant subi la vulcanisation au sein du rhéomètre et l'étude in situ qui consiste à mimer cette réaction au sein du spectromètre RPE pour une étude en temps réelle. Les analyses par RPE montrent la présence d'espèces paramagnétiques de différentes natures (organique et métallique) évoluant au cours de la réaction de vulcanisation et de vieillissement. La spectroscopie RPE montre clairement son intérêt dans l'étude de la réaction de vulcanisation et le suivi du vieillissement.

**Mots clés :** vulcanisation, vieillissement accéléré, caoutchouc naturel, polyisoprène de synthèse, résonance paramagnétique électronique (RPE), analyse directe en temps réel (DART-MS)

## **Abstract :**

Understanding the rubber materials' aging is a challenge in the world of industry. To respond at this problematic, the characterization of the material at each stage of its preparation is essential. Actually, sulfur vulcanization is often used in industry while the reaction's mechanisms and the structure of the materials formed are still hypothetical and controversial. Knowledge of these mechanisms would improve the life of rubbers. For this we have used innovative techniques such as Direct Analysis at Real-Time coupled with Mass Spectrometry (DART-MS) and Electronic Paramagnetic Resonance (EPR).

Spectroscopic analysis by EPR and DART-MS is performed on each additive and mixture (rubber and additives) at different stages of their preparation (raw, uncured and vulcanized) to make a database. The center of the thesis is the study conducted by EPR on the vulcanization reaction and the accelerated aging of materials to provide response's elements on the radical mechanisms proposed in the literature. Vulcanization is studied by comparing the ex-situ study which the material is vulcanized in the rheometer and the in-situ study which mimicking the vulcanization reaction in the EPR spectrometer for a real-time study. EPR analyzes show the presence of different paramagnetic species (organic and metallic) evolving during the vulcanization and aging reaction. EPR spectroscopy shows clearly its interest in the study of the vulcanization reaction and in the aging.

**Keywords :** vulcanization, accelerated aging, natural rubber, synthetic polyisoprene, electronic paramagnetic resonance (EPR), direct analysis at real-time (DART-MS)