



**HAL**  
open science

# Impact du photo-vieillissement sur l'architecture macromoléculaire : utilisation de sondes fluorescentes

Eric Aimé Poutougnigni

## ► To cite this version:

Eric Aimé Poutougnigni. Impact du photo-vieillissement sur l'architecture macromoléculaire : utilisation de sondes fluorescentes. Chimie théorique et/ou physique. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2019. Français. NNT : 2019CLFAC101 . tel-02980952

**HAL Id: tel-02980952**

**<https://theses.hal.science/tel-02980952v1>**

Submitted on 27 Oct 2020

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

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

# UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

## ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

### THESE

Présentée pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR D'UNIVERSITE**

*Spécialité : Chimie théorique, physique, analytique*

Par **Eric Aimé POUTOUGNIGNI**

*Ingénieur Chimiste*

|  |
|--|
| <p><b>IMPACT DU PHOTO-VIEILLISSEMENT SUR<br/>L'ARCHITECTURE MACROMOLECULAIRE :<br/>UTILISATION DE SONDES FLUORESCENTES</b></p> |
|--|

Soutenue publiquement le 19 Décembre 2019 devant la commission d'examen :

Rapporteurs : **Pascal WONG WAH CHUNG** Professeur, Université Aix Mareilles  
**Xavier COLIN** Professeur, Université Paris ENSAM

Présidente du Jury : **Genevieve CHADEYRON** Professeur, SIGMA Clermont

Examinatrice : **Marianne COCHEZ** Professeur, Université Lauraine

Invités : **Jean-Luc GARDETTE** Professeur, Université Clermont Auvergne  
**Mohamed SARAKHA** Professeur, Université Clermont Auvergne

Directeurs de thèse : **Pierre-Olivier BUSSIÈRE** Professeur, SIGMA Clermont  
**Sandrine THERIAS** Directrice de Recherche CNRS, ICCF Clermont



UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

*Spécialité : Chimie théorique, physique, analytique*

Par **Eric Aimé POUTOUGNIGNI**

*Ingénieur Chimiste*

**IMPACT DU PHOTO-VIEILLISSEMENT SUR  
L'ARCHITECTURE MACROMOLECULAIRE :  
UTILISATION DE SONDES FLUORESCENTES**

Soutenue publiquement le 19 Décembre 2019 devant la commission d'examen :

Rapporteurs : **Pascal WONG WAH CHUNG** Professeur, Université Aix Marelles  
**Xavier COLIN** Professeur, Université Paris ENSAM

Présidente du Jury : **Genevieve CHADEYRON** Professeur, SIGMA Clermont

Examinatrice : **Marianne COCHEZ** Professeur, Université Lauraine

Invités : **Jean-Luc GARDETTE** Professeur, Université Clermont Auvergne  
**Mohamed SARAKHA** Professeur, Université Clermont Auvergne

Directeurs de thèse : **Pierre-Olivier BUSSIERE** Professeur, SIGMA Clermont  
**Sandrine THERIAS** Directrice de Recherche CNRS, ICCF Clermont



## **Dédicace**

je dédie cette thèse à :

ma grand-mère, Zakari JUTKOUYOU et Madelène CHOUTPOUEN partis trop tôt ;

la famille Nji MONCHOU ;

la famille KANJONE ;

tous mes frères et soeurs ;

Anne LEN et Delphine Viviane POUTOUGNIGNI ;

Aucun remerciement ou dédicace ne saura exprimer toute ma gratitude pour votre sacrifice et dévouement.

## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, au sein de l'équipe « Photochimie », dans la thématique « Polymères, Photochimie, Propriétés et Interface ».

Mes premiers remerciements s'adressent à mon directeur de thèse Pierre-Olivier BUSSIERE, Professeur, SIGMA Clermont et à ma codirectrice de thèse Sandrine THERIAS, Directrice de Recherche CNRS, ICCF Clermont, pour leur disponibilité, les efforts consentis, leurs conseils et toutes leurs bonnes idées qui m'ont permis de réaliser ce travail.

Je suis très reconnaissant envers Jean-Luc GARDETTE, Professeur, Université Clermont Auvergne et Mohamed SAKHA, Professeur, Université Clermont Auvergne pour avoir suivi ma thèse, pour tous nos échanges fructueux et les différentes idées et conseils.

Je tiens ensuite à exprimer ma gratitude à Pascal WONG WAH CHUNG, professeur, université Aix Marseille et à Xavier COLIN, Professeur, Université Paris ENSAM pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de recherche auprès de l'Université.

Je remercie également Marianne COCHEZ, Professeur, Université Lorraine et Geneviève CHADEYRON, Professeur, SIGMA Clermont, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Un merci particulier aux personnels permanents avec qui j'ai partagé mon quotidien pendant ces années : Agnès Rivaton, Yaël Israëli, Florence JESTIN, Vincent VERNEY, Mohamed BABA, Mohamed SAKHA, Marcello BRIGANTE, Haroutioun «Harout» ASKANIAN, Claire RICHARD, Claire PONCET, Gilles MAILHOT, Mohamad SLEIMAN, David BOURGOGNE.

Je tiens à remercier tous les doctorants, post-doc, stagiaires, et autres CDD que j'ai côtoyés toutes ces années : Adam, Amina K., Gaëlle, Ahmedou S., Géraldine (GG), Kévin (Mon petit Kéké), Margot P. (ma Baptou fragile) et Camille B. (Ma blonde préférée), Lola, Loïc, Mathieu, Baptiste (mon minus), Marília...Et toutes celles et ceux que j'oublie.

Je remercie également Martien DEFFO, Amel GHOGIA, Desiré MFOUAPON, Christian MEFIRE, Theophile et Salomé NSANGOU, Adolphe et Charlotte POUNTOUGNIGNI, Léonie MFOMOGMAM, Sylvain NSANGOU, Romuald MBETOUMOU, Yoka BILAL,

Bertrand MONJAP, Bleck, Kelly POUNTUNYINYI, Pape, Xavier KESSE, Djovan, Ludovic, Sané, Léandre, Daisie, Romuald KEPAYOU, Rabiatou, Michèle, Fatima et Omar, Dieudonné, Aziz, Abdou NJEM pour vos encouragements quotidiens.

Je remercie les familles NJi MONCHOU, KANJONE, NJIAWOUO MFOMBAM, MOUNCHILI, NJIFON pour leurs encouragements et leurs soutiens multiformes.

Enfin, je tiens à remercier ma maman Anne LEN, pour son soutien indéfectible et incommensurable, qui a toujours cru en moi, et grâce à qui j'ai pu mener à bien toutes ces années d'études. Merci maman Rébéka pour ton amour et ton soutien sans faille.



# **Sommaire**



|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>   | <b>1</b>  |
| <br>  |           |
| <b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>   | <b>5</b>  |
| <b>INTRODUCTION.....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>I. GENERALITES SUR LE VIEILLISSEMENT DES POLYMERES.....</b>  | <b>8</b>  |
| <b>I.1. MECANISME GENERAL DE PHOTOOXYDATION DES POLYMERES .....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>I.2. IMPACT DU PHOTOVIEILLISSEMENT SUR L'ARCHITECTURE MACROMOLECULAIRE.....</b>                            | <b>10</b> |
| <i>I.2.1. Impact des coupures de chaînes sur l'architecture macromoléculaire.....</i>                         | <i>10</i> |
| <i>I.2.2. Impact de la réticulation sur l'architecture macromoléculaire .....</i>                             | <i>11</i> |
| <b>I.3. PHOTOOXYDATION DE LA RESINE EPOXY PKHJ®.....</b>  | <b>15</b> |
| <b>I.4. PHOTOOXYDATION DE L'ETHYLENE PROPYLENE DIENE MONOMERE (EPDM) .....</b>                                | <b>16</b> |
| <b>II. GENERALITES SUR LA FLUORESCENCE.....</b>   | <b>19</b> |
| <b>II.1. INTRODUCTION SUR LES SONDAS FLUORESCENTES.....</b>   | <b>19</b> |
| <b>II.2. GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE L'EMISSION DE FLUORESCENCE .....</b>                                   | <b>20</b> |
| <b>III. SONDAS FLUORESCENTES DE POLARITE ET DE MOBILITE MOLECULAIRE .....</b>                                 | <b>23</b> |
| <b>III.1. CARACTERISATION DE POLARITE PAR SONDAS FLUORESCENTES.....</b>                                       | <b>23</b> |
| <i>III.1.1. Généralité sur l'utilisation des sondes fluorescentes de polarité .....</i>                       | <i>24</i> |
| <i>III.1.2. Choix du Prodan® comme sonde fluorescente de polarité .....</i>                                   | <i>25</i> |
| <i>III.1.3. Choix du Pyrène comme sonde fluorescente de polarité.....</i>                                     | <i>29</i> |
| <b>III.2. CARACTERISATION DE L'ARCHITECTURE MACROMOLECULAIRE PAR SONDE FLUORESCENTE .....</b>                 | <b>33</b> |
| <i>III.2.1. Généralités sur l'utilisation des sondes fluorescentes de mobilité moléculaire .....</i>          | <i>33</i> |
| <i>III.2.2. Choix du naphthalène comme sonde fluorescente pour caractériser la mobilité moléculaire .....</i> | <i>34</i> |
| <b>CONCLUSION.....</b>  | <b>38</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>   | <b>39</b> |
| <br>  |           |
| <b>CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>   | <b>51</b> |
| <b>INTRODUCTION.....</b>  | <b>53</b> |
| <b>I. CHOIX DES MATERIAUX POLYMERES ET SONDAS FLUORESCENTES.....</b>  | <b>54</b> |
| <b>I.1. PRESENTATION DES POLYMERES ET MISE EN ŒUVRE DES ECHANTILLONS .....</b>                                | <b>54</b> |
| <i>I.1.1. Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM).....</i>   | <i>54</i> |
| <i>I.1.2. Poly (bisphenol-A-co-epichlorohydrine) (PKHJ®) .....</i>  | <i>56</i> |
| <i>I.1.3. Poly (éthylène oxyde) (PEO).....</i>  | <i>56</i> |
| <i>I.1.4. Polyéthylène (PE) .....</i>   | <i>57</i> |
| <b>I.2. LES SONDAS DE FLUORESCENCE.....</b>   | <b>58</b> |
| <i>I.2.1. Carbazole moléculaire .....</i>   | <i>58</i> |
| <i>I.2.2. 2-(Diméthylamino)-6-propionylnaphthalene (Prodan®).....</i>   | <i>58</i> |

|   |           |
|---|-----------|
| 1.2.3. Pyrène .....   | 58        |
| 1.2.4. Naphthalène .....  | 59        |
| <b>II. ENCEINTES DE PHOTOVIEILLISSEMENT .....</b>   | <b>60</b> |
| <b>II.1. L'ENCEINTE SEPAP 12/24 .....</b>   | <b>60</b> |
| <b>II.2. L'ENCEINTE SUNTEST XLS+ (ATLAS).....</b>   | <b>60</b> |
| <b>III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....</b>  | <b>61</b> |
| <b>III.1. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE .....</b>  | <b>61</b> |
| <b>III.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR).....</b>  | <b>62</b> |
| III.2.1. Spectroscopie Infrarouge en mode Transmission (IR-TF) .....  | 62        |
| III.2.2. Spectroscopie Infrarouge en mode réflexion total atténuée (ATR).....                                     | 62        |
| <b>III.3. SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE .....</b>   | <b>63</b> |
| <b>III.4. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC) ET THERMOPOROSIMETRIE .....</b>                            | <b>64</b> |
| III.4.1. DSC .....  | 64        |
| III.4.2. Thermoporosimétrie .....   | 64        |
| <b>III.5. FRACTION DE GEL.....</b>  | <b>65</b> |
| <b>III.6. PHOTOLYSE LASER NANOSECONDE.....</b>  | <b>65</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>  | <b>68</b> |
| <br>  |           |
| <b>CHAPITRE III : ELABORATION DE FILMS POLYMERES/SONDE FLUORESCENTE .....</b>                                     | <b>69</b> |
| <b>INTRODUCTION .....</b>   | <b>71</b> |
| <b>I. STRATEGIES DE MELANGE POLYMERES ET SONDE DE FLUORESCENCE .....</b>  | <b>72</b> |
| <b>I.1. STRATEGIES DE MELANGE DE L'EPDM ET DU CARBAZOLE .....</b>   | <b>72</b> |
| I.1.1. Spectres UV-visible des films EPDM/carbazole .....   | 72        |
| I.1.2. Spectres IR des films EPDM/carbazole.....  | 73        |
| <b>I.2. STRATEGIES DE MELANGE PEO/CARBAZOLE .....</b>   | <b>75</b> |
| I.2.1. Spectres UV-visible des films PEO/carbazole.....   | 75        |
| I.2.2. Spectres IR des films de PEO/carbazole .....   | 76        |
| <b>II. COMPORTEMENT DES FILMS POLYMERES/SONDE FLUORESCENTE AU COURS<br/>DU PHOTOVIEILLISSEMENT .....</b>          | <b>78</b> |
| <b>II.1. ETUDE DE L'EPDM AU COURS DU PHOTOVIEILLISSEMENT .....</b>  | <b>78</b> |
| II.1.1. Spectres IR des films photooxydés d'EPDM.....   | 78        |
| II.1.2. Spectres IR des films photooxydés d'EPDM/carbazole .....  | 80        |
| <b>II.2. ETUDE DU PEO AU COURS DU PHOTOVIEILLISSEMENT .....</b>   | <b>85</b> |
| II.2.1. Spectres IR des films photooxydés de PEO.....   | 85        |
| II.2.2. Spectres IR des films photooxydés de PEO/carbazole .....  | 87        |
| <b>III. APPROCHE D'IMPREGNATION PAR TREMPAGE DES FILMS POLYMERES DANS<br/>LA SOLUTION DE SONDE .....</b>          | <b>92</b> |
| <b>III.1. IMPREGNATION DES FILMS EPDM PAR TREMPAGE DANS UNE SOLUTION DE CARBAZOLE (SOLVANT<br/>METHANOL).....</b> | <b>92</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| III.1.1. Spectres UV-visible des films EPDM imprégnés par trempage dans la solution de carbazole de concentration $5.10^{-3}$ M ..... | 93        |
| III.1.2. Spectres IR des films EPDM imprégnés par trempage dans la solution de carbazole de concentration $5.10^{-3}$ M .....         | 93        |
| <b>III.2. IMPREGNATION DES FILMS DE PEO PAR TREMPAGE DANS UNE SOLUTION DE CARBAZOLE (SOLVANT METHANOL).....</b>                       | <b>94</b> |
| III.2.1. Spectres UV-visible des films de PEO imprégnés par trempage dans la solution de carbazole $3.10^{-2}$ M .....                | 94        |
| III.2.2. Spectres IR des films de PEO imprégnés par trempage dans la solution de carbazole $3.10^{-2}$ M.....                         | 95        |
| <b>CONCLUSION.....</b>  | <b>97</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>  | <b>98</b> |

## **CHAPITRE IV : MESURE DE L'IMPACT DE LA PHOTOOXYDATION SUR LA POLARITE D'UN POLYMERE : PAR FLUORESCENCE DU PRODAN®..... 99**

### **INTRODUCTION..... 101**

#### **I. CARACTERISATION DE LA FLUORESCENCE DU PRODAN® EN SOLUTION..... 102**

**I.1. ABSORPTION UV DU PRODAN® A DIFFERENTES CONCENTRATIONS DANS LE N-HEPTANE ET LE METHANOL .....** 102

**I.2. EMISSION DE FLUORESCENCE DU PRODAN® DANS LE N-HEPTANE ET LE METHANOL .....** 104

#### **II. CARACTERISATION DE LA POLARITE DANS LES FILMS DE POLYETHYLENE RETICULE (XLPE) AU COURS DE LA PHOTOOXYDATION..... 105**

**II.1. DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES D'IMPREGNATION PAR TREMPAGE DE FILMS DE POLYETHYLENE (XLPE) DANS UNE SOLUTION DE PRODAN® .....** 105

II.1.1. Concentration optimale de Prodan® pour l'imprégnation des films de XLPE .....

II.1.2. Conditions d'imprégnation des films de XLPE dans une solution de concentration  $5.10^{-3}$  M Prodan®..... 106

**II.2. EVOLUTION DE LA POLARITE DU XLPE AU COURS DE LA PHOTOOXYDATION .....** 108

II.2.1. Spectres IR des films de XLPE photooxydés..... 108

II.2.2. Analyses de l'émission de fluorescence du Prodan® dans les films de XLPE photooxydés..... 110

#### **III. CARACTERISATION DE LA POLARITE DANS LES FILMS D'EPDM AU COURS DE LA PHOTOOXYDATION..... 113**

**III.1. DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES D'IMPREGNATION PAR TREMPAGE DE L'EPDM DANS UNE SOLUTION DE PRODAN® (SOLVANT METHANOL) .....** 113

III.1.1. Concentration optimale du Prodan® pour l'imprégnation des films d'EPDM..... 113

III.1.2. Condition d'imprégnation des films d'EPDM dans une solution de concentration  $5.10^{-3}$  M Prodan® .....

**III.2. EVOLUTION DE LA POLARITE DE L'EPDM AU COURS DE LA PHOTOOXYDATION .....** 115

III.2.1. Spectres d'absorption IR des films d'EPDM photooxydés..... 115

III.2.2. Analyses de l'émission de fluorescence du Prodan® dans les films d'EPDM photooxydés ..... 117

|  |            |
|--|------------|
| <b>IV. CARACTERISATION DE LA POLARITE DES FILMS DE PKHJ® AU COURS DE LA PHOTOOXYDATION.....</b>                          | <b>123</b> |
| <b>IV.1. CONDITIONS OPTIMALES D'IMPREGNATION DE PRODAN® DANS UN FILM DE PKHJ® .....</b>                                  | <b>123</b> |
| <b>IV.2. PHOTOOXYDATION DES FILMS DE PKHJ® .....</b>   | <b>124</b> |
| <b>IV.3. ANALYSES DE L'EMISSION DE FLUORESCENCE DU PRODAN® DANS LES FILMS DE PKHJ® PHOTOOXYDES .....</b>                 | <b>125</b> |
| <b>CONCLUSION.....</b>   | <b>128</b> |
| <b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>   | <b>129</b> |
| <br>   |            |
| <b>CHAPITRE V : UTILISATION DU PYRENE COMME SONDE DE LA PHOTOOXYDATION DE L'EPDM ET DE LA PKHJ®.....</b>                 | <b>131</b> |
| <b>INTRODUCTION.....</b>   | <b>133</b> |
| <b>I. CARACTERISATION DE L'EMISSION DE FLUORESCENCE DU PYRENE EN SOLUTION.....</b>                                       | <b>134</b> |
| <b>I.1. CAS DU PYRENE DANS LE METHANOL .....</b>   | <b>134</b> |
| <i>I.1.1. Absorption UV du Pyrène à différentes concentrations dans le méthanol.....</i>                                 | <i>134</i> |
| <i>I.1.2. Emission de fluorescence du Pyrène dans le méthanol.....</i>   | <i>135</i> |
| <i>I.1.3. Influence de la concentration du Pyrène dans le méthanol sur « l'échelle Py ».....</i>                         | <i>135</i> |
| <b>I.2. CAS DU PYRENE DANS L'HEPTANE, L'ACETONE ET LE DMSO .....</b>   | <b>136</b> |
| <i>I.2.1. Absorption UV du Pyrène dans l'heptane, l'acétone et le DMSO .....</i>   | <i>136</i> |
| <i>I.2.2. Emission de fluorescence du Pyrène dans l'heptane, le méthanol, l'acétone et le DMSO .....</i>                 | <i>137</i> |
| <i>I.2.3. Caractérisation de « l'échelle Py » du Pyrène dans l'heptane, méthanol, l'acétone et le DMSO ....</i>          | <i>137</i> |
| <b>II. CARACTERISATION DE L'EMISSION DE FLUORESCENCE DU PYRENE DANS LES FILMS D'EPDM PHOTOOXYDES .....</b>               | <b>138</b> |
| <b>II.1. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE DES FILMS D'EPDM PHOTOOXYDES .....</b>  | <b>138</b> |
| <i>II.1.1. Spectres UV des films d'EPDM au cours de la photooxydation.....</i>   | <i>138</i> |
| <i>II.1.2. Spectres IR des films d'EPDM au cours de la photooxydation .....</i>  | <i>139</i> |
| <b>II.2. CARACTERISATION DE L'EMISSION DE FLUORESCENCE DU PYRENE EN FONCTION DE LA PHOTOOXYDATION DE L'EPDM.....</b>     | <b>141</b> |
| <i>II.2.1. Spectres UV des films d'EPDM photooxydés/Pyrène.....</i>  | <i>141</i> |
| <i>II.2.2. Emission de fluorescence du Pyrène dans les films d'EPDM photooxydés/Pyrène.....</i>                          | <i>142</i> |
| <b>III. CARACTERISATION DE L'EMISSION DE FLUORESCENCE DU PYRENE DANS LES FILMS DE PKHJ® PHOTOOXYDES.....</b>             | <b>147</b> |
| <b>III.1. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE DES FILMS DE PKHJ® PHOTOOXYDES .....</b>                                     | <b>147</b> |
| <i>III.1.1. Spectres UV des films de PKHJ® au cours de la photooxydation .....</i>                                       | <i>147</i> |
| <i>III.1.2. Spectres IR des films de PKHJ® au cours de la photooxydation .....</i>                                       | <i>148</i> |
| <b>III.2. CARACTERISATION DE L'EMISSION DE FLUORESCENCE DU PYRENE EN FONCTION DE LA PHOTOOXYDATION DE LA PKHJ® .....</b> | <b>149</b> |
| <i>III.2.1. Spectres UV des films de PKHJ® photooxydés/Pyrène .....</i>  | <i>149</i> |

|  |            |
|--|------------|
| III.2.2. Emission de fluorescence du Pyrène dans les films de PKHJ® photooxydés/Pyrène .....   | 150        |
| <b>CONCLUSION.....</b>   | <b>154</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>   | <b>155</b> |
|  |            |
| <b>CHAPITRE VI : UTILISATION DU NAPHTALENE COMME SONDE D'ARCHITECTURE<br/>MACROMOLECULAIRE.....</b>                                  | <b>157</b> |
| <b>INTRODUCTION.....</b>   | <b>159</b> |
| <b>I. CARACTERISATION DU RESEAU D'UN POLYMERE RETICULE PAR<br/>THERMOPOROSIMETRIE .....</b>  | <b>161</b> |
| I.1. CALIBRATION DE LA TECHNIQUE DE THERMOPOROSIMETRIE PAR LA SILICE POREUSE .....   | 161        |
| I.2. CARACTERISATION DU RESEAU DE XLEPDM PAR THERMOPOROSIMETRIE.....   | 163        |
| I.3. CARACTERISATION DU RESEAU DE XLPE PAR THERMOPOROSIMETRIE .....  | 164        |
| <b>II. CARACTERISATION DE L'ARCHITECTURE MACROMOLECULAIRE PAR<br/>EMISSION D'EXCIMERE DU NAPHTALENE .....</b>                        | <b>166</b> |
| <b>II.1. CARACTERISATION DU RESEAU DE XLEPDM PAR IMPREGNATION DANS DIFFERENTS SOLVANTS....</b>                                       | <b>168</b> |
| II.1.1. Imprégnation de films XLEPDM dans des solutions de naphthalène/éthanol.....  | 168        |
| II.1.2. Imprégnation de films XLEPDM dans une solution de naphthalène/p-xylène.....  | 171        |
| II.1.3. Caractérisation de l'émission de fluorescence du naphthalène dans le p-xylène : seuil de formation<br>d'excimère .....       | 172        |
| II.1.4. Caractérisation du réseau de XLPE par imprégnation dans une solution de naphthalène/p-xylène                                 | 175        |
| <b>II.2. EMISSION DE FLUORESCENCE DU NAPHTALENE DANS LES FILMS POLYMERES GONFLES DANS LE<br/>    NAPHTALENE PUR (A 95°C).....</b>    | <b>181</b> |
| <b>III. CARACTERISATION DE LA FORMATION D'UN RESEAU DANS L'EPDM AU COURS<br/>DE LA PHOTOOXYDATION.....</b>                           | <b>185</b> |
| <b>III.1. MESURE DE LA FRACTION DE GEL DE L'EPDM AU COURS DE LA PHOTOOXYDATION.....</b>  | <b>185</b> |
| <b>III.2. CARACTERISATION DU RESEAU DANS L'EPDM AU COURS DE LA PHOTOOXYDATION PAR<br/>    THERMOPOROSIMETRIE.....</b>                | <b>185</b> |
| <b>III.3. CARACTERISATION DU RESEAU DANS L'EPDM AU COURS DE LA PHOTOOXYDATION PAR EMISSION<br/>    D'EXCIMERE DU NAPHTALENE.....</b> | <b>187</b> |
| <b>CONCLUSION.....</b>   | <b>189</b> |
| <b>RÉFÉRENCES .....</b>  | <b>191</b> |
| <b>CONCLUSION GENERALE.....</b>  | <b>195</b> |



# **Introduction générale**



Si les mécanismes de dégradation d'un grand nombre de polymères ont déjà été étudiés, très peu de travaux ont porté sur les relations entre évolution de la structure chimique et modifications de l'organisation des chaînes macromoléculaires (l'architecture macromoléculaire) au cours du vieillissement. C'est dans ce contexte que s'inscrit l'un des objectifs actuels du groupe POPPI, visant à mettre en place de nouvelles méthodologies pour caractériser et mesurer l'impact du photovieillissement sur l'architecture macromoléculaire des matériaux polymères.

L'architecture et la microstructure peuvent être fortement modifiées par les réactions de réticulations et/ou de coupures de chaînes et par l'évolution de la cristallinité provoquée par l'oxydation du polymère. L'objectif principal de cette thèse était d'utiliser des molécules dont les propriétés de fluorescence sont susceptibles d'être affectées par le vieillissement, et qui joueraient alors le rôle de sondes de l'architecture moléculaire et des interfaces. Les modifications chimiques et l'évolution de l'architecture résultant du vieillissement du polymère ont été analysées à l'aide des techniques « conventionnelles » (spectroscopies IR et UV-visible, fraction de gel, DSC). Nous avons suivi en parallèle l'évolution des propriétés spectroscopiques des molécules sondes, l'objectif étant alors de corréliser les modifications des propriétés optiques des sondes avec la dégradation des matériaux polymères.

Deux problématiques principales ont été abordées tout au long de ce travail. L'influence du processus de photooxydation sur la polarité des polymères et aussi, la modification de l'architecture macromoléculaire résultant de la réticulation des chaînes polymères au cours du photovieillissement ont été étudiées. L'objectif majeur de cette étude était de pouvoir relier la variation de la polarité à la modification de la structure chimique du polymère et de faire de la technique de fluorescence un outil de compréhension de la modification de l'architecture macromoléculaire. Pour ce faire, le vieillissement des polymères a été analysé à deux échelles : à l'échelle moléculaire, avec l'identification des espèces chimiques formées au cours du processus de photodégradation, puis à l'échelle macromoléculaire, avec un suivi de la formation d'un réseau dans un polymère photooxydé.

La validité de l'approche par fluorescence a été réalisée en comparant les résultats obtenus par d'autres techniques comme la spectroscopie infrarouge, les tests de fraction de gel ou les analyses calorimétriques.

Le premier chapitre de ce manuscrit consacré à la bibliographie fait un rappel sur le mécanisme général de photovieillissement des polymères. Une généralité de l'impact du photovieillissement sur l'architecture macromoléculaire ainsi que le processus de

photooxydation de quelques principaux polymères étudiés dans ce travail y sont détaillés. Il présente aussi une introduction de la technique de fluorescence et un état de l'art de l'utilisation des sondes fluorescentes dans la caractérisation des environnements donnés (polymères et solutions).

Le second chapitre est relatif à la partie expérimentale. Il présente les conditions de préparation des échantillons et une description des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Nous avons consacré le troisième chapitre à l'élaboration de films polymères/sonde fluorescente. Différentes approches de mélange des sondes aux polymères ont été présentées. Nous avons aussi évalué la possibilité de caractériser les polymères par irradiation d'un mélange polymère/sonde fluorescente. De plus, la méthode par imprégnation de sonde dans le polymère photooxydé a été étudiée.

Dans le quatrième chapitre l'impact de la photooxydation sur la polarité des polymères a été évalué sur des polymères avant et après irradiation. Pour ce faire, le potentiel du Prodan® comme sonde sensible à la polarité, a été étudié dans les matrices polymères. La caractérisation de polymères apolaires (EPDM, PE) et polaire (PKHJ®) a été réalisée.

Le cinquième chapitre a été consacré à l'utilisation du Pyrène comme sonde fluorescente de mesure de polarité dans les polymères au cours de la photooxydation. A la différence du Prodan®, le Pyrène est sensible uniquement à la polarité d'un environnement donné. Ce chapitre présente les études de durée de vie d'émission de fluorescence et de variation des bandes vibrationnelles du Pyrène dans les matrices polymères avant et après irradiation.

Le sixième et dernier chapitre porte sur l'utilisation du naphthalène comme sonde d'architecture macromoléculaire. Il présente une caractérisation du réseau d'EPDM au cours du processus de photooxydation par émission d'excimère du naphthalène ainsi qu'une comparaison avec les techniques thermoporosimétrie et de fraction de gel.

# **Chapitre I**

## **Etude bibliographique**



## Introduction

Ce premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Il est structuré en trois parties. Il sera question premièrement de faire un rappel sur le vieillissement des polymères, et aussi, de fournir les connaissances nécessaires pour la compréhension des mécanismes de photodégradation. Une étude de cas sera réalisée sur deux polymères utilisés dans le cadre de cette thèse. La description de l'impact du photovieillissement sur le poly (bisphénol-A-co-epichlorohydrine) (PKHJ®) et une analyse multi-échelle de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) seront exposées.

Dans une seconde partie, nous présenterons la technique de caractérisation par émission de sonde fluorescente. Il s'agira de définir les paramètres de sensibilité des sondes fluorescentes mesurés. Quelques études de caractérisation des polymères par émission de sonde fluorescente rapportées par la littérature seront présentées. Cette bibliographie nous permettra de définir les approches pour l'application de la technique de fluorescence dans la caractérisation des polymères au cours de leur vieillissement.

Une troisième et dernière partie porte sur une bibliographie des sondes fluorescentes utilisées dans cette thèse.

## I. Généralités sur le vieillissement des polymères

En conditions d'utilisation, les matériaux polymères subissent différents types d'agressions. La dégradation de ces matériaux conduit à une altération sévère de leurs propriétés fonctionnelles, rendant alors ces derniers impropres à l'usage pour lequel ils avaient initialement été prévus [1]. La dégradation peut être due à un processus de vieillissement dit physique ou un vieillissement chimique.

Dans le cas d'un vieillissement physique, il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules, seule la configuration spatiale ou la composition du matériau est affectée [2]. On distingue essentiellement deux mécanismes importants de vieillissement physique : le processus de relaxation structurale qui peut être décrit comme une évolution vers l'équilibre et le processus d'absorption-désorption. Ce dernier se produit lorsque l'environnement contient une espèce miscible au polymère. Elle est absorbée par le polymère jusqu'à l'équilibre des potentiels chimique (solvants, gaz, eau etc...). La présence de petites molécules d'adjuvants dans le polymère peut induire une migration dans l'environnement vers l'équilibre des potentiels chimiques. La perte des adjuvants entraîne bien entendu la perte des propriétés qu'ils apportaient (souplesse pour les plastifiants, stabilité pour les stabilisants, etc...) [2].

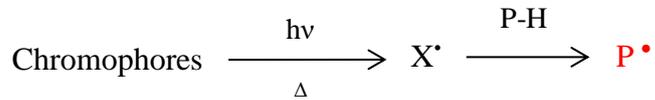
Dans le cas du vieillissement chimique qui est largement présenté dans cette bibliographie, il y a modification de la structure chimique des macromolécules. Il peut se produire en milieu aérobie ou anaérobie. Les macromolécules sont susceptibles de réagir sous l'effet de leur instabilité propre en général aux températures supérieures à l'ambiante ou sous l'effet d'irradiation UV ou par irradiations ionisantes [3]. Nous allons nous intéresser uniquement au cas du vieillissement sous l'effet d'irradiation UV et en présence d'oxygène, c'est-à-dire dans des conditions de photooxydation.

### I.1. Mécanisme général de photooxydation des polymères

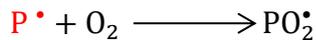
A l'échelle moléculaire, la photooxydation va être induite par une interaction entre les rayonnements UV et un facteur intrinsèque ou introduit au cours de la polymérisation du polymère ou de son stockage (chromophores hydroperoxydes, carbonyle, insaturation...). Ces impuretés peuvent également être externes (traces de catalyseur, additifs, passé thermique...) [4,5]. Dès lors que le polymère est en présence d'oxygène, ce dernier tend à réagir rapidement

avec les radicaux [3]. La photooxydation met en jeu un mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne [4,6,7] (Schéma I.1).

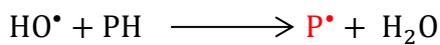
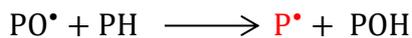
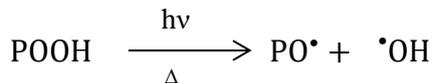
### Etape 1 : Amorçage



### Etape 2 : Propagation



### Etape 3 : Ramification



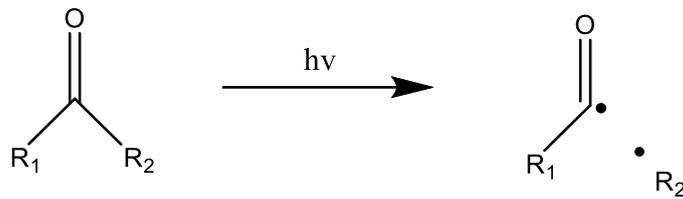
### Etape 4 : Terminaison



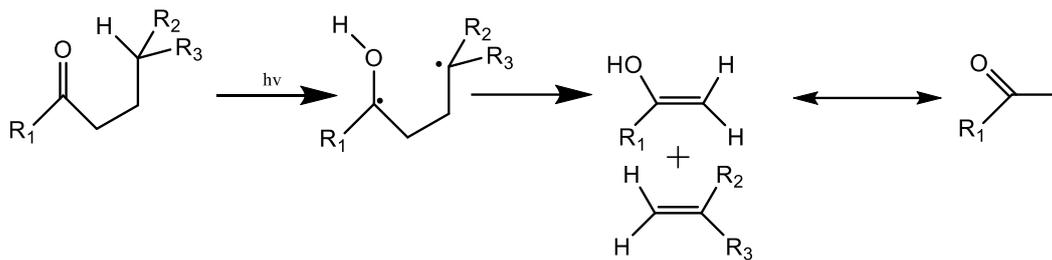
**Schéma I.1** : Mécanisme général d'oxydation radicalaire en chaîne [4].

L'absorption d'un photon par un chromophore (lié à un défaut de structure ou intrinsèque au polymère) conduit par arrachage d'hydrogène à la formation d'un macro-radical (P<sup>•</sup>) (Etape 1). L'étape de propagation conduit à la formation d'hydroperoxydes et de macro-radicaux (Etape 2). Les hydroperoxydes, instables sous l'effet de la lumière et de la chaleur, vont se décomposer et former des radicaux alkoxydes (PO<sup>•</sup>) et hydroxyles (HO<sup>•</sup>) qui vont conduire à la formation de produits d'oxydation, à la coupure de chaînes et à l'amorçage d'une nouvelle chaîne d'oxydation (Etape 3). La terminaison correspond à la formation de produits inertes ou peu réactifs par recombinaison de deux macro-radicaux (réticulation) (Etape 4). Pour de nombreux polymères, la photooxydation génère des cétones. Ces cétones sont chromophores au-delà de 300 nm et subissent des réactions de dégradation de type Norrish I et Norrish II

[8,9]. Ces mécanismes de dégradation des cétones sont respectivement présentés par le schéma I.2 et le schéma I.3.



**Schéma I.2** : Mécanisme de réaction de Norrish I [8].



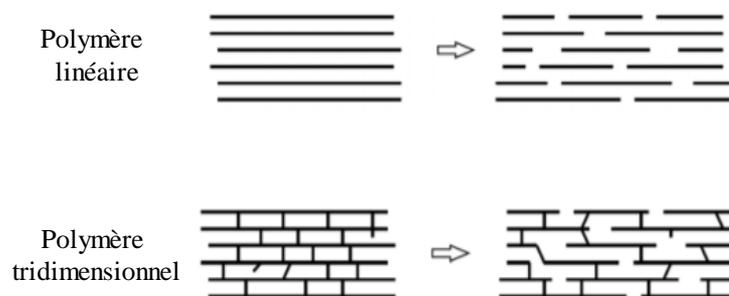
**Schéma I.3** : Mécanisme de réactions de Norrish II [8].

## I.2. Impact du photovieillissement sur l'architecture macromoléculaire

Le photovieillissement implique des coupures de chaînes et/ou des réticulations qui vont modifier l'architecture macromoléculaire. L'architecture macromoléculaire se réfère aux variables structurales ou à l'agencement des structures monomères qui constituent le polymère [10].

### I.2.1. Impact des coupures de chaînes sur l'architecture macromoléculaire

Les coupures de chaînes se traduisent par une diminution de la masse moléculaire moyenne du polymère (Schéma I.4).



**Schéma I.4** : Impact des coupures de chaînes sur l'architecture des polymères [11].

Elle peut être caractérisée par la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le cas des polymères solubles. Dans l'exemple d'un polymère linéaire, chaque coupure de chaîne va créer une nouvelle macromolécule. Le nombre de coupure peut être calculé par l'équation (I.1) :

$$s = \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{no}} \text{ Équation (I.1)}$$

Avec  $M_{no}$  et  $M_n$  respectivement la masse molaire moyenne en nombre initiale et au temps  $t$ . Cette relation permet d'utiliser le calcul de la masse molaire comme méthode de caractérisation des coupures de chaînes [12].

### I.2.2. Impact de la réticulation sur l'architecture macromoléculaire

C'est le processus inverse de la coupure de chaîne, il se traduit par la création de liaisons covalentes et la formation de ponts entre les segments voisins de macromolécules (Schéma I.5).



**Schéma I.5** : Impact de la réticulation de chaînes sur l'architecture des polymères [11].

Contrairement à la coupure de chaîne, la réticulation se traduit par une augmentation de la masse moléculaire moyenne due à la création de liaisons covalentes entre les différentes chaînes moléculaires. Elle est à l'origine de l'apparition de nœuds et de ponts entre les chaînes macromoléculaires [1]. Ces deux mécanismes interviennent dans la plupart des cas simultanément, rendant ainsi l'étude de la photooxydation des polymères complexes [13–15].

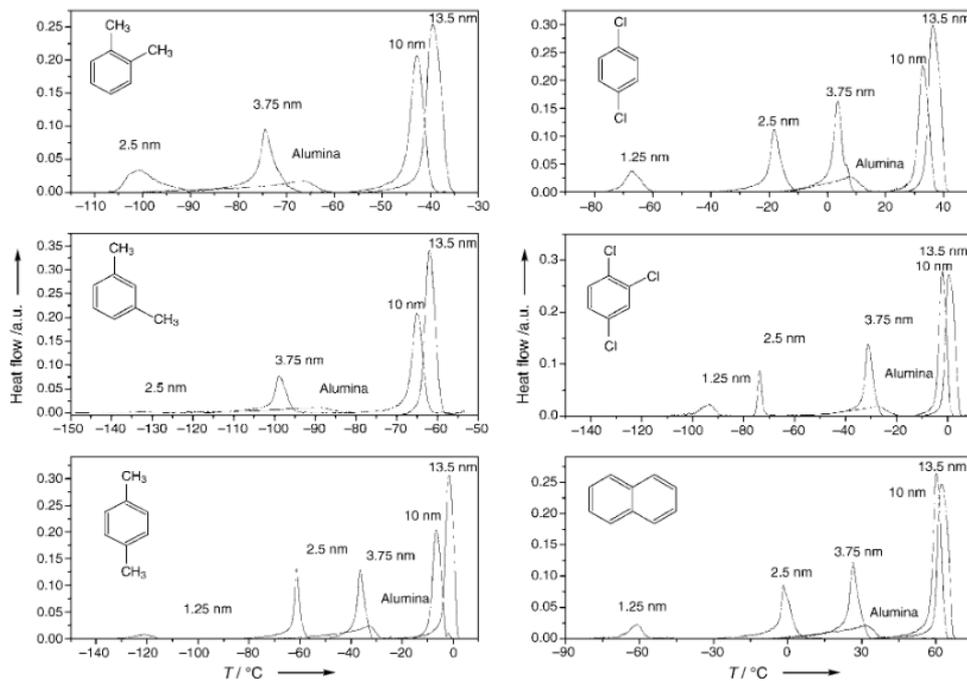
De nombreux auteurs utilisent le calcul du taux d'insolubilité (fraction de gel) et la technique calorimétrique de thermoporosimétrie pour évaluer le taux de réticulation [16–18].

Les études de thermoporosimétrie font une analogie entre la notion de maille au cours de la réticulation des polymères et les pores présents dans les matrices rigides.

#### A) Thermoporosimétrie

La technique de thermoporosimétrie, mise au point par Kuhn [19], a ensuite été développée par plusieurs autres auteurs pour la caractérisation des élastomères [16,20–27]. L'application de la thermoporosimétrie dans l'analyse des élastomères repose sur l'étude des

transitions de phase (cristallisation ou fusion) subies par un solvant confiné dans le volume de maille d'un matériau. Un polymère, gonflé dans un solvant jusqu'à l'équilibre thermodynamique, montrera un signal thermique qui est fonction de la taille du réseau de maille [23]. Baba *et al.* [16], à partir des essais de calibration dans le gel de silice et avec différents solvants de gonflement des matrices polymères réticulées, montrent la dépendance des pics de cristallisation du solvant confiné à la taille du réseau poreux. Elle s'illustre par une décroissance de la température de cristallisation avec la taille des pores (Figure I.1).



**Figure I.1** : Thermogrammes de six solvants organiques (O-, m-, p-xylène, p-dichlorobenzène, 1, 2, 4-trichlorobenzène et naphthalène) confinés dans le gel de silice de référence (13,5, 10, 3,75, 2,5 et 1,25 nm). Le confinement dans l'alumine est aussi présenté. Seuls les pics de confinement sont présentés [16].

Un modèle mathématique établi et propre à chaque solvant permet d'estimer la taille du réseau de maille dans les polymères à partir de l'équation (I.2).

$$R_p = f\left(\frac{1}{\Delta T}\right); \Delta T = T_p - T_0 \text{ Équation (I.2) [16]}$$

Avec  $T_0$  la température de transition thermique du solvant libre,  $T_p$  celle du solvant confiné dans les pores du réseau et  $R_p$  la taille de pore ou maille.

## B) Fraction de gel ou fraction insoluble

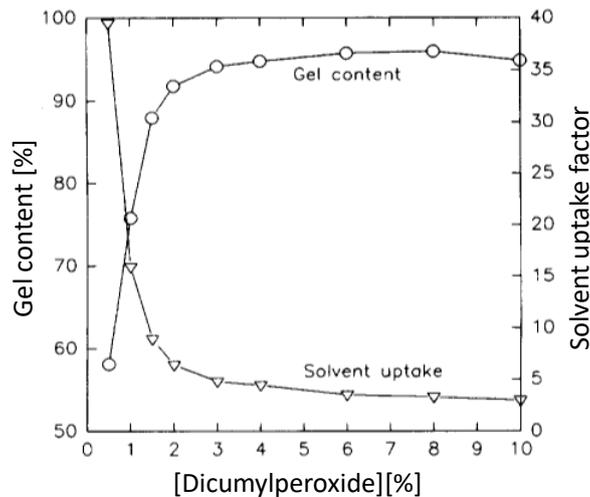
La fraction de gel quant à elle est basée sur l'interaction entre un polymère et un bon solvant [28–30]. La formation des liaisons entre chaînes moléculaires au cours de la réticulation est responsable de l'insolubilité du polymère en présence d'un solvant.

$$G_f = \left( \frac{M_{ins}}{M_i} \right) \quad \text{Équation (I.3) [29] et}$$

$$f = \frac{M_g}{M_{ins}} \quad \text{avec } M_g = (M_{\text{Polymère gonflé}} - M_{\text{Polymère à sec}}) \quad \text{Équation (I.4) [28]}$$

$M_i$  et  $M_{ins}$  représentent respectivement la masse initiale et la masse obtenue après extraction dans un solvant et  $G_f$  la fraction de gel.  $M_g$  représente la masse du gel après gonflement et  $f$  le taux de gonflement.

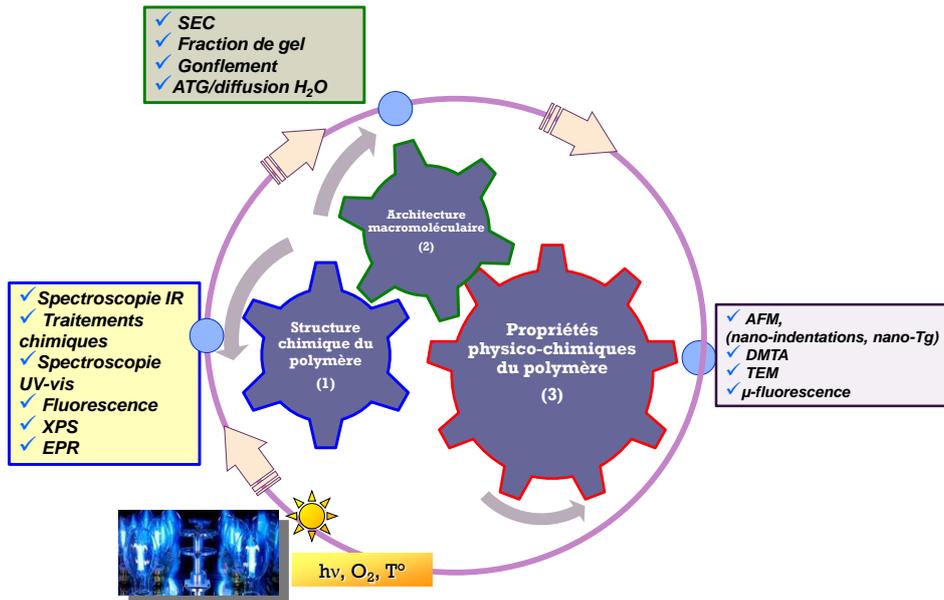
M. Celina *et al.* [28] ont par exemple utilisé la mesure de fraction de gel et du taux de gonflement pour caractériser et étudier la réticulation du polyéthylène au peroxyde de dicumyle qui est un des polymères de cette étude. La principale observation est celle de l'augmentation de  $G_f$  en fonction de la fraction de dicumyle dans le polymère.



**Figure I.2 :** Fraction de gel et taux de gonflement dans le polyéthylène réticulé au peroxyde de dicumyle [28].

Ces auteurs ont montré que la caractérisation du réseau par extraction au solvant est en général marquée par une augmentation de la fraction de gel et une diminution du taux de gonflement avec l'augmentation de la concentration en réticulant. Ces variations sont observées jusqu'à une fraction de 3% en peroxyde de dicumyle. Cette étude montre qu'au-delà d'un seuil de réticulation, il devient difficile de suivre la réticulation de chaînes par les mesures de fraction de gel et de taux de gonflement (formation de réseau très denses).

De manière générale, une approche de caractérisation dite multi-échelle est nécessaire pour comprendre l'impact de ces réactions en chaîne sur les propriétés des polymères (Schéma I.6).



**Schéma I.6** : Schéma synoptique de l'approche multi-échelle de la caractérisation des matériaux polymères vieillis.

On définit l'analyse multi-échelle comme l'analyse de l'échelle moléculaire aux propriétés d'usage des polymères. Pour cela, on distingue un nombre important d'outils de caractérisation de l'impact du photovieillissement sur le polymère. Cependant, la caractérisation de la modification de l'architecture macromoléculaire reste peu explorée.

Nous allons nous intéresser à la modification de l'architecture macromoléculaire induite par la réticulation des chaînes moléculaires.

Les techniques mentionnées précédemment à savoir la fraction de gel et la thermoporosimétrie sont les plus couramment utilisées. Cependant, ces dernières ont plusieurs inconvénients.

La littérature montre que la thermoporosimétrie développée pour caractériser le réseau, par la mesure de la distribution de taille de mailles dans un polymère réticulé, est une technique qui s'applique essentiellement aux polymères à très forte densité de réticulation [16,21,25,31]. Le problème provient du taux de gonflement pouvant être atteint en présence du solvant de thermoporosimétrie. La conséquence d'un faible taux de confinement du solvant dans le polymère par rapport au taux de solvant libre à la surface du polymère limite de manière significative la sensibilité de cette technique [32].

La mesure de la fraction de gel est une technique propre au système moins dense. Elle dépend de l'interaction entre le solvant et le polymère. Le changement de polarité dans un polymère

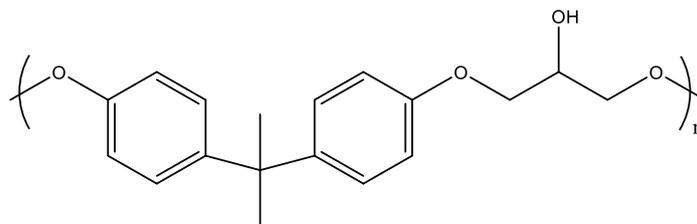
au cours du vieillissement peut influencer sa solubilité dans un solvant, et par conséquent, affecter le taux d'insolubles dans le polymère. Il serait difficile de faire la différence entre les insolubilités dues à la variation de la polarité de celles provenant de la réticulation de chaînes. De nombreux travaux montrent également que la mesure du taux d'insoluble (fraction de gel) n'est pas représentative de la densité de taux de réticulation dans le polymère étudié [33–35]. En résumé, les techniques couramment utilisées permettent de caractériser soit un système à faible densité de réticulation soit un système très dense.

Nous allons travailler sur deux axes : la modification de la structure chimique donc de l'oxydation puis l'architecture macromoléculaire. L'objectif est de proposer une nouvelle méthodologie pour caractériser la création d'un réseau dans une matrice polymère réticulé, mais aussi de caractériser l'évolution de la polarité dans un polymère photooxydé.

Dans la partie qui suit nous présenterons une revue bibliographique des effets de la photooxydation sur la structure chimique des polymères utilisés dans cette thèse : la résine phénoxy PKHJ® et l'éthylène propylène diène monomère (EPDM).

### I.3. Photooxydation de la résine époxy PKHJ®

Les résines époxy constituent une classe de matériaux polymères très importante caractérisée par la présence d'une ou de plusieurs fonctions époxy ou époxyde (Schéma I.7).



**Schéma I.7 :** Structure chimique du Poly (bisphénol-A-co-epichlorohydrine) (PKHJ®).

La photooxydation de la PKHJ® peut être induite et directe (présence de groupe dans la structure chimique susceptible de former un radical après irradiation). Le mécanisme de dégradation de ce polymère dans une enceinte de photovieillissement accéléré a été étudié par Malajati dans le cadre de son travail de thèse [36] et le mécanisme de dégradation est représenté sur le Schéma I.8.

La photooxydation de la PKHJ® provoque la formation des composés hydroxylés (IR : à  $3280\text{ cm}^{-1}$ ) et une accumulation des produits carbonylés (IR : à  $1735\text{ cm}^{-1}$ ). Ces produits

absorbants en IR ont été identifiés après des réactions de dérivation chimique sur les films de polymères irradiés.

Le mécanisme de dégradation implique principalement la réactivité des fonctions éthers aromatiques (bande IR à  $1039\text{ cm}^{-1}$ ) par oxydation des groupes  $\text{CH}_2$  situés en  $\alpha$  de la liaison  $\text{C-O-C-}$  (Schéma I.8). Cette oxydation, induite par les macro-radicaux, conduit à la formation d'hydroperoxydes (4) [36]. Ce sont donc des structures de type phénylformiates de bouts de chaînes (bande IR à  $1735\text{ cm}^{-1}$ ) qui constituent le photoproduit principal formé par irradiation ( $\lambda > 300\text{ nm}$ ) par coupure en  $\beta$  des radicaux alkoxy (Schéma I.8) [36].

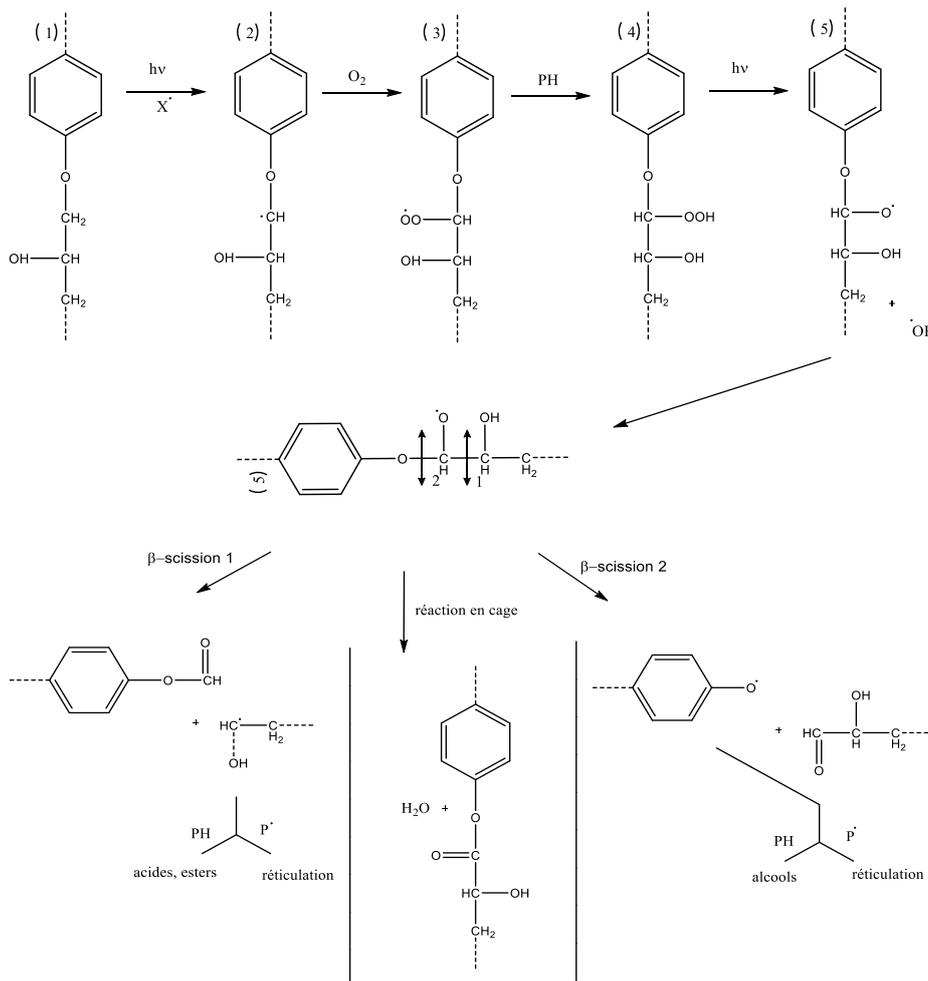
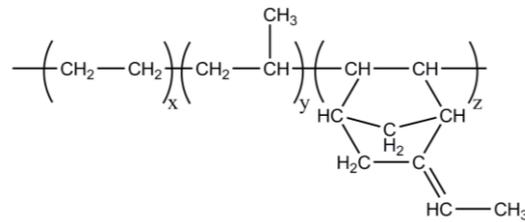


Schéma I.8 : Mécanisme de photooxydation de la PKHJ® [36, 37].

#### I.4. Photooxydation de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM)

Les élastomères, encore appelés « caoutchoucs », représentent une grande famille de matériaux polymères naturels ou synthétiques et sont utilisés dans un grand nombre d'applications. L'éthylène propylène diène monomère (EPDM) fait partie de cette famille de matériaux, c'est un polymère à squelette hydrocarboné avec un petit nombre d'insaturation

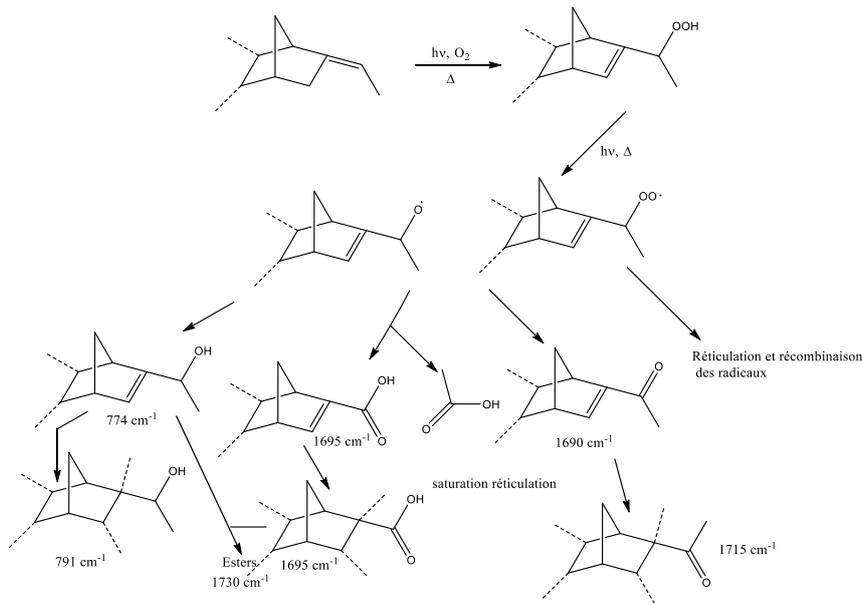
comme groupements latéraux. Il résulte de la copolymérisation de trois monomères : l'éthylène, le propylène et un diène (monomère insaturé non conjugué) [38] (Schéma I.9).



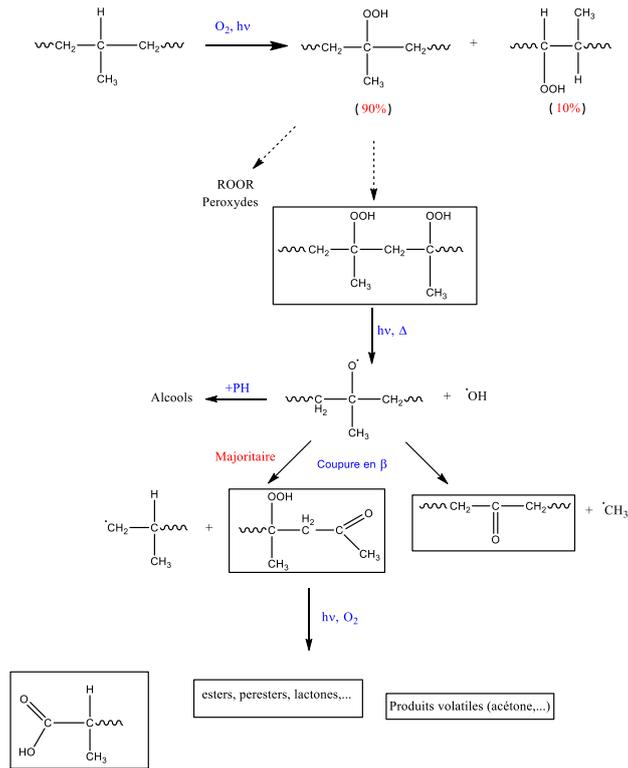
**Schéma I.9** : Structure chimique de l'EPDM.

La photooxydation de l'EPDM est induite par les impuretés chromophores (absence de chromophore intrinsèque). Le comportement de ce polymère en photooxydation se traduit par un mécanisme de réticulation des chaînes et de coupures de chaînes [39,40].

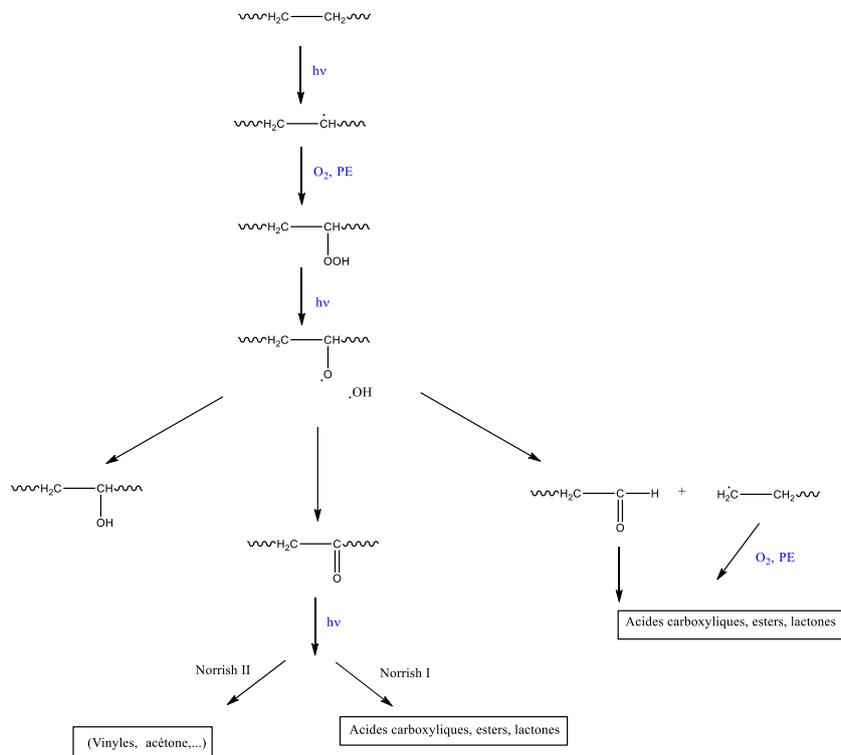
Le mécanisme de photooxydation de l'EPDM a été proposé en prenant en compte de façon séparée les trois copolymères du polymère (Schémas I.10, I.11 et I.12) [41-45].



**Schéma I.10** : Mécanisme de photooxydation du 5-éthylidène-2-norbornène (ENB) dans un film d'EPDM photooxydé [41,42].



**Schéma I.11** : Mécanisme simplifié de photooxydation du polypropylène (PP) dans un film d'EPDM photooxydé [43,44].



**Schéma I.12** : Mécanisme simplifié de photooxydation du polyéthylène (PE) dans un film d'EPDM photooxydé [45].

On observe principalement la formation et l'accumulation des produits hydroxylés ( $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ ) et carbonylés ( $1900-1500\text{ cm}^{-1}$ ) au cours de la photooxydation de l'EPDM [39]. La photooxydation se traduit par la formation d'hydroperoxydes ( $3550\text{ cm}^{-1}$ ) et d'alcools ( $3616\text{ cm}^{-1}$ ) ainsi que des groupes carbonyles insaturés ( $1695\text{ cm}^{-1}$ ). Les bandes caractéristiques de l'ENB diminuent en fonction du temps d'irradiation mais de nouvelles bandes apparaissent vers  $870\text{ cm}^{-1}$ . Il s'agit d'un changement de structure et non d'une consommation de double liaison [41]. La photostabilité de l'EPDM dépend du type et du taux en diène. Un pourcentage élevé en diène accroît l'instabilité photochimique de l'EPDM [39,46–49]. Le taux d'hydroperoxydation dépend généralement de la nature chimique et de la réactivité des unités monomères contenant des insaturations [50]. Cette forte réactivité vis-à-vis des processus d'oxydation a été attribuée à la présence de deux mécanismes compétitifs qui consistent en une soustraction d'hydrogène et des réactions d'addition qui impliquent à la fois les positions allyliques et les doubles liaisons [51].

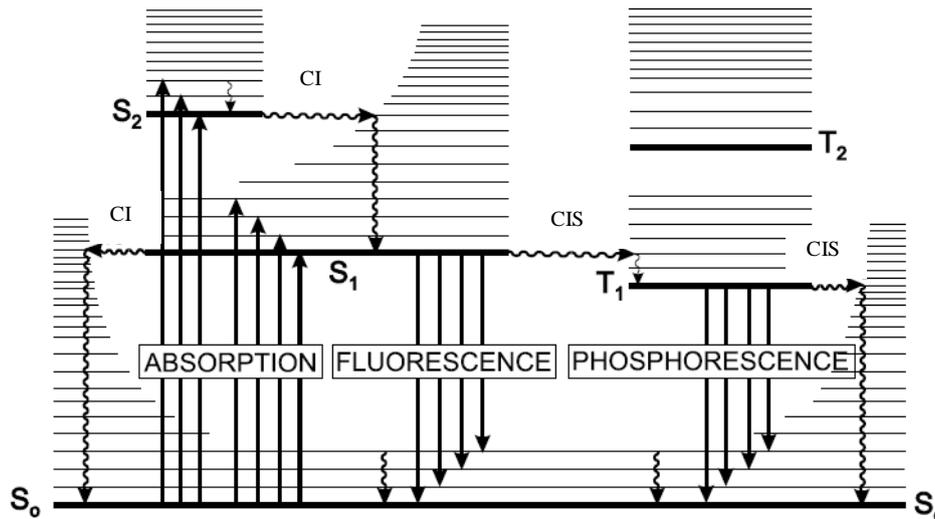
## II. Généralités sur la fluorescence

La fluorescence est un outil important dans l'investigation des systèmes physico-chimique, biochimique et biologique [52]. Elle présente de nombreux avantages dûs à sa sélectivité, à sa haute sensibilité, et aussi à sa courte durée de détection ( $< 10^{-9}\text{s}$ ). Elle est aussi considérée comme une méthode non invasive, non destructive et capable d'être utilisée pour des analyses in situ [53]. La majorité des polymères, des micelles, des lipides etc..., sont non fluorescents, ainsi la sonde de fluorescence doit être ajoutée au système à analyser [54]. Pour être utilisée comme sonde, une molécule fluorescente doit être sensible à au moins un paramètre du microenvironnement (polarité, mobilité, acidité,...) [53].

### II.1. Introduction sur les sondes fluorescentes

Une molécule possède la propriété de sonde fluorescente lorsqu'elle est capable d'absorber de la lumière à une longueur d'onde donnée puis d'émettre un photon avec une énergie en fonction des caractéristiques de son microenvironnement (polarité, mobilité, acidité,...) [55].

Les processus de désexcitation qui suivent l'absorption d'un photon par une molécule, à savoir la conversion interne (CI), la fluorescence, le croisement inter-système (CIS), la phosphorescence sont résumés dans le diagramme de Perrin-Jablonski [56,57] (Schéma I.13).



**Schéma I.13** : Diagramme de Perrin-Jablonski [56,57].

Le schéma I.13 illustre le comportement du chromophore porté à un niveau d'énergie dit état excité. Nous allons nous intéresser seulement à la désexcitation qui s'accompagne d'une émission radiative. Ce phénomène peut se produire suivant deux mécanismes distincts :

- Un mécanisme, dit de fluorescence, qui correspond à l'émission d'un photon à partir du niveau vibrationnel de plus basse énergie (en milieu condensé) de l'état excité  $S_1$  (rarement  $S_n$  ( $n > 1$ )) vers les différents niveaux vibrationnels de l'état fondamental  $S_0$  ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), ce qui se traduit par une perte d'énergie et la formation de structure fine de fluorescence [57].
- Un mécanisme, dit de phosphorescence, qui concerne la transition radiative à partir de l'état triplet  $T_1$  (résultant de la conversion inter système) vers l'état fondamental  $S_0$  ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) [57].

## II.2. Grandeurs caractéristiques de l'émission de fluorescence

Les quatre grandeurs caractéristiques de l'émission de fluorescence d'une sonde sont le déplacement de Stokes, la durée de vie à l'état excité, le rendement quantique de fluorescence et la formation d'excimères ou d'exciplexes de fluorescence.

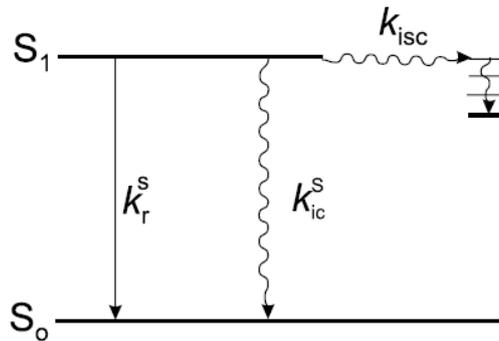
### ➤ Le déplacement de Stokes

Cette grandeur représente l'écart entre la longueur d'onde maximale de la première bande d'absorption et la longueur d'onde au maximum de l'émission de fluorescence (exprimé en nombre d'onde). Noté  $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$ , ce paramètre peut fournir des informations sur l'état excité de la molécule. Par exemple quand le moment dipolaire de la molécule

fluorescente est élevé à l'état excité comparé à celui de l'état fondamental, le déplacement de Stokes augmente avec la polarité [57]. Ceci sera particulièrement important dans le choix des sondes de polarité.

### ➤ Durée de vie de fluorescence

Une molécule portée à un état excité ( $S_1$ ) suite à l'absorption d'un photon lumineux peut subir divers processus. Comme nous avons relevé précédemment, son retour à l'état fondamental ( $S_0$ ) peut être dicté par un phénomène radiatif ou non radiatif.



**Schéma I.14** : Processus de relaxation d'une molécule de l'état excité  $S_1$  au niveau fondamental  $S_0$ .

Avec :

$k_r^S$  = constante de vitesse pour la désactivation radiative  $S_1$  à  $S_0$  avec émission de fluorescence.

$k_{isc}$  = constante de vitesse pour le croisement inter-système.

$k_{ic}^S$  = constante de vitesse pour la désactivation par conversion interne  $S_1$  à  $S_0$ .

$k_{nr}^S$  = constante de vitesse de la désactivation non radiative de l'état singulet.

Avec  $k_{nr}^S = k_{ic}^S + k_{isc}$

En l'absence de toute interaction intermoléculaire, une molécule fluorescente dans une solution diluée à la concentration ( $[A]$  en mol/L) aura une durée de vie de l'état excité  $S_1$  ( $\tau_s$ ) donnée par l'expression suivante :

$$\tau_s = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad \text{Équation (I.5)}$$

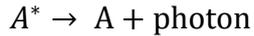
### ➤ Rendement quantique de fluorescence

Il permet de caractériser la propriété d'émission d'une molécule fluorescente. De ce fait, il représente la fraction de molécules excitées qui retournent à l'état fondamental  $S_0$  avec

émission de photons de fluorescence. Cette grandeur, notée ( $\Phi_f$ ), est donnée par l'expression suivante :

$$\Phi_f = \frac{\text{Nombre de photons émis}}{\text{Nombre de photons absorbés pendant le même temps}} = \frac{K_r^s}{K_r^s + K_{nr}^s} = K_r^s \tau_s \quad \text{Équation (I.6)}$$

Une autre grandeur caractéristique est l'intensité d'émission de fluorescence ( $i_f(t)$ ) qui correspond à la quantité de photons émis selon la réaction suivante.

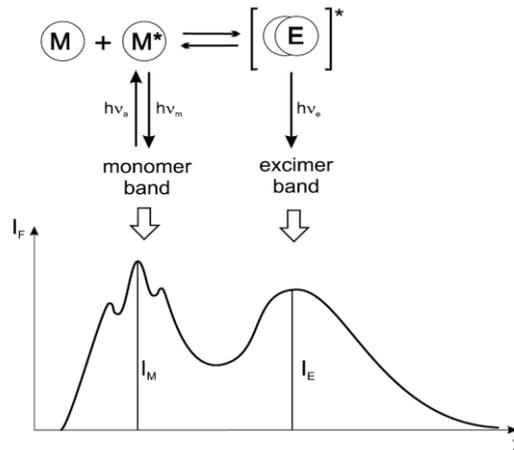


L'intensité d'émission de fluorescence ( $i_f$ ) est proportionnelle à la concentration de molécules encore à l'état excité et peut être résumée par l'expression :

$$i_f(t) = K_r^s [A^*] = K_r^s [A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \quad \text{Équation (I.7)}$$

### ➤ Formation d'excimères ou d'exciplexes

La formation des dimères à l'état excité (excimères) ( $E$ )\* se produit par contact entre une molécule fluorophore excitée ( $M^*$ ) et une molécule à l'état fondamental ( $M$ ). Dans le cas où ces molécules sont différentes, on parle d'exciplexes. Cette formation est un processus contrôlé par la diffusion. Elle se produit à des concentrations relativement élevées en fluorophore. Le nombre de collisions est influencé par la température et la viscosité du microenvironnement.



**Schéma I.15** : Formation d'un excimère et spectres d'émission de fluorescence du monomère et de l'excimère [54].

La bande de fluorescence correspondant à l'excimère est située à des longueurs d'onde plus grandes que celle du monomère et correspond à une bande d'émission large (non structurée)

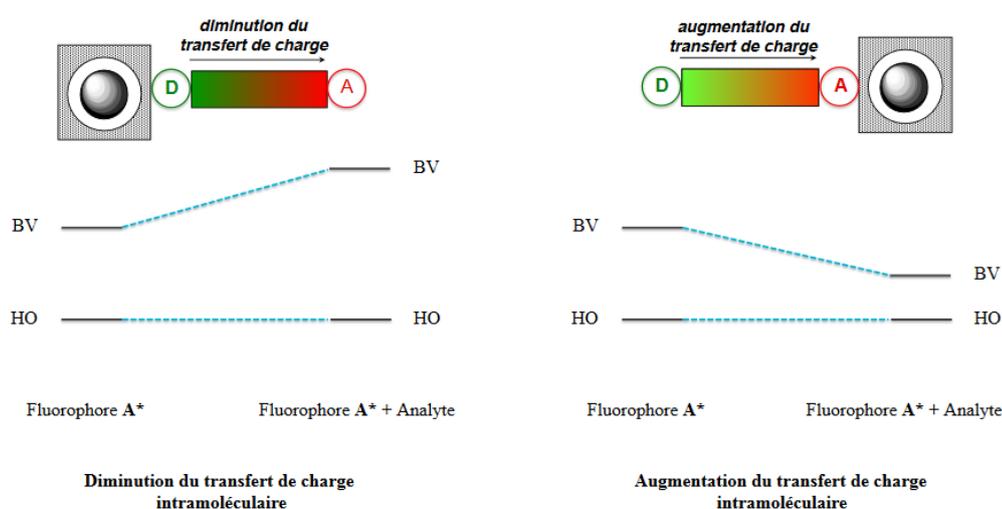
(Schéma I.15). Les excimères ont plus de chance de se former à partir de monomères qui ont une longue durée de vie à l'état excité [58]. La formation d'excimères requiert un contact (proche d'environ 3 à 4 Å) entre les orbitales  $\pi$  de deux noyaux aromatiques de deux fluorophores [54].

Nous avons structuré la dernière partie de cette bibliographie selon deux axes. Tout d'abord, la mesure de la polarité par sondes fluorescentes que nous allons utiliser pour caractériser la modification de la structure chimique d'un polymère au cours de la photooxydation. Nous présenterons aussi une bibliographie sur les sondes de mobilité moléculaire à utiliser pour caractériser l'architecture macromoléculaire au cours du processus de réticulation des polymères dans cette étude.

### III. Sondes fluorescentes de polarité et de mobilité moléculaire

#### III.1. Caractérisation de polarité par sondes fluorescentes

L'interaction de la sonde avec son microenvironnement est susceptible de modifier les niveaux d'énergie du fluorophore et dans le même temps le transfert de charge intramoléculaire. Cette interaction peut conduire à une diminution du transfert de charge intramoléculaire (déplacement hypsochrome de la longueur d'onde d'émission), ou à une augmentation du transfert de charge (déplacement bathochrome de la bande d'émission de fluorescence) [58].

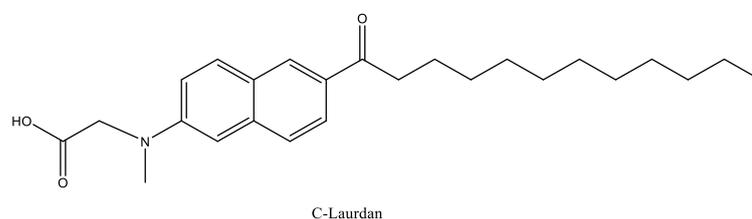


**Figure I.3 :** Diminution du transfert de charge intramoléculaire (gauche), et augmentation du transfert de charge intramoléculaire (droite) [58].

HO et BV représentent respectivement les orbitales moléculaires «Haute Occupée» et « Basse Vacante » et sont les orbitales les plus importantes à prendre en compte lors des phénomènes d'absorption et de fluorescence.

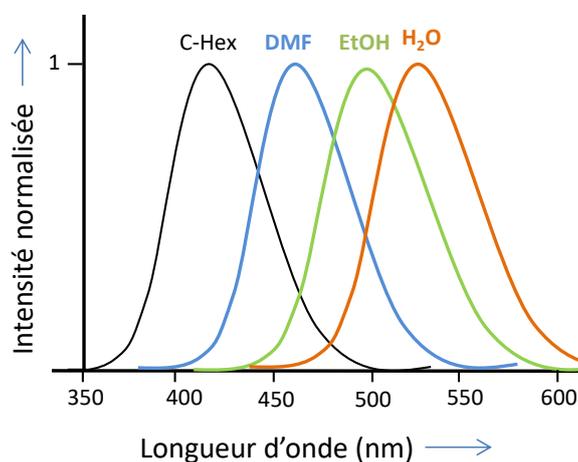
### III.1.1. Généralité sur l'utilisation des sondes fluorescentes de polarité

L'essentiel des travaux sur l'utilisation des sondes fluorescentes pour la mesure de la polarité présents dans la littérature porte en général sur les systèmes en solution. Kim *et al* [59], utilisent le 2-[N-méthyl-N-(carboxyméthyl) amino] naphthalène (c-laurdan), sensible à la polarité pour caractériser quatre solvants de polarités différentes (hexane, diméthylformamide, éthanol et l'eau).



**Schéma I.16** : Structure chimique du C- Laurdan

Ces études montrent une dépendance de la longueur d'onde d'émission de la fluorescence à la polarité du solvant (Figure I.4).



**Figure I.4** : Spectres d'émission de fluorescence normalisés du C-Laurdan dans le cyclohexane, DMF, EtOH et le H<sub>2</sub>O [59].

La littérature rapporte quelques modèles empiriques pour prévoir le solvatochromisme des solvants en fonction de leur polarité [60–62]. L'un des modèles complet est celui développé par Kamlet et Taft [63,64]. Dans cette approche, le solvatochromisme d'une sonde dans un solvant est défini comme une fonction de trois paramètres caractéristiques des interactions

entre le solvant et le soluté ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$ ) [54,65–68]. Ce modèle résulte de la combinaison linéaire entre le facteur de polarité/polarisabilité du solvant ( $\pi^*$ ), la capacité du solvant à donner (acidité) un proton (échelle  $\alpha$  de l'acidité HBD (hydrogen-bond donor)) et la capacité d'accepter (basicité) un proton (échelle  $\beta$  de HBA (hydrogen-bond acceptor)) [63,64].

$$XYZ = (XYZ)_0 + a\alpha + b\beta + s\pi^* \quad \text{Équation (I.8) [69].}$$

$(XYZ)_0$ ,  $a$ ,  $b$  et  $s$ , sont indépendants du solvant utilisé [67].

$(XYZ)$  représente le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  de la bande d'absorption ou d'émission de fluorescence et  $(XYZ)_0$  correspond à  $\bar{\nu}_0$  le nombre d'onde du solvant de référence (généralement le cyclohexane).

Cette équation s'applique également dans la caractérisation de la surface interne et externe des matériaux solides qui nous intéressent (les polymères, les oxydes inorganiques etc...) [70].

Les valeurs de polarité des polymères synthétiques ont également été rapportées par plusieurs auteurs [70–73].

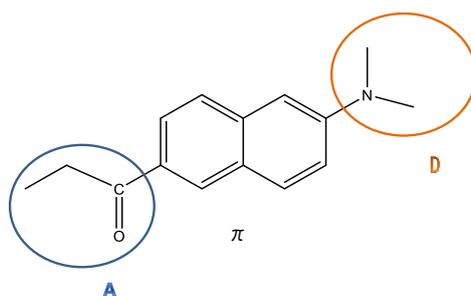
La détermination du paramètre  $\pi^*$  en synthèse des polymères a été réalisée pour la première fois par Marx *et al.* [74,75]. Ces auteurs sont partis des composés aromatiques déjà utilisés par Kamlet et Taft comme indicateur du solvatochromisme de la polarité dans les solvants [63,64].

Ces travaux montrent qu'une sonde idéale pour la caractérisation de la polarité doit remplir les conditions de transfert de charge photoinduit (moment dipolaire de la sonde à l'état excité différent de celui à l'état fondamental). Le transfert de charge photoinduit est à l'origine de la sensibilité de la sonde à la polarité de l'environnement [76]. Elle doit également être soluble aussi bien dans un milieu polaire qu'apolaire. Elle ne doit pas porter de charge afin d'éviter les interactions ioniques.

### III.1.2. Choix du Prodan® comme sonde fluorescente de polarité

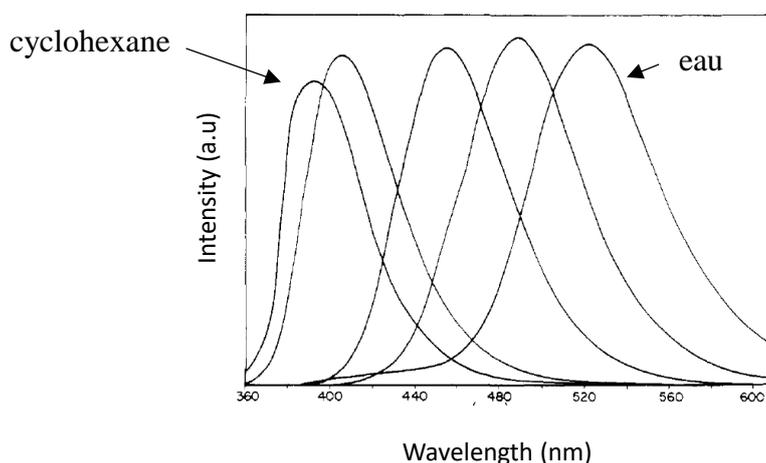
#### A) Caractérisation de la polarité en solution par le Prodan®

La structure du 6-propanoyl (N, N-Diméthylamino) naphthalène appelé Prodan® montre la présence d'un groupement donneur et d'un accepteur d'électrons (structure D- $\pi$ -A). Ceci confère au Prodan® des caractéristiques qui peuvent être exploitées pour l'étude des microenvironnements des systèmes chimiques divers [77–86].



**Schéma I.17** : Structure chimique de Prodan®.

Le Prodan® est ainsi particulièrement utilisé pour son solvatochromisme important en milieu polaire. Cette caractéristique a été rapportée pour la première fois en 1979 par Weber et Farris [87], qui ont réalisé une étude des propriétés d'émission de fluorescence du Prodan® dans quatre solvants de polarités différentes (cyclohexane, chlorobenzène, diméthylformamide, éthanol et l'eau) (Figure I.5).

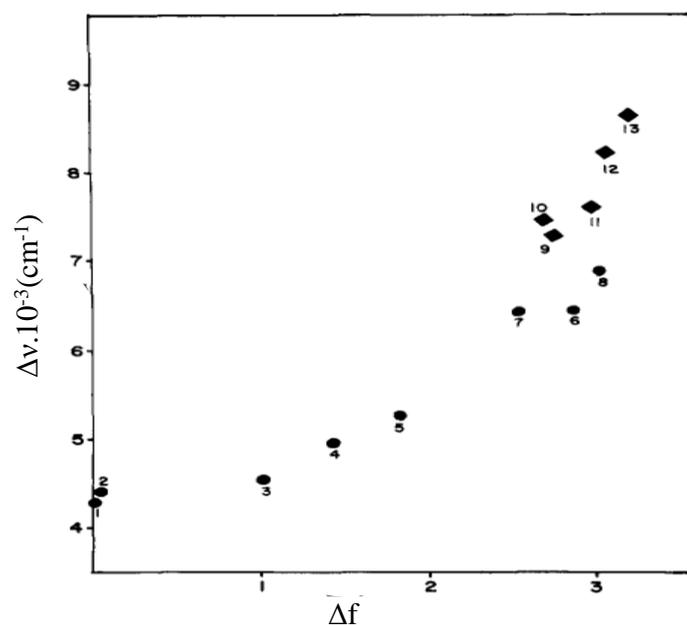


**Figure I.5** : Spectres d'émission de fluorescence de Prodan® en solution excités à 350 nm. Les maxima successifs correspondent au cyclohexane, chlorobenzène, diméthylformamide, éthanol et eau. (Les intensités ne reflètent pas le rendement relatif de fluorescence) [87].

Leurs travaux montrent (Figure I.5) un déplacement notable de la longueur d'onde d'émission du Prodan® vers le rouge sous excitation à 350 nm. Ainsi, le maximum d'émission de fluorescence se situe à 401 nm dans le cyclohexane, et à 531 nm en solution aqueuse. Ces auteurs ont également observé que le rendement quantique d'émission de fluorescence variait en fonction de la polarité du solvant étudié.

Le solvatochromisme du Prodan® a été attribué [87] à une augmentation du moment dipolaire à l'état excité. En se basant sur les calculs du moment dipolaire du Prodan® avec l'approche de l'équation de Lippert-Mataga [88–90], Weber *et al.* [87], montrent que le

solvatochromisme observé précédemment est dû à l'augmentation importante du moment dipolaire du Prodan® de l'état fondamental (entre 2 et 2,5 debyes) à l'état excité (20 debyes). Une corrélation a ainsi été observée entre l'évolution du déplacement de Stokes et la polarisabilité des solvants (Figure I.6).



**Figure I.6** : Evolution du solvatochromisme ( $\Delta\nu$ ) en fonction de la polarisabilité ( $\Delta f$ ) des solvants (équation de Lippert (1957)). (cyclohexane (1), benzène (2), triéthylamine (3), chlorobenzène (4), chloroforme (5), acétone (6), diméthylformamide (7), acétonitrile (8), éthylène glycol (9), propylène glycol (10), éthanol (11), méthanol (12), eau (13)) [87].

La polarisabilité de l'eau (numéro 13), qui est la plus élevée, correspond à une plus grande valeur de déplacement de Stokes alors que le cyclohexane qui est un solvant apolaire (faible polarisabilité) possède le déplacement le plus bas (Figure I.6).

Par la suite, le développement de nouvelles techniques de détermination du moment dipolaire a permis de montrer une surestimation de cette valeur.

Samanta *et al.* [77] ont montré que l'augmentation du moment dipolaire subie à l'état excité par le Prodan® ne suffisait pas à expliquer la sensibilité de ce dernier à la polarité des solvants. La conclusion donnée a été qu'il fallait en fait tenir compte de l'acidité des microenvironnements lors de l'utilisation du Prodan® comme sonde de polarité.

Plusieurs autres idées ont également été présentées dans la littérature. Celles-ci concernent la nature de l'état d'émission du Prodan® [91–94]. Mais l'un des paramètres qui joue un rôle important dans le solvatochromisme du Prodan® est l'interaction spécifique des liaisons hydrogène. Le Prodan® comporte des groupes accepteurs de liaison hydrogène (carbonyle et

amine tertiaire) à considérer [77,95]. Bien que le Prodan® se définisse comme une sonde de polarité, il est clairement observé qu'un autre paramètre du solvant rentre en compte dans la fluorescence de ce dernier. Notamment, l'exaltation du déplacement vers le rouge dans le cas des solvants protiques apparaît plus importante que ce que les prévisions de la théorie de Lippert (1957) permettaient d'attendre.

Caractériser la polarité d'un microenvironnement par le Prodan® revient à prendre en considération les paramètres polarité/polarisabilité, l'acidité ou la basicité précédemment définis par le modèle de Kamlet et Taft [64,67].

Moyano *et al.* [96] ont ainsi proposé une équation (équation 9) propre au Prodan® pour la caractérisation des microenvironnements en solution. Les valeurs des coefficients **s**, **a** et **b** qui mesurent la sensibilité de  $\nu$  aux propriétés du solvant étudié ont été calculées sur la base des travaux cités en références [67,97,98], avec un coefficient de régression de **0,992** et le cyclohexane comme solvant de référence (Tableau I.1 ).

**Tableau I.1** : Nombre d'onde ( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) au maximum d'absorption et d'émission de fluorescence du Prodan® dans différents solvants ( $[\text{Prodan}^\circ] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) [96].

| Solvant                  | $\nu_{\text{abs}}$ | $\nu_{\text{ems}}$ | $\Pi^*$ | $\alpha$ | $\beta$ |
|--------------------------|--------------------|--------------------|---------|----------|---------|
| n-hexane                 | 29,18              | 25,63              | -0,11   | 0,00     | 0,00    |
| n-heptane                | 29,09              | 25,65              | -0,08   | 0,00     | 0,00    |
| Cyclohexane              | 29,19              | 25,65              | 0,00    | 0,00     | 0,00    |
| Décane                   | 29,21              | 25,60              | 0,03    | 0,00     | 0,00    |
| Tétrachlorure de carbone | 28,72              |                    | 0,21    | 0,00     | 0,10    |
| Diéthyl éther            | 28,95              |                    | 0,24    | 0,00     | 0,60    |
| n-octanol                | 27,53              | 21,19              | 0,40    | 0,77     | 0,81    |
| Acétate d'éthyle         | 28,60              | 22,84              | 0,45    | 0,00     | 0,45    |
| m-xylène                 | 28,60              | 24,15              | 0,47    | 0,00     | 0,12    |
| n-butanol                | 27,38              | 20,73              | 0,47    | 0,84     | 0,84    |
| 2-propanol               | 27,68              | 21,07              | 0,48    | 0,76     | 0,84    |
| Toluène                  | 28,35              | 24,04              | 0,49    | 0,00     | 0,11    |
| Ethanol                  | 27,59              | 20,35              | 0,54    | 0,86     | 0,75    |
| Tétrahydrofurane         | 28,62              | 23,30              | 0,55    | 0,00     | 0,59    |
| Benzène                  | 28,39              | 23,99              | 0,55    | 0,00     | 0,10    |
| Méthanol                 | 27,52              | 19,92              | 0,60    | 0,98     | 0,66    |
| Acétone                  | 28,49              | 22,52              | 0,62    | 0,08     | 0,43    |
| Glycérol                 | 26,64              | 19,63              | 0,62    | 1,21     | 0,51    |
| Acétonitrile             | 28,42              | 21,90              | 0,66    | 0,19     | 0,30    |
| Chloroforme              | 27,71              |                    | 0,69    | 0,20     | 0,10    |
| Dichlorométhane          | 28,08              |                    | 0,73    | 0,13     | 0,10    |
| N, N-diméthylacétamide   | 28,03              | 22,07              | 0,85    | 0,00     | 0,76    |
| N, N-diméthylformamide   | 27,67              | 22,09              | 0,88    | 0,00     | 0,69    |
| 1,2- propane diol        | 27,18              | 20,02              | 0,92    | 0,90     | 0,52    |
| Ethylène glycol          | 26,80              | 19,76              | 0,92    | 0,90     | 0,52    |
| Formamide                | 26,90              | 20,10              | 0,97    | 0,71     | 0,48    |
| Eau                      | 27,93              | 19,03              | 1,09    | 1,17     | 0,47    |

$$\nu_{\text{émission}} = 25,2 - (2,6 \pm 0,2)\pi^* - (2,5 \pm 0,2)\alpha - (1,0 \pm 0,1)\beta \quad \text{Équation (I.9)}$$

L'étude des propriétés du solvant sur les propriétés physico-chimiques du Prodan® permet de déterminer l'interaction prédominante. Nous allons nous intéresser à l'utilisation du Prodan® dans les matrices polymères.

### B) Caractérisation de la polarité des polymères par le Prodan®

Gvishi *et al.* [99] ont étudié le cas du poly (méthyl méthacrylate) (PMMA). Ils ont considéré quatre microenvironnements différents (solution, sol-gel, PMMA pur et composite silice-PMMA). Leurs travaux ont montré la dépendance de la longueur d'onde d'émission de fluorescence du Prodan® à l'environnement d'étude : 404 nm, 425 nm, 448 nm et 512 nm respectivement dans le cyclohexane, le PMMA pur, le composite silice-PMMA et le sol-gel. Les effets des liaisons hydrogène dans l'augmentation du déplacement de Stokes sont plus importants dans le milieu sol-gel, ceci est dû principalement à la présence d'un nombre élevé de liaisons libres –Si-OH connues pour être présentes dans le sol-gel [100,101].

Les travaux de Richard *et al.*[102] constituent un apport important sur ce sujet. Ces auteurs ont réalisé des essais de faisabilité et d'optimisation du potentiel du Prodan® sur des modèles de surfaces de différentes polarités (polyéthylène, paraffine, C<sub>18</sub>). Ils ont obtenu une émission maximale à 401 nm du Prodan® dans les films de polyéthylène proche de celle observée dans le cyclohexane (404 nm) (solvant apolaire). Leurs travaux ont été structurés autour de la validation du modèle de Kamlet-Taft sur le solvatochromisme du Prodan® dans les solvants développé par Moyano *et al.*[96]. Avec des estimations des paramètres ( $\pi^*$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) propres aux matrices polymères, ce modèle peut être extrapolé à l'analyse des polymères.

### III.1.3. Choix du Pyrène comme sonde fluorescente de polarité

A la différence du Prodan® présenté précédemment, le Pyrène constitué de quatre cycles aromatiques (Schéma I.18) est une sonde sensible « uniquement » à la polarité et n'est pas influencée par les interactions de type liaisons hydrogène du milieu environnant [54,64].

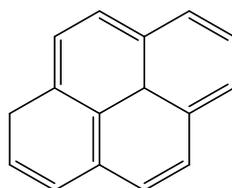
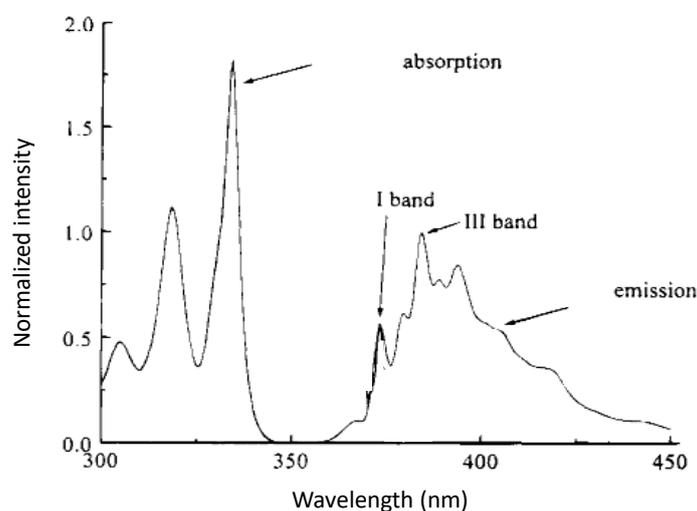


Schéma I.18 : Structure chimique de Pyrène.

La plupart des composés aromatiques qui possèdent un degré de symétrie élevé possèdent le plus souvent une bande d'absorption ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) qui peut être symétriquement non permise et un pouvoir rotatoire faible. Les intensités de leurs bandes vibrationnelles deviennent très sensibles à la polarité du solvant. Connue sous le nom de « l'effet Ham », l'intensité de la bande  $0 \rightarrow 0$  augmente en milieu polaire au détriment des autres bandes [65,103]. Ceci introduit un des aspects importants de l'étude de polarité par le Pyrène présent dans la littérature, à savoir le changement de l'intensité d'émission des bandes vibrationnelles du Pyrène en fonction de la polarité « Py scale ». Nous nous intéresserons aussi à la durée de vie d'émission de fluorescence du Pyrène.

### A) Caractérisation de la polarité en solution par le Pyrène

Plusieurs études ont démontré la relation entre les structures fines de vibration de l'émission du monomère du Pyrène et la polarité du microenvironnement [104,105]. Karpovich et Blanchard [106] ont ainsi étudié les modifications des bandes vibrationnelles du Pyrène dans plusieurs solvants de polarités différentes (illustration des bandes d'émission du Pyrène Figure I.7). Dans un solvant polaire, l'intensité de la bande (0-0) (bande I,  $\lambda = 373$  nm) augmente alors que l'intensité de la bande III ( $\lambda = 383$  nm) est relativement insensible [107].



**Figure I.7 :** Spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de Pyrène dans le cyclohexane ( $\lambda_{\text{excitation}} = 334$  nm) [106].

Ces auteurs ont résumé le changement du rapport des intensités de la bande vibrationnelle I sur la bande III ( $I_{\text{I}}/I_{\text{III}} : \text{Py}$ ) dans le Tableau I.2 en fonction de la polarité des différents solvants utilisés.

**Tableau I.2** : Propriétés de polarité de différents solvants et valeurs Py [106].

| Solvant                | Valeur Py  | Constante diélectrique $\epsilon_0$ | Moment dipolaire (D) |
|------------------------|------------|-------------------------------------|----------------------|
| Cyclohexane            | 0,56± 0,01 | 2,02                                | 0,00                 |
| n-hexane               | 0,56± 0,01 | 1,89                                | 0,08                 |
| Toluène                | 1,03± 0,01 | 2,38                                | 0,45                 |
| Tétrahydrofurane       | 1,27± 0,02 | 7,60                                | 1,75                 |
| Méthanol               | 1,30± 0,01 | 32,6                                | 1,70                 |
| Chlorure de méthylène  | 1,33± 0,02 | 9,08                                | 1,60                 |
| Acétate d'éthyle       | 1,35± 0,02 | 6,02                                | 1,81                 |
| Acétone                | 1,59± 0,01 | 20,7                                | 2,88                 |
| Acétonitrile           | 1,70± 0,01 | 37,5                                | 3,92                 |
| N, N-diméthylformamide | 1,76± 0,02 | 36,7                                | 3,86                 |
| Diméthylsulfoxyde      | 1,91± 0,02 | 46,6                                | 3,90                 |

Selon les données présentes dans le Tableau I.2, le Pyrène a une valeur de Py ( $I_I/I_{III}$ ) relativement faible dans un solvant apolaire. Ainsi la valeur de Py est de 0,56 dans le cyclohexane apolaire et 1,91 dans le diméthyl sulfoxyde caractérisé par un moment dipolaire de 3,90. Dong et Winnik [65] ont réalisé une étude similaire dans près de 94 solvants différents. L'idée était de comparer l'échelle Py de polarité des solvants avec le modèle de Kamlet et Taft [64] développé ci-dessus, le but étant d'évaluer les différentes contributions des autres facteurs tels que les liaisons hydrogène, la polarisabilité/dipolarité etc... Ils ont suivi l'évolution du rapport  $I_I/I_{III}$  du Pyrène en fonction de ces paramètres. La principale observation montre que « l'échelle Py » est relativement insensible à la capacité des solvants protiques à établir des liaisons hydrogène avec le Pyrène. La sensibilité du Pyrène serait donc principalement due à la polarité du microenvironnement.

D'autres travaux ont porté sur l'étude de la durée de vie d'émission du monomère du Pyrène en fonction de la variation de la polarité des solvants. A cet effet, Nakajima [103] a déterminé la durée de vie de l'émission du monomère dans trois solvants de polarités différentes : le 1,2-dichloroéthane, le cyclohexane et le diméthylsulfoxyde. Cet auteur note une augmentation de la constante de vitesse de désactivation radiative du cyclohexane au diméthylsulfoxyde, ce qui correspond à une diminution de la durée de vie de fluorescence avec la polarité du solvant (408 ns dans le cyclohexane et 275 ns dans le diméthylsulfoxyde) [103].

## B) Caractérisation de la polarité des polymères par le Pyrène

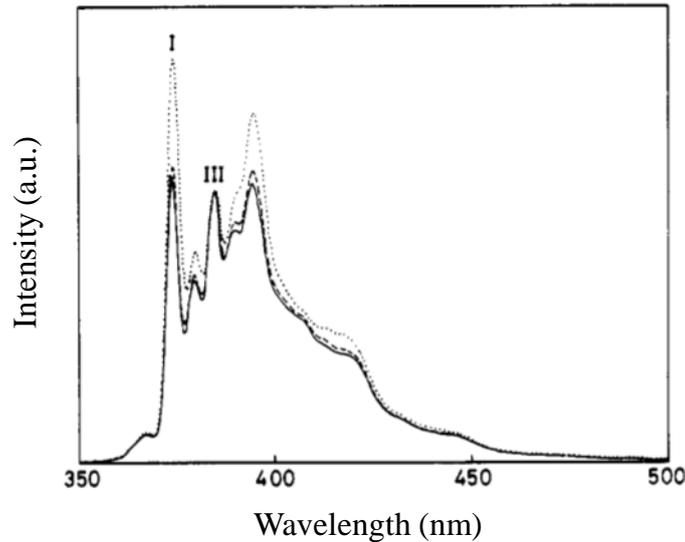
L'intérêt dans cette partie de la bibliographie s'est orienté vers l'utilisation de l'intensité des bandes vibrationnelles et la mesure de durée de vie d'émission de fluorescence du Pyrène pour évaluer la polarité dans les matrices solides [107,108]. L'un des travaux importants dans ce domaine a été réalisé sur les surfaces de quelques polyamides par Baldi *et al* [109]. Ces auteurs ont étudié la polarité de 6 films différents de polyamides (épaisseurs d'environ 1 mm) classés en deux catégories : AB (polyamides -6 et 11) ou AABB (polyamide -6,6, -6,9, -6,10, et -6,12).

**Tableau I.3** : Ratio des états vibrationnels ( $I_I/I_{III}$ ) et durée de vie d'émission de fluorescence du Pyrène absorbé à la surface de plusieurs polyamides ( $\lambda_{excitation} = 337$  nm) [109].

| Polyamide        | Ratio $I_I/I_{III}$ | $\tau_s$ (ns) |
|------------------|---------------------|---------------|
| -6               | 1,41±0,04           | 260±1         |
| -11              | 1,27±0,03           | 276±3         |
| -6,6             | 1,44±0,02           | 250±3         |
| -6,9             | 1,31±0,03           | 276±2         |
| -6,10            | 1,30±0,04           | 296±3         |
| -6,12            | 1,29±0,03           | 310±3         |
| Polycaprolactone | 1,15±0,02           | 265±5         |

D'après les observations du Tableau I.3, la durée de vie diminue pour les chaînes aliphatiques plus courtes. Cette observation est similaire à celle faite dans les matrices polaires. Le rapport ( $I_I/I_{III}$ ) des bandes d'émission vibrationnelle du Pyrène décroît avec la diminution de la polarité dans les polyamides AB. Dans le cas des polyamides AABB, ce ratio subit une baisse significative pour le polyamide -6,9 comparé au polyamide -6,6, mais reste presque constant pour les polyamides -6,10 et -6,12. Ils ont conclu que la sensibilité du Pyrène était uniquement liée à la polarité des sites de sorption de la molécule. La durée de vie d'émission du Pyrène diminue avec l'augmentation de la polarité des polyamides, avec 310 ns dans le polyamide -6,12 pour 250 ns dans le polyamide -6,6.

Ces mêmes approches ont été utilisées par Nakashima *et al.*[110] pour sonder la polarité du copolymère polystyrène- poly (vinyl pyridine) (PS-PVP). Ils ont réalisé une étude comparative des propriétés du Pyrène dans trois polymères différents : le polystyrène (PS), le poly (2-vinylpyridine) (PVP) et le copolymère (PS-PVP). L'évolution de l'état vibrationnel du Pyrène dans ces différentes matrices polymères est illustrée Figure I.8.



**Figure I.8** : Spectres d'émission de fluorescence de Pyrène dans les films de PS (-), PVP (...), PS-PVP (--). Spectres normalisés à la bande III [110].

La Figure I.8 montre une variation du rapport ( $I_I/I_{III}$ ) du PS (1,05) au PVP (1,49). Dans le copolymère PS-PVP, ce dernier a une valeur intermédiaire de 1,10. Cette augmentation de la polarité PS <PS-PVP< PVP s'illustre également par une diminution de la durée de vie du Pyrène dans l'ordre PS : 278 ns >PS-PVP : 262 ns> PVP : 235 ns [110].

## III.2. Caractérisation de l'architecture macromoléculaire par sonde fluorescente

### III.2.1. Généralités sur l'utilisation des sondes fluorescentes de mobilité moléculaire

Pour caractériser l'architecture macromoléculaire, certains auteurs se sont orientés vers l'étude de l'émission d'excimère des sondes fluorescentes dans les matrices polymères [111–117]. La formation d'excimère dans les polymères requiert une forte concentration en sonde fluorescente ou un taux de diffusion important de la sonde qui facilite le contact entre une molécule non excitée avec un état excité au cours de sa durée de vie [118].

L'étude de l'émission d'excimère de sonde fluorescente est utilisée pour caractériser la modification de viscosité au cours des réactions de polymérisation dans la littérature [114,118,119]. Elle est aussi utilisée pour évaluer la présence d'un volume libre dans les polymères. Cette notion de volume libre, qui se rapproche un peu plus du cadre de cette étude, repose sur l'idée qu'un polymère contient des « trous » entre les chaînes (enchevêtrées ou

réticulées). Une partie du volume apparemment rempli dans l'état condensé par un polymère, n'est pas occupée par ses atomes constitutifs : le volume occupé par les chaînes polymères est inférieur à la somme des volumes de chacun des constituants [120].

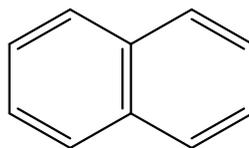
Law et Loutfy [121] ont caractérisé la présence de volume libre dans le poly (vinyle acétate) (PVA) en étudiant le comportement du [p-(dialkylamino) benzylidène] malononitrile dispersé dans le polymère. Ils ont observé que le [p-(dialkylamino) benzylidène] malononitrile n'existe sous forme monomère qu'à de très faibles concentrations ( $<0,03$  M) dans le polymère. À des concentrations plus élevées et jusqu'à  $0,6$  M, il y a formation d'excimère du [p-(dialkylamino) benzylidène] malononitrile. Ces auteurs ont conclu qu'une addition supplémentaire de molécules sonde suite à l'augmentation de la concentration, est à l'origine du confinement dans le volume libre du PVA, donc de la formation d'excimère.

Les travaux de Itagaki [122] réalisés sur le poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) ont permis d'avoir une idée sur l'importance de la taille de la sonde fluorescente pour la caractérisation du volume libre. Cet auteur a étudié les émissions de fluorescence du n-alkylbenzène en variant la longueur de la chaîne alkyle et sa concentration dans le polymère (n-alkylbenzène :  $C_6H_5-C_nH_{2n+1}$  ( $n=4-19$ )). Ce travail a montré que le volume libre moyen dans le PMMA était supérieur à la taille moléculaire du n-hexylbenzène ( $C_6$ ) et inférieur à celui du n-undécylbenzène ( $C_{11}$ ). Il explique que le confinement d'une sonde dans un volume libre ne peut être possible que lorsque la sonde fluorescente a une taille inférieure à celle du volume libre. Par conséquent, la formation d'excimère dans une matrice polymère dépend : de la concentration en sonde fluorescente, du volume libre présent, mais aussi de la taille moléculaire de la sonde fluorescente.

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi le naphthalène pour caractériser la modification de l'architecture macromoléculaire induite par le processus de réticulation de chaînes au cours de la photooxydation.

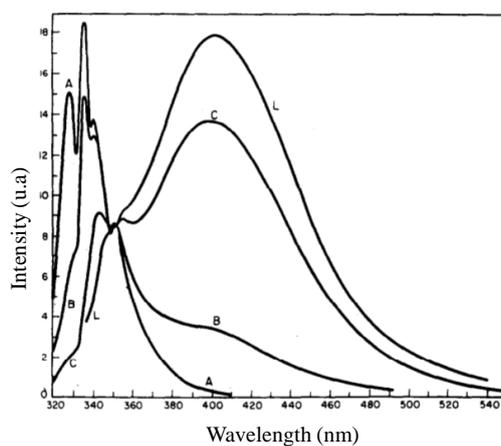
### **III.2.2. Choix du naphthalène comme sonde fluorescente pour caractériser la mobilité moléculaire**

Dammers-de Klerk [123] a montré que le naphthalène, contrairement au benzène ou l'anthracène (Schéma I.19), disposait d'un rendement quantique d'émission de fluorescence élevé dans les solutions concentrées.

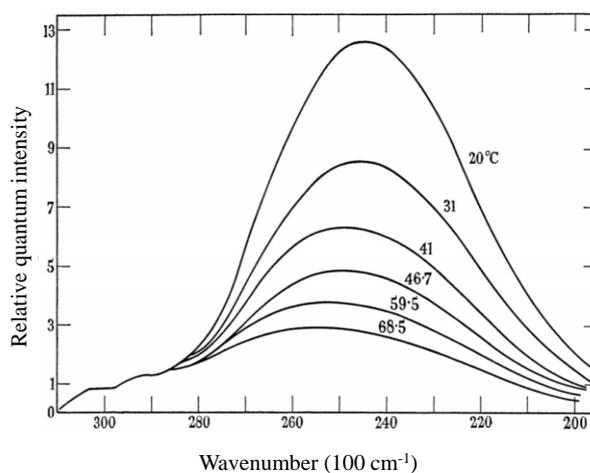


**Schéma I.19** : Structure chimique du naphthalène

Les observations de l'émission de fluorescence du naphthalène en fonction de la concentration et de la température ont montré des bandes d'émission d'excimères distinctes de celles des monomères [124,125]. L'intensité d'émission d'excimère augmente avec la concentration comme c'est le cas du méthyl naphthalène dans le cyclohexane (Figure I.9) et diminue avec l'augmentation de la température comme présenté pour le 1,6- diméthyl naphthalène en Figure I.10 [126,127].



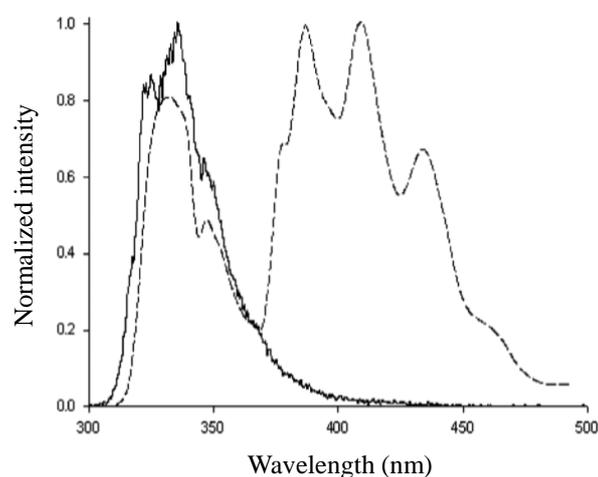
**Figure I.9** : Spectre d'émission de fluorescence de 2-méthyl naphthalène : A,  $10^{-2}$  M ; B, 1 M ; C, 5 M ( $20^{\circ}\text{C}$ ) ; L, liquide ( $39^{\circ}\text{C}$ ) [128,129].



**Figure I.10** : Spectre d'émission de fluorescence de l'excimère de 1,6- diméthyl naphthalène (liquide) à différentes température [126].

Ces travaux montrent par conséquent que la formation d'excimère de naphthalène requiert de fortes concentrations en solution ou de faibles températures pour figer le système.

Une étude comparative des propriétés d'émission du naphthalène à l'état soluble et à l'état cristallin a été réalisée par Kahan *et al.* [130] respectivement dans une solution aqueuse et dans la glace (Figure I.11).



**Figure I.11** : Spectres d'émission de fluorescence de naphthalène normalisés en intensité mesurés en solution aqueuse (trait continu) et à très faible température (glace) (trait pointillé) [130].

Ces auteurs ont observé que l'émission de fluorescence de naphthalène en solution aqueuse montrait uniquement l'émission du monomère autour de 320 nm (Figure I.11). Cependant, lorsque le naphthalène est figé par la glace, ils observent en plus de l'émission de fluorescence du monomère du naphthalène, une émission structurée avec un maximum à 387nm, 408 nm et à 434 nm. Cette émission structurée serait liée à la présence d'impuretés d'anthracène dans le naphthalène cristallisé [130–132]. Le naphthalène cristallisé est par conséquent caractérisé par une émission de ses bandes d'émission de monomère et d'excimère, mais aussi par une émission d'impuretés d'anthracène qui « masque » la bande non structurée de l'excimère.

Une étude de caractérisation de l'excimère du naphthalène montre que ce dernier a une configuration en « sandwich » avec une distance intermoléculaire entre 3,25 – 3,4 Å [133].

L'utilisation du naphthalène pour la caractérisation des polymères revient à considérer ses propriétés physico-chimiques, c'est-à-dire l'état cristallin et l'état de confinement dans le polymère.

La littérature ne présente pas d'études de caractérisation des structures polymères par la sonde fluorescente naphthalène. En résumé, les conditions nécessaires pour la formation d'excimère sont : la présence d'un réseau de maille dans le polymère, une concentration de la sonde confinée supérieure au seuil de formation d'excimère et une faible température.

## Conclusion

Ce travail de bibliographie présente un rappel du processus de vieillissement des polymères et de la technique de fluorescence. Bien que l'impact du photovieillissement ait été largement étudié dans la littérature de l'échelle moléculaire aux propriétés d'usage de polymères, très peu de travaux s'orientent vers la caractérisation de l'architecture macromoléculaire. De plus, la plupart des techniques de caractérisation de l'architecture des polymères, comme la fraction de gel ou la thermoporosimétrie couramment utilisées, présentent des inconvénients. Ces dernières peuvent avoir une sensibilité relative à la densité de chaînes réticulées, mais sont aussi fonction de l'interaction entre le polymère et le solvant utilisé (variation de polarité).

L'approche de caractérisation par émission de fluorescence a été présentée comme une technique qui offre une grande sensibilité. Elle permet aussi de conduire les analyses in situ (non destructive).

Il existe très peu de travaux de caractérisation du vieillissement de polymères utilisant la technique de sonde fluorescente. Les objectifs de cette thèse sont de proposer une approche basée sur l'émission de sonde fluorescente pour caractériser la variation de la polarité dans un polymère au cours de la photooxydation. De plus, il s'agira aussi de mettre au point une méthodologie de caractérisation de la modification de l'architecture macromoléculaire au cours du mécanisme de réticulation dans des polymères photooxydés.

La littérature montre que des deux sondes de polarité utilisées, le Prodan® montrerait une sensibilité qui dépend de l'acidité ou de la basicité en plus de la polarité du microenvironnement, alors que le Pyrène aurait une structure vibrationnelle uniquement sensible à la polarité. Le choix du naphthalène pour la caractérisation de l'architecture macromoléculaire montre qu'elle est une sonde de mobilité moléculaire.

Les interrogations auxquelles nous auront à faire face sont :

- Quelles approches adéquates pour réaliser la dispersion des sondes dans un polymère soumis aux irradiations UV ?
- Quelles sont les apports de l'utilisation de la technique de sonde fluorescente par rapport aux techniques usuelles ?

## Références bibliographiques

- [1] Photodégradation des matériaux polymères - L'Actualité Chimique, (n.d.). (accessed March 29, 2019).
- [2] B. Fayolle, J. Verdu, Vieillissement physique des matériaux polymères, Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques. base documentaire : TIB152DUO (2005).
- [3] E. Richaud, J. Verdu, Vieillissement chimique des polymères Cinétique de dégradation, Techniques de l'ingénieur Propriétés Générales Des Plastiques. base documentaire : TIB152DUO. (2011).
- [4] E. Yousif, R. Haddad, Photodégradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review, SpringerPlus. 2 (2013) 398.
- [5] J. Gaume, Etude du photovieillissement de matériaux nanocomposites pour l'encapsulation de cellules solaires organiques, thèse Université Blaise Pascal, 2011.
- [6] B. Ranby, J.F. Rabek, Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, (1975) 573.
- [7] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky, S. Therias, Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content, Polymer Degradation and Stability. 98 (2013) 2383–2390.
- [8] A. Chapel, Etude du comportement photochimique de revêtements composites polymère/particules luminescentes pour applications à l'éclairage éco-énergétique à base de LEDs. Impact du vieillissement sur les performances optiques, (2016).
- [9] J. Lemaire, J.-L. Gardette, A. Rivaton, A. Roger, Dual photo-chemistries in aliphatic polyamides, bisphenol A polycarbonate and aromatic polyurethanes—A short review, Polymer Degradation and Stability. 15 (1986) 1–13.
- [10] X. Colin, J. Verdu, Structures macromoléculaires tridimensionnelles, in: Techniques de l'Ingénieur, Techniques de l'Ingénieur, 2007: p. 31.
- [11] L. Douminge, Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence, thèse Université de la Rochelle, 2010.
- [12] C. Rouillon, Etude de l'impact des vieillissements photochimique, thermique et climatique sur les propriétés d'aspect de polypropylènes teintés masse colorés, thèse Université Blaise Pascal, 2015.
- [13] J.R. White, A.V. Shyichuk, Effect of stabilizer on scission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene, Polymer Degradation and Stability. 92 (2007) 2095–2101.

- [14] A. Rivaton, B. Mailhot, G. Derderian, P.O. Bussiere, J.-L. Gardette, Investigation of the Photophysical Processes and Photochemical Reactions Involved in PVK Films Irradiated at  $\lambda > 300$  nm, *Macromolecules*. 36 (2003) 5815–5824.
- [15] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE, *European Polymer Journal*. 42 (2006) 553–562.
- [16] N. Billamboz, J.-M. Nedelec, M. Grivet, M. Baba, Cross-Linking of Polyolefins: A Study by Thermoporosimetry with Benzene Derivatives as Swelling Solvents, *ChemPhysChem*. 6 (2005) 1126–1132.
- [17] M. Baba, J.-L. Gardette, J. Lacoste, Crosslinking on ageing of elastomers II. Comparison of solvent freezing point depression and conventional crosslinking evaluation, *Polymer Degradation and Stability*. 65 (1999) 415–420.
- [18] E.A. Snijders, A. Boersma, B. van Baarle, P. Gijsman, Effect of dicumyl peroxide crosslinking on the UV stability of ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomers containing 5-ethylene-2-norbornene (ENB), *Polymer Degradation and Stability*. 89 (2005) 484–491.
- [19] W. Kuhn, E. Peterli, H. Majer, Freezing point depression of gels produced by high polymer network, *Journal of Polymer Science*. 16 (1955) 539–548.
- [20] A. Kumar, S. Commereuc, V. Verney, P. Lajoie, J. Lacoste, A New Approach to the Evaluation of Stabilizer Efficiency Under Photo-Ageing, *Macromolecular Materials and Engineering*. 289 (n.d.) 387–392.
- [21] M. Baba, J.-M. Nedelec, J. Lacoste, J.-L. Gardette, Calibration of cyclohexane solid–solid phase transition thermoporosimetry and application to the study of crosslinking of elastomers upon aging, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 315 (2003) 228–238.
- [22] P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, J. Lacoste, M. Baba, Characterization of photodegradation of polybutadiene and polyisoprene: chronology of crosslinking and chain-scission, *Polymer Degradation and Stability*. 88 (2005) 182–188.
- [23] M. Baba, J.-M. Nedelec, J. Lacoste, J.-L. Gardette, M. Morel, Crosslinking of elastomers resulting from ageing: use of thermoporosimetry to characterise the polymeric network with n-heptane as condensate, *Polymer Degradation and Stability*. 80 (2003) 305–313.
- [24] M. Baba, S. George, J.L. Gardette, J. Lacoste, Crosslinking of elastomers upon ageing: a kinetic approach based on crystallinity changes followed by DSC, *Polymer International*. 52 (n.d.) 863–868.
- [25] M. Baba, J.-L. Gardette, J. Lacoste, Crosslinking on ageing of elastomers II. Comparison of solvent freezing point depression and conventional crosslinking evaluation, *Polymer Degradation and Stability*. 65 (1999) 415–420.

- [26] F. Virlogeux, D. Bianchini, F. Delor-Jestin, M. Baba, J. Lacoste, Evaluation of cross-linking after accelerated photo-ageing of silicone rubber, *Polymer International*. 53 (n.d.) 163–168.
- [27] J. Colombani, A. Sidi, J.-F. Larché, C. Taviot-Gueho, A. Rivaton, Thermooxidative degradation of crosslinked EVA/EPDM copolymers: Impact of Aluminium TriHydrate (ATH) filler incorporation, *Polymer Degradation and Stability*. 153 (2018) 130–144.
- [28] M. Celina, G.A. George, Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 48 (1995) 297–312.
- [29] M. Baba, J.-L. Gardette, J. Lacoste, Crosslinking on ageing of elastomers: I. Photoageing of EPDM monitored by gel, swelling and DSC measurements, *Polymer Degradation and Stability*. 63 (1999) 121–126.
- [30] X. Zhang, H. Yang, Y. Song, Q. Zheng, Rheological behaviors of randomly crosslinked low density polyethylene and its gel network, *Polymer*. 53 (2012) 3035–3042.
- [31] J.-M. Nedelec, J.-P.E. Grolier, M. Baba, Thermoporosimetry: a powerful tool to study the cross-linking in gels networks, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 40 (2006) 191.
- [32] J.-F. Larché, J.-M. Seynaeve, G. Voyard, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, Characterizing Mesh Size Distributions (MSDs) in Thermosetting Materials Using a High-Pressure System, *J. Phys. Chem. B*. 115 (2011) 4273–4278.
- [33] A. De Almeida, Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH, thesis, Lyon, INSA, 2014.
- [34] É. Planès, Influence des charges sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM chargés lors de leur vieillissement par irradiation, thesis, Lyon, INSA, 2008.
- [35] G. Rapp, Analyse multi-échelle du vieillissement thermo-oxydant d'un mélange de polyéthylènes réticulés., (2018).
- [36] Y. Malajati, Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau, phdthesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2009.
- [37] J.-F. Larché, P.-O. Bussière, S. Thérias, J.-L. Gardette, Photooxidation of polymers: Relating material properties to chemical changes, *Polymer Degradation and Stability*. 97 (2012) 25–34.
- [38] M.B. Hassine, Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid, (2013).

- [39] S. Morlat-Therias, B. Mailhot, J.-L. Gardette, C. Da Silva, B. Haidar, A. Vidal, Photooxidation of ethylene-propylene-diene/montmorillonite nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*. 90 (2005) 78–85.
- [40] M. Scoconi, F. Pradella, V. Carassiti, D. Tartari, Photodegradation of poly[ethylene-co-propene-co-(5-ethylidene-2-norbornene)] rubbers, 1. Reappraisal of the photo-oxidation mechanism under accelerated conditions, *Macromolecular Chemistry and Physics*. 195 (1994) 985–997.
- [41] G. Teissedre, J.F. Pilichowski, S. Chmela, J. Lacoste, Ageing of EPDM—I: Photo and thermal stability of EPDM hydroperoxides, *Polymer Degradation and Stability*. 53 (1996) 207–215.
- [42] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, J. Lacoste, Ageing of EPDM—2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 60 (1998) 321–331.
- [43] P. Delprat, X. Duteurtre, J.-L. Gardette, Photooxidation of unstabilized and HALS-stabilized polyphasic ethylene-propylene polymers, *Polymer Degradation and Stability*. 50 (1995) 1–12.
- [44] S. Morlat, B. Mailhot, D. Gonzalez, J.-L. Gardette, Photo-oxidation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. 1. Influence of Nanoclay and Compatibilizing Agent, *Chem. Mater.* 16 (2004) 377–383.
- [45] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky, S. Therias, Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content, *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 2383–2390.
- [46] E.A. Snijders, A. Boersma, B. van Baarle, J. Noordermeer, Effect of third monomer type and content on the UV stability of EPDM, *Polymer Degradation and Stability*. 89 (2005) 200–207.
- [47] N.S. Allen, J.F. McKellar, R. Arnaud, J. Lemaire, Light stability and spectroscopic properties of an ethene-propene-diene terpolymer, *Die Makromolekulare Chemie*. 179 (1978) 2103–2108.
- [48] F. Coiffier, R. Arnaud, J. Lemaire, Hydroperoxydation primaire de terpolymères d'éthylène/propylène/éthylidene-5 norbornène-2, *Die Makromolekulare Chemie*. 185 (1984) 1095–1104.
- [49] N.L. Maecker, D.B. Priddy, Photodegradation of ethylene-propylene copolymer and ethylene-propylene-ethylidenenorbornene terpolymer, *Journal of Applied Polymer Science*. 42 (1991) 21–33.

- [50] Baldwin, F.P. & G. Ver Strate, Polyolefin Elastomers Based on Ethylene and Propylene, Rubber Reviews, Rubber Chemistry and Technology, 1972.
- [51] R. Arnaud, J.Y. Moisan, J. Lemaire, Primary hydroperoxidation in low-density polyethylene, *Macromolecules*. 17 (1984) 332–336.
- [52] J.S.S. de Melo, T. Costa, C.S. de Castro, A.L. Maçanita, Photophysics of fluorescently labeled oligomers and polymers, in: *Photochemistry, 2013*: pp. 59–126.
- [53] P. Bosch, F. Catalina, T. Corrales, C. Peinado, Fluorescent probes for sensing processes in polymers, *Chemistry*. 11 (2005) 4314–4325.
- [54] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCR, Weinheim. (2002).
- [55] Absorption Spectroscopy Theory, in: *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008: pp. 1–12.
- [56] E.V. Anslyn, D.A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, Books, U.S, 2006.
- [57] Fluorescence Spectroscopy Principles, in: *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008: pp. 88–114.
- [58] C. Remy, Synthèse et étude de récepteurs moléculaires fluorescents pour la détection de molécules neutres, phdthesis, Université Paris-Saclay, 2016.
- [59] H.M. Kim, H.-J. Choo, S.-Y. Jung, Y.-G. Ko, W.-H. Park, S.-J. Jeon, C.H. Kim, T. Joo, B.R. Cho, A Two-Photon Fluorescent Probe for Lipid Raft Imaging: C-Laurdan, *ChemBioChem*. 8 (2007) 553–559.
- [60] E.M. Kosower, The Effect of Solvent on Spectra. I. A New Empirical Measure of Solvent Polarity: Z-Values, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3253–3260.
- [61] J.G. Dawber, J. Ward, R.A. Williams, A study in preferential solvation using a solvatochromic pyridinium betaine and its relationship with reaction rates in mixed solvents, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 84 (1988) 713–727.
- [62] C. Reichardt, Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2319–2358.
- [63] M.J. Kamlet, R.W. Taft, The solvatochromic comparison method. I. The .beta.-scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 377–383.
- [64] R.W. Taft, M.J. Kamlet, The solvatochromic comparison method. 2. The .alpha.-scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2886–2894.

- [65] D.C. Dong, M.A. Winnik, The Py scale of solvent polarities, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 2560–2565.
- [66] T. Abe, J.-L.M. Abboud, F. Belio, E. Bosch, J.I. Garcia, J.A. Mayoral, R. Notario, J. Ortega, M. Rosés, Empirical treatment of solvent–solute interactions: medium effects on the electronic absorption spectrum of  $\beta$ -carotene, *Journal of Physical Organic Chemistry*. 11 (1998) 193–200.
- [67] Y. Marcus, The properties of organic liquids that are relevant to their use as solvating solvents, *Chemical Society Reviews*. 22 (1993) 409.
- [68] D. Burget, P. Jacques, Interprétation des effets de solvants sur la fluorescence de la thioxanthone en fonction des paramètres solvatochromiques  $\pi^*$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ , *J. Chim. Phys.* 88 (1991) 675–688.
- [69] M.J. Kamlet, J.L.M. Abboud, M.H. Abraham, R.W. Taft, Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters,  $\pi^*$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$ , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2877–2887.
- [70] S. Spange, E. Vilsmeier, K. Fischer, A. Reuter, S. Prause, Y. Zimmermann, C. Schmidt, Empirical polarity parameters for various macromolecular and related materials, *Macromolecular Rapid Communications*. 21 (2000) 643–659.
- [71] B.Y. Zaslavsky, L. M. Miheeva, EA Masimov, SF Djafarov, and C. Reichardt, *Journal of the Chemical Society . Faraday Transactions I*. 86 (1990) 519.
- [72] S. Spange, C. Schmidt, H.R. Kricheldorf, Probing the Surface Polarity of Poly( $\alpha$ -amino acids) and  $\alpha$ -Amino Acid Crystals with Genuine Solvatochromic Dyes, *Langmuir*. 17 (2001) 856–865.
- [73] K. Fischer, S. Spange, Empirical surface polarity parameters for native polysaccharides, *Macromolecular Chemistry and Physics*. 201 (2000) 1922–1929.
- [74] J. Marx, J. Epperlein, G. Marks, K.-D. Langer, *Acta Polymerica*. 36 (1988) 682.
- [75] J. Marx, J. Epperlein, G. Marks, *Acta Polymerica*. 36 (1988) 266.
- [76] L. Peyrard, Cyclotrivratriylènes fluorescents pour la détection d'ammoniums d'intérêt biologique, thesis, Bordeaux 1, 2012.
- [77] A. Samanta, R.W. Fessenden, Excited State Dipole Moment of PRODAN as Determined from Transient Dielectric Loss Measurements, *J. Phys. Chem. A*. 104 (2000) 8972–8975.
- [78] A.M. Rollinson, H.G. Drickamer, High pressure study of luminescence from intramolecular CT compounds, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 5981–5996.

- [79] R.B. Macgregor, G. Weber, Fluorophores in Polar Media: Spectral Effects of the Langevin Distribution of Electrostatic Interactions, *Annals of the New York Academy of Sciences*. 366 (1981) 140–154.
- [80] R.B. Macgregor, G. Weber, Estimation of the polarity of the protein interior by optical spectroscopy, *Nature*. 319 (1986) 70.
- [81] D.J. Cowley, Protein structure: Polar pocket with nonpolar lining, *Nature*. 319 (1986) 14.
- [82] W.P. Zurawsky, S.F. Scarlata, Preferential solvation of 6-propionyl(N,N-dimethylamino)naphthalene in binary, polar solvent mixtures, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6012–6016.
- [83] A. Balter, W. Nowak, W. Pawełkiewicz, A. Kowalczyk, Some remarks on the interpretation of the spectral properties of prodan, *Chemical Physics Letters*. 143 (1988) 565–570.
- [84] W.K. Nitschke, C.C. Vequi-Suplicy, K. Coutinho, H. Stassen, Molecular Dynamics Investigations of PRODAN in a DLPC Bilayer, *J. Phys. Chem. B*. 116 (2012) 2713–2721.
- [85] V.Y. Artukhov, O.M. Zharkova, J.P. Morozova, Features of absorption and fluorescence spectra of prodan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 68 (2007) 36–42.
- [86] M. Goto, T. Matsui, N. Tamai, H. Matsuki, S. Kaneshina, Prodan fluorescence detects the bilayer packing of asymmetric phospholipids, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 84 (2011) 55–62.
- [87] G. Weber, F.J. Farris, Synthesis and spectral properties of a hydrophobic fluorescent probe: 6-propionyl-2-(dimethylamino)naphthalene, *Biochemistry*. 18 (1979) 3075–3078.
- [88] N. Mataga, Solvent Effects on the Absorption and Fluorescence Spectra of Naphthylamines and Isomeric Aminobenzoic Acids, *BCSJ*. 36 (1963) 654–662.
- [89] N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules, *BCSJ*. 29 (1956) 465–470.
- [90] E.Z. Lippert, *Elektrochem*. 61 (1957) 962.
- [91] W. Nowak, P. Adamczak, A. Balter, A. Sygula, On the possibility of fluorescence from twisted intramolecular charge transfer states of 2-dimethylamino-6-acylnaphthalenes. A quantum-chemical study, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 139 (1986) 13–23.
- [92] P. Ilich, F.G. Prendergast, Singlet adiabatic states of solvated PRODAN: a semiempirical molecular orbital study, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 4441–4447.

- [93] A.B.J. Parusel, F.W. Schneider, G. Köhler, An ab initio study on excited and ground state properties of the organic fluorescence probe PRODAN, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* 398–399 (1997) 341–346.
- [94] T. Parasassi, E.K. Krasnowska, L. Bagatolli, E. Gratton, Laurdan and Prodan as Polarity-Sensitive Fluorescent Membrane Probes, *Journal of Fluorescence.* 8 (1998) 365–373.
- [95] F.M. Cerezo, S.C. Rocafort, P.S. Sierra, F. García-Blanco, C.D. Oliva, J.C. Sierra, Photophysical Study of the Probes Acrylodan (1-[6-(Dimethylamino)naphthalen-2-yl]prop-2-en-1-one), ANS (8-Anilinonaphthalene-1-sulfonate) and Prodan (1-[6-(Dimethylamino)naphthalen-2-yl]propan-1-one) in Aqueous Mixtures of Various Alcohols, *Helvetica Chimica Acta.* 84 (2001) 3306–3312.
- [96] F. Moyano, M.A. Biasutti, J.J. Silber, N.M. Correa, New Insights on the Behavior of PRODAN in Homogeneous Media and in Large Unilamellar Vesicles, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 11838–11846.
- [97] J.-L.M. Abboud, R. Notari, Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bond donor solvents, *Pure and Applied Chemistry.* 71 (1999) 645–718.
- [98] C. Laurence, P. Nicolet, M.T. Dalati, J.-L.M. Abboud, R. Notario, The Empirical Treatment of Solvent-Solute Interactions: 15 Years of  $\rho$ \*, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5807–5816.
- [99] R. Gvishi, U. Narang, F.V. Bright, P.N. Prasad, Probing the Microenvironment of Polymer-Impregnated Composite Glass Using Solvatochromic Dye, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1703–1708.
- [100] U. Narang, J.D. Jordan, F.V. Bright, P.N. Prasad, Probing the Cybotactic Region of PRODAN in Tetramethylorthosilicate-Derived Sol-Gels, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 8101–8107.
- [101] L.C. Klein, *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [102] M. Stawinoga, M. Sleiman, J. Chastain, C. Richard, Usefulness of Fluorescent Probe Prodan To Gain Insight into the Polarity of Plant Cuticles, *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 63 (2015) 6932–6938.
- [103] A. Nakajima, Fluorescence Lifetime of Pyrene in Different Solvents, *BCSJ.* 46 (1973) 2602–2604.
- [104] K. Kalyanasundaram, J.K. Thomas, Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2039–2044.

- [105] D.C. Dong, M.A. Winnik, The Py scale of solvent polarities, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 2560–2565.
- [106] D.S. Karpovich, G.J. Blanchard, Relating the polarity-dependent fluorescence response of pyrene to vibronic coupling. Achieving a fundamental understanding of the py polarity scale, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3951–3958.
- [107] P.R. Crippa, J.A. Fornes, A.S. Ito, Photophysical properties of pyrene in interaction with the surface of melanin particles, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 35 (2004) 137–141.
- [108] K. Matsui, M. Tominaga, Y. Arai, H. Satoh, M. Kyoto, Fluorescence of pyrene in sol-gel silica derived from triethoxysilane, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 169 (1994) 295–300.
- [109] L.D.C. Baldi, E.T. Iamazaki, T.D.Z. Atvars, Evaluation of the polarity of polyamide surfaces using the fluorescence emission of pyrene, *Dyes and Pigments.* 76 (2008) 669–676.
- [110] K. Nakashima, M.A. Winnik, K.H. Dai, E.J. Kramer, J. Washiyama, Fluorescent probe studies on the microstructure of polystyrene-poly(vinylpyridine) diblock copolymer film, *Macromolecules.* 25 (1992) 6866–6870.
- [111] L. Bokobza, C. Pham-van-Cang, C. Giordano, L. Monnerie, J. Vandendriessche, F.C. De Schryver, Studies of the mobility of probes in poly(propylene oxide): 2. Excimer fluorescence technique, *Polymer.* 29 (1988) 251–255.
- [112] C. Pham-Van-Cang, L. Bokobza, L. Monnerie, S.J. Clarson, J.A. Semlyen, J. Vandendriessche, F.C. De Schryver, Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes): 26. An investigation of the mobility of cyclic poly(dimethylsiloxane) in the melt through the excimer emission of small probes, *Polymer.* 28 (1987) 1561–1565.
- [113] E. Pajot-Augy, L. Bokobza, L. Monnerie, A. Castellan, H. Bouas-Laurent, C. Millet, Excimer fluorescence as a probe of mobility in bulk poly(dimethyl-siloxanes), *Polymer.* 24 (1983) 117–120.
- [114] E. Pajot-Augy, L. Bokobza, L. Monnerie, A. Castellan, H. Bouas-Laurent, Mobility of macromolecular chains as studied by means of excimer fluorescence, *Macromolecules.* 17 (1984) 1490–1496.
- [115] L. Bokobza, E. Pajot, L. Monnerie, H. Bouas-Laurent, A. Castellan, A new and convenient fluorescence molecule for probing molecular motions in bulk polymers: 10, 10'-Diphenyl-bis-9-anthrylmethyloxide (Diphant), *Polymer.* 22 (1981) 1309–1311.
- [116] F. De Schryver, K. Demeyer, J. Huybrechts, H. Bouas-Laurent, A. Castellan, Intramolecular excimer fluorescence of di(9-(10-phenyl)-anthryl methyl) ethers with various chain lengths, *Journal of Photochemistry.* 20 (1982) 341–354.

- [117] D.Y. Chu, J.K. Thomas, Photophysical studies of molecular mobility in polymer films and bulk polymers. 3. Dynamic excimer formation of pyrene in bulk PDMS, *Macromolecules*. 23 (1990) 2217–2222.
- [118] H. Itagaki, K. Horie, I. Mita, Luminescent probe studies of the microstructure and mobility of solid polymers, *Progress in Polymer Science*. 15 (1990) 361–424.
- [119] E. Pajot-Augy, L. Bokobza, L. Monnerie, A. Castellan, H. Bouas-Laurent, C. Millet, Excimer fluorescence as a probe of mobility in bulk poly(dimethyl-siloxanes), *Polymer*. 24 (1983) 117–120.
- [120] C. Dalle-Ferrier, Transition vitreuse et hétérogénéités dynamiques dans les liquides moléculaires et les polymères, thesis, Paris 11, 2009.
- [121] K.Y. Law, R.O. Loutfy, Spectroscopy of dyes in polymer matrixes: dual fluorescence of p-[(dialkylamino)benzylidene]malononitrile, *Macromolecules*. 14 (1981) 587–591.
- [122] H. Itagaki, Free Volume of Poly(methyl methacrylate) Solids Revealed by Fluorescence Probe Method, *J. Photopol. Sci. Technol.* 4 (1991) 187–190.
- [123] A.D. Klerk, Concentration quenching in fluorescent acene solutions, *Molecular Physics*. 1 (1958) 141–150.
- [124] E. Döller, T. Förster, Der Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 34 (2011) 132–150.
- [125] I.B. Berlman, A. Weinreb, On the fluorescence spectrum and decay time of naphthalene, *Molecular Physics*. 5 (1962) 313–319.
- [126] J.B. Aladekomo, J.B. Birks, ‘Excimer’ fluorescence VII. Spectral studies of naphthalene and its derivatives, *Proc. R. Soc. Lond. A*. 284 (1965) 551–565.
- [127] B. Stevens, T. Dickinson, 1043. Excimer fluorescence of some naphthalene derivatives in the molten state, *J. Chem. Soc.* 0 (1963) 5492–5496.
- [128] J.B. Birks, J.B. Aladekomo, Excimer fluorescence spectra of aromatic liquids, *Spectrochimica Acta*. 20 (1964) 15–21.
- [129] N. Mataga, M. Tomura, H. Nishimura, Fluorescence decay times of naphthalene and naphthalene excimers, *Molecular Physics*. 9 (1965) 367–375.
- [130] T.F. Kahan, D.J. Donaldson, Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Water and Ice Surfaces, *J. Phys. Chem. A*. 111 (2007) 1277–1285.
- [131] J. Krausko, J.K. Malongwe, G. Bičanová, P. Klán, D. Nachtigallová, D. Heger, Spectroscopic Properties of Naphthalene on the Surface of Ice Grains Revisited: A Combined Experimental–Computational Approach, *J. Phys. Chem. A*. 119 (2015) 8565–8578.

[132] D. Heger, D. Nachtigallová, F. Surman, J. Krausko, B. Magyarová, M. Brumovský, M. Rubeš, I. Gladich, P. Klán, Self-Organization of 1-Methylnaphthalene on the Surface of Artificial Snow Grains: A Combined Experimental–Computational Approach, *J. Phys. Chem. A.* 115 (2011) 11412–11422.

[133] M. Kołaski, C.R. Arunkumar, K.S. Kim, Aromatic Excimers: Ab Initio and TD-DFT Study, *J. Chem. Theory Comput.* 9 (2013) 847–856.



# **Chapitre II**

## **Partie expérimentale**



## Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des polymères et des sondes fluorescentes étudiés. Les techniques de caractérisation des polymères, les dispositifs de vieillissement accéléré sont décrits, ainsi que les techniques de caractérisation de la fluorescence des sondes moléculaires.

Il est structuré en trois parties : la première porte sur la présentation des matériaux et les méthodes de préparation des échantillons. La seconde partie quant à elle est consacrée à la technique de vieillissement accéléré utilisée ainsi qu'à une description des enceintes de vieillissement. La dernière partie présente les techniques spectroscopiques (UV-visible, IR-TF, ATR, fluorescence) et calorimétriques, avec les paramètres expérimentaux utilisés au cours de ce travail.

## I. Choix des matériaux polymères et sondes fluorescentes

Quatre polymères ont été retenus dans le cadre de ce travail : L'éthylène propylène diène monomère (EPDM), le poly (bisphénol-A-co-epichlorohydrine) ou PKHJ®, le polyéthylène (PE) et le poly (éthylène oxyde) (PEO). Ils ont été choisis en fonction de leur polarité : deux polymères apolaires (EPDM et PE), deux polymères polaires (PKHJ® et un polymère hydrosoluble PEO). Ces polymères ont la particularité d'avoir déjà fait l'objet de plusieurs travaux de photooxydation dans la littérature [1–3].

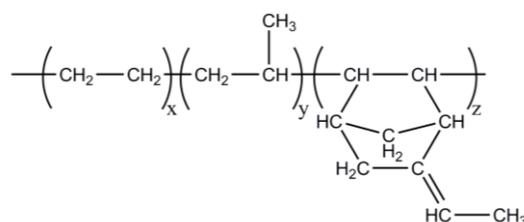
Ce travail a été réalisé avec les sondes de fluorescence suivantes : le 6-Propionyl-2-diméthylaminonaphthalène commercialement appelé Prodan®, le Pyrène et le naphthalène. Elles ont été choisies en fonction de leurs propriétés optiques et du paramètre caractéristique du vieillissement des polymères à mesurer (polarité, modification de l'architecture macromoléculaire etc...).

Nous avons utilisé le carbazole moléculaire au chapitre III pour mettre au point des protocoles de mélange polymère/sonde fluorescente.

### I.1. Présentation des polymères et mise en œuvre des échantillons

#### I.1.1. Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

Deux polymères EPDM (pourcentage en diène différent) ont été utilisés dans le cadre de ces travaux (Schéma II.1). Ils ont été fournis par la société Exxon Mobil. Les compositions en masse sont résumées ci-dessous (Tableau II.1).

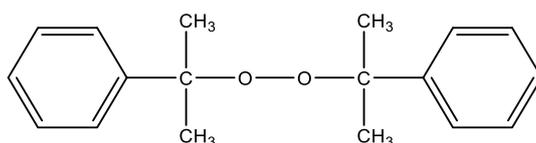


**Schéma II.1** : Structure chimique de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM).

**Tableau II.1** : Composition massique des échantillons d'EPDM.

| Echantillon | Polyéthylène (PE) | Ethylidène norbonène (ENB) |
|-------------|-------------------|----------------------------|
| <b>1</b>    | 58%               | 4,7%                       |
| <b>2</b>    | 77%               | 0,9%                       |

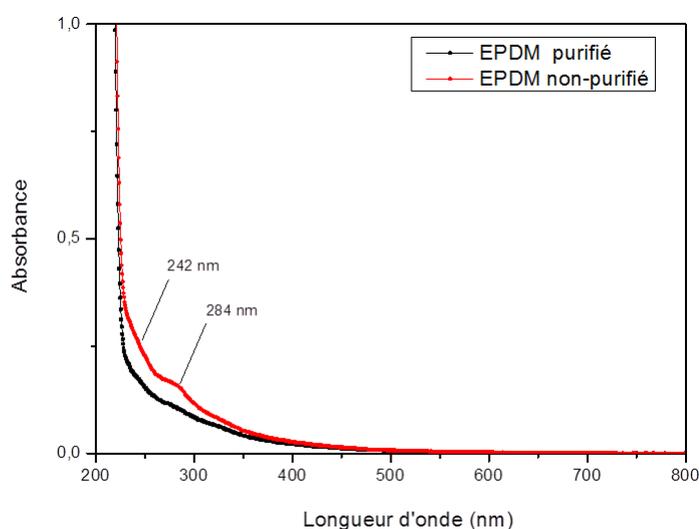
L'échantillon **1** a été utilisé dans toutes les analyses de caractérisation de photovieillissement. L'échantillon **2** a été utilisé dans le chapitre VI portant sur la caractérisation du réseau polymère par thermoporosimétrie et l'émission de fluorescence des excimères du naphthalène. Il a été utilisé uniquement sous la forme de « plaques » d'EPDM réticulé au peroxyde de dicumyle (2% en masse DCP) par « Nexans ».



**Schéma II.2** : Structure chimique du peroxyde de dicumyl.

### 1) Purification

L'élaboration des films d'EPDM a été précédée par une étape de purification par recristallisation des échantillons. Elle consiste à solubiliser dans le chloroforme le polymère (environ 3 g EPDM/150 ml Chloroforme) et ensuite à recristalliser ce dernier dans le solvant méthylique. Ce procédé est repris jusqu'à élimination complète des bandes d'absorption de chromophores (Figure II.1).



**Figure II.1** : Spectres UV-visible film EPDM non purifié et purifié.

D'après la Figure II.1, l'absorption UV-visible des échantillons d'EPDM présente deux bandes d'absorption à 242 nm et à 284 nm. Ces bandes d'absorption sont caractéristiques des impuretés de fabrication et disparaissent après purification.

## 2) Préparation des films et plaques « Nexans »

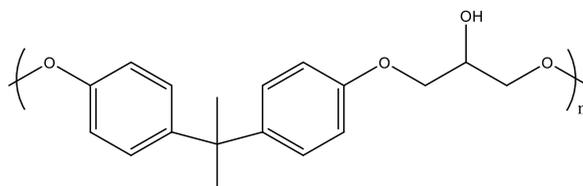
L'EPDM a été étudié principalement sous forme de films libres (environ 300 mg d'EPDM pour 120  $\mu\text{m}$ ). Ils ont été préparés par pressage à chaud. La préparation des films sans réticulant chimique, est faite à la température de 150°C, sous une pression de 0 bar (presse non resserrée) pendant 1 minute et à 200 bars pendant 1 minute.

Les films polymères réticulés au peroxyde de dicumyl ont été préparés à la température de 180 °C, sous une pression de 200 bars pendant 8 minutes 30 secondes.

Nous avons également exploré une voie de préparation des échantillons dite « en solution ». Cette voie consiste à dissoudre l'EPDM dans un solvant (chloroforme), la solution sirupeuse obtenue est ensuite étalée sur un film en téflon jusqu'à évaporation totale du solvant.

### I.1.2. Poly (bisphénol-A-co-epichlorohydrine) (PKHJ®)

Nous avons choisi une résine phénoxy PKHJ® commerciale fournie sous forme de granulés translucides. Elle est produite par InChemRez Chemicals Corp ( $M_n = 16000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M_w = 57\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

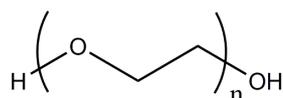


**Schéma II.3 :** Structure chimique du Poly (bisphénol-A-co-epichlorohydrine) (PKHJ®).

La PKHJ® comme l'EPDM a été étudiée sous forme de films libres. Ils sont préparés par pressage à chaud dans les conditions suivantes : température de 200°C, une préchauffe pendant 1 minute à la pression de 0 bar (presse non resserrée) suivie d'un pressage à 200 bars pendant 1 minute (200 mg pour 110  $\mu\text{m}$  environ).

### I.1.3. Poly (éthylène oxyde) (PEO)

Le poly (éthylène oxyde) utilisé est fourni par Scientific Polymer Products (SP<sup>2</sup>) sous forme de poudre de couleur blanche ( $M_w = 100\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



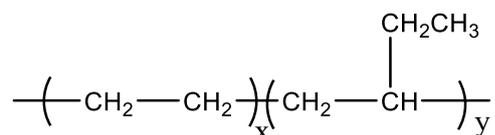
**Schéma II.4** : Structure chimique du poly (éthylène oxyde).

Nous sommes partis également sur deux voies de préparation des films polymères :

- La voie en solution : dissolution dans le chloroforme ou l'eau de la poudre de PEO suivie d'un étalage de la solution sirupeuse sur un film en téflon et séchage à la température ambiante.
- Par pressage à chaud à 100°C, une préchauffe pendant 1 minute à 0 bars (presse non resserrée) et un pressage à 200 bars et pendant 1 minutes (200 mg pour 60 µm environ).

#### I.1.4. Polyéthylène (PE)

Il s'agit d'un polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE, noté PE), qui est un copolymère d'éthylène et de butène, contenant très peu de butène (3,4%) (Schéma II.5). Le PE a été fourni par la société SABIC sous la référence LLDPE 324CE [4] (Mn : 20 000 g .mol<sup>-1</sup>, Mw 73 000 g.mol<sup>-1</sup>, T<sub>f</sub> : 123 °C).



X et Y dépendent du taux de butène

**Schéma II.5** : Structure chimique du LLDPE.

Les échantillons ont été mis en œuvre au Nexans Research Center de Lyon. Les précédés de réticulation et de mise en œuvre des films sont décrits dans les travaux de thèse de Géraldine Rapp [5]. Les films de PE réticulé ont été fournis sous forme de « plaque » d'une épaisseur moyenne de 500 µm. Les échantillons (appelés « préformes ») ont également été utilisés pour fabriquer les films d'une épaisseur moyenne de 100 µm. Ces derniers ont été déposés entre deux feuilles transparentes siliconées, puis la préforme a été pressée à 200 bars à 180°C pendant 6 minutes et 30 secondes. Les pressages ont été réalisés dans une presse Darragon type Laboratoire.

## I.2. Les sondes de fluorescence

### I.2.1. Carbazole moléculaire

Le carbazole est un composé aromatique hétérocyclique qui possède des propriétés de fluorescence dans l'ultraviolet ( $\lambda_{\text{excitation}} = 320 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{émission}} = 360 \text{ nm}$ ) (Schéma II.6) [6]. L'échantillon utilisé a été fourni par la société Interchim ( $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$  Masse molaire : 167,21 g/mol avec une pureté de 99%).

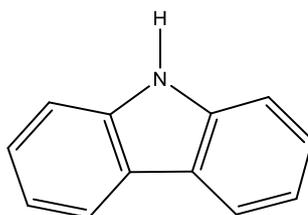


Schéma II.6 : Structure chimique du Carbazole moléculaire.

### I.2.2. 2-(Diméthylamino)-6-propionynaphthalene (Prodan®)

Le 2-(Diméthylamino)-6-propionynaphthalene de nom commercial Prodan®, fourni par la société TCI ( $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}$  Masse molaire 227,31 g/mol, 98%) possède des propriétés de fluorescence dans le domaine du visible ( $\lambda_{\text{excitation}} = 340 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{émission}}$  entre 400 nm et 550 nm) [7].

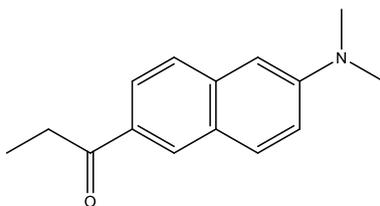


Schéma II.7 : Structure chimique du 2-(diméthylamino) -6-propionynaphthalène (Prodan®).

### I.2.3. Pyrène

Le Pyrène est un composé aromatique polycyclique de formule brute ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ ) (Schéma II.8). Le Pyrène utilisé était à l'état cristallin et provenait de la société Alfa Aesar (Masse moléculaire : 202,25 g/mol, Température de fusion : 151 °C, 98%).

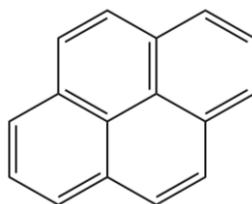


Schéma II.8 : Structure chimique du Pyrène.

Le monomère du Pyrène a plusieurs bandes vibrationnelles : 374 nm, 380 nm, 385 nm, 390 nm, 394 nm [8]. Les intensités des bandes vibrationnelles (374 nm et 385 nm) varient en fonction de la polarité du microenvironnement [8].

#### I.2.4. Naphtalène

Le naphtalène est un composé aromatique polycyclique de formule brute ( $C_{10}H_8$ ) (Schéma II.9). Le naphtalène utilisé était à l'état cristallin et provenait de la société SIGMA Aldrich (Masse moléculaire : 128,17g/mol, Température de fusion : 80 °C, 99%).

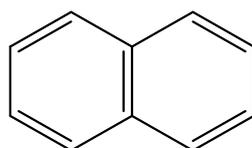


Schéma II.9 : Structure chimique du naphtalène.

Les propriétés optiques des différentes sondes sont regroupées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Propriétés optiques des sondes de fluorescence.

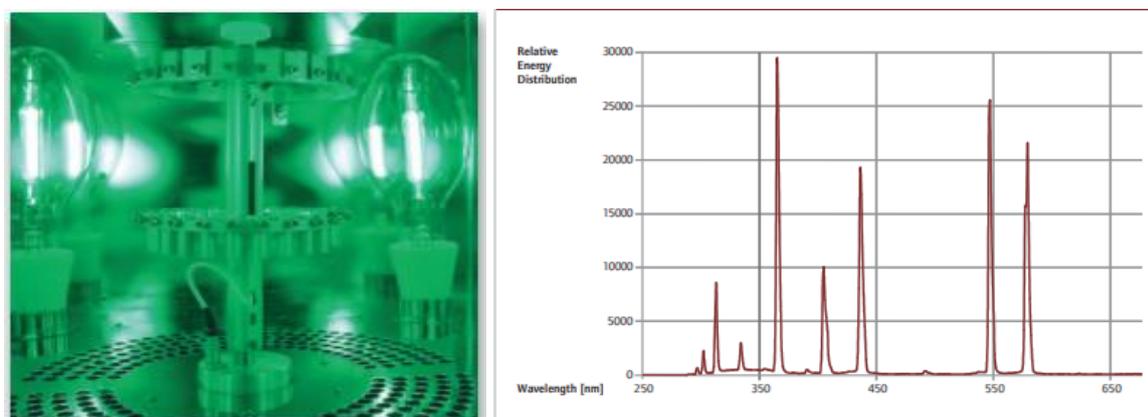
| Sondes     | $\lambda$ (excitation) | $\lambda$ (émission)   |
|------------|------------------------|--|
| Carbazole  | 320 nm                 | 360 nm [6]   |
| Prodan®    | 340 nm                 | Fonction de la polarité de l'environnement [7]   |
| Pyrène     | 330 nm                 | Monomère ( $\lambda < 400$ nm) + formation d'excimère à grande concentration ( $\lambda > 400$ nm) [8] |
| Naphtalène | 300 nm                 | Monomère (323 nm, 337 nm) + formation d'excimère à grande concentration ( $\lambda > 365$ nm) [9]      |

## II. Enceintes de photovieillissement

La photooxydation a été réalisée dans deux enceintes de photovieillissement artificiel accéléré SEPAP 12-24 et Suntest [10].

### II.1. L'enceinte SEPAP 12/24

La chambre d'irradiation comporte 4 lampes de 400 W à vapeur de mercure moyenne pression (Figure II.2a) avec une enveloppe en verre borosilicaté qui joue un rôle de filtre des longueurs d'ondes inférieures à 295 nm. Le vieillissement accéléré a été réalisé à une température de 60°C. Le spectre d'émission de la lampe est représenté (Figure II.2b).



(a)

(b)

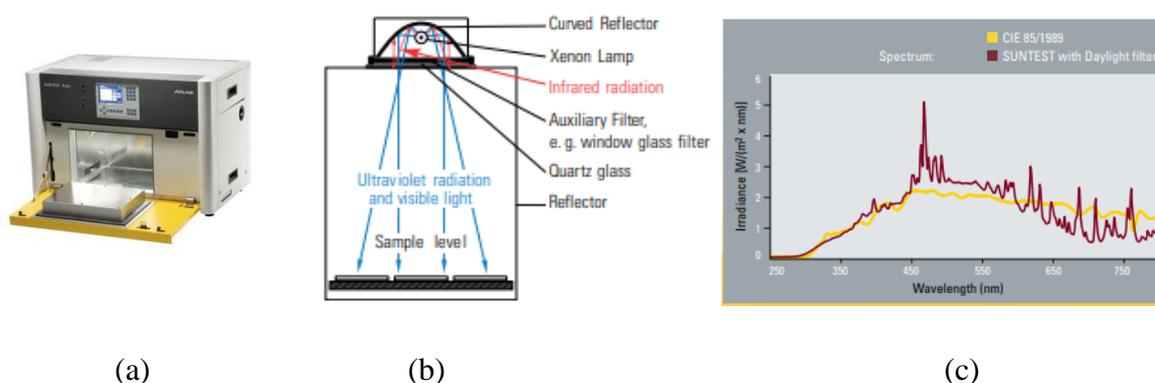
**Figure II.2 :** a) Chambre d'irradiation d'une enceinte SEPAP 12/24, b) Spectre d'émission d'une lampe Polamp 400 W.

Les échantillons sont fixés sur une tourelle rotative (4 tours par minute) située au centre de ces quatre lampes. La température des échantillons est contrôlée au moyen d'une sonde en platine en contact avec un film de polyéthylène fixé sur la tourelle. Le taux d'humidité de l'enceinte n'excède pas 3%. L'irradiance est de 90 W/m<sup>2</sup> entre 300 et 420 nm.

### II.2. L'enceinte Suntest XLS+ (Atlas)

Elle est constituée d'une chambre d'irradiation à l'intérieur de laquelle se trouve un tube d'arc xénon de 2200W (Figure II.3 a et b). La lampe a une émission entre 300 et 800 nm et peut être réglée dans une gamme de puissance de 250 à 765 W.m<sup>-2</sup> (Figure II.3 c). Dans le cas de notre étude, les vieillissements ont été menés à la température du corps noir fixée à 45°C. La température est régulée à l'aide d'un corps noir situé dans le même plan que les

échantillons. La puissance est de  $250 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  entre 300 à 800 nm. La lampe se situe derrière un filtre « lumière du jour » qui filtre les longueurs d'onde inférieures à 290 nm. Les échantillons sont disposés de manière horizontale face à la lampe.



**Figure II.3 :** (a) Enceinte Suntest XLS+, (b) schéma de la chambre d'irradiation, (c) spectre d'émission d'une lampe arc xénon équipée d'un filtre « lumière du jour ».

Le vieillissement accéléré du poly (éthylène oxyde) a été effectué dans le Suntest à  $T : 45^{\circ}\text{C}$  à cause de sa température de fusion (environ  $65^{\circ}\text{C}$ ).

### III. Techniques de caractérisation

#### III.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible se base sur l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique dont le domaine spectral est compris entre 180 nm et 1100 nm. Les analyses d'absorption UV-visible ont été effectuées dans un spectrophotomètre UV-visible Shimadzu 2600 plus équipé d'une sphère d'intégration.

L'intérêt de la sphère d'intégration est de pouvoir mesurer non seulement la transmission directe mais aussi la transmission diffuse des films polymères. La sphère d'intégration est une sphère creuse dont l'intérieur est recouvert d'une couche d'un composé réfléchissant dans le domaine UV-visible, généralement de l'oxyde de magnésium ou de sulfate de baryum. Elle est munie d'un détecteur spécifique et peut se placer dans le compartiment du spectrophotomètre normalement utilisé pour les cuves de solution. La source lumineuse utilisée est constituée d'une lampe halogène à filament de tungstène pour le domaine visible, et d'une lampe au deutérium moyenne pression dont le spectre d'émission est un continuum entre 160 et 400 nm pour le domaine UV (domaine spectral inférieur à 350 nm). Le

changement des lampes se fait à 360 nm. Le domaine spectral balayé est compris entre 200 et 800 nm.

### III.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)

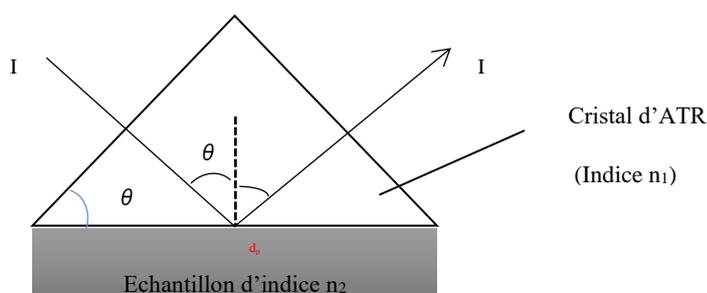
Nous avons utilisé deux techniques de spectroscopie infrarouge à savoir la spectroscopie en mode transmission (IR-TF) et en mode réflexion totale atténuée (ATR). Le mode d'analyse de spectrométrie est choisi en fonction de la nature de l'échantillon à analyser (film polymère transparent, plaque de polymère...).

#### III.2.1. Spectroscopie Infrarouge en mode Transmission (IR-TF)

Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  par un spectromètre NICOLET 6700 (résolution 4  $\text{cm}^{-1}$ , Nombre de Scans : 32). Une purge préalable à l'air sec du compartiment en présence des échantillons à analyser est réalisée. Dans le cadre de ces travaux, cette technique a été exploitée pour la caractérisation des matériaux polymères, identifier des bandes d'absorption des sondes fluorescences mais aussi, elle a permis de suivre la cinétique de formation des produits de photooxydation des polymères. Les épaisseurs des films polymères irradiés ont été définies entre 35  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs sont déterminées par la présence ou non d'un profil de dégradation au sein du polymère analysé.

#### III.2.2. Spectroscopie Infrarouge en mode réflexion total atténuée (ATR)

Le principe de la technique est d'appliquer l'échantillon sur un cristal en diamant d'indice de réflexion  $n=2,4$ . Le faisceau IR transmis par le cristal est réfléchi par la surface du polymère à analyser.



**Figure II.4** : Schéma analyse par spectrométrie infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR).

$I_0$ ,  $I_R$  respectivement le faisceau incident et le faisceau réfléchi.

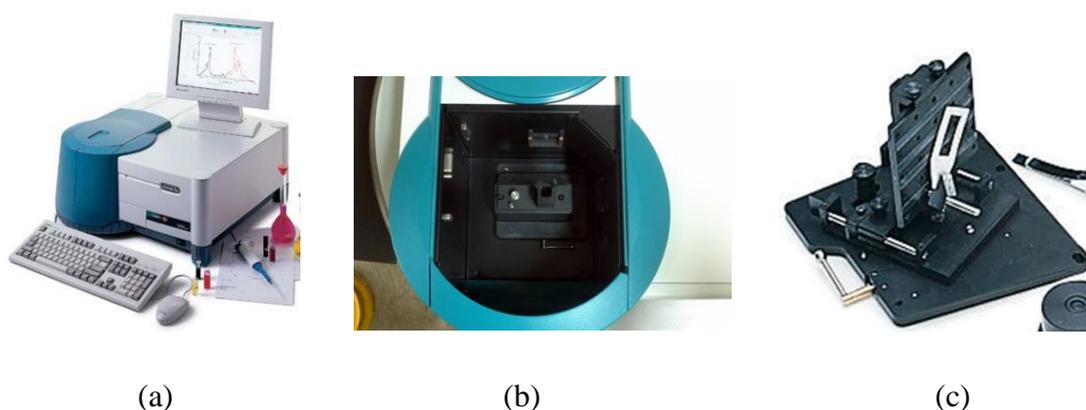
La profondeur de l'échantillon analysée est exprimée par la relation suivante :

$$Dp = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{(n_1^2 \sin^2 \theta - n_s^2)}}$$

Avec  $\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau IR,  $\theta$ : l'angle d'incidence,  $n_1$  et  $n_s$  : indices de réfraction du cristal et de l'échantillon, respectivement. Le domaine spectral balayé :  $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$  et  $\theta = 45^\circ$ . L'appareil utilisé est le spectromètre NICOLET 380 équipé d'un accessoire ATR monoréflexion muni d'un cristal Diamant ( $4 \text{ cm}^{-1}$ , 64 scans). La position de l'échantillon par rapport au cristal étant contrôlée à l'aide d'une vis dynamométrique [11].

### III.3. Spectroscopie de fluorescence

Les mesures d'émission de fluorescence ont été faites à l'aide d'un spectrofluorimètre Varian Cary Eclipse, fonctionnant avec le logiciel Eclipse. Il est équipé d'une lampe flash au xénon à spectre complet (80 Hz, largeur d'impulsion à mi-hauteur :  $2 \mu\text{s}$ , puissance crête équivalente à 75 kW). Les longueurs d'onde d'excitation utilisées sont fonction de la sonde de fluorescence. Nous avons choisi la largeur de la fenêtre d'excitation et d'émission de manière à garder la mesure précise : une fenêtre d'excitation et d'émission à 2,5 mm lors des analyses des films polymères, une fenêtre d'excitation et d'émission à 5 mm pour les analyses en phase liquide.



**Figure II.5** : (a) Spectrofluorimètre Varian Cary Eclipse, (b) cellule pour les analyses en phase liquide, (c) support pour l'analyse des échantillons solides.

Ce dispositif permet de réaliser les analyses de fluorescence en solution et sur des films de polymère solide. La caractérisation des solutions fluorescentes se fait dans une cuve en verre optique ou en quartz pour spectrophotométrie. Concernant les films de polymère imprégné,

l'échantillon est placé sur un support solide, et il est orienté dans la cellule de mesure de manière à obtenir un maximum de fluorescence à 90° d'angle par rapport au rayon d'excitation incident.

### **III.4. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) et thermoporosimétrie**

#### **III.4.1. DSC**

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer et de quantifier le phénomène endothermique (fusion) ou exothermique (cristallisation) qui accompagne un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique. Le principe de fonctionnement du calorimètre est basé sur la mesure du flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence. Ces modifications s'accompagnent d'un échange de chaleur qui est facilement détecté et mesuré par DSC. L'appareil utilisé est un calorimètre DSC 3+ de Mettler Toledo.

La caractérisation de l'EPDM par DSC a été réalisée sur un échantillon d'environ 9 mg placé dans une capsule en aluminium de 40  $\mu$ l. L'analyse a été effectuée entre -80°C et 100 °C à la vitesse de chauffe de 10°C/min.

Le thermogramme du PEO a été enregistré sur un échantillon de 9 mg également placé dans une capsule en aluminium de 40  $\mu$ l. L'analyse a été effectuée entre 0°C et 100 °C à la vitesse de chauffe/refroidissement de 5°C/min. Le taux de cristallinité a été déterminé sur la base d'une enthalpie du PEO pur de 197 J.g<sup>-1</sup> [12].

#### **III.4.2. Thermoporosimétrie**

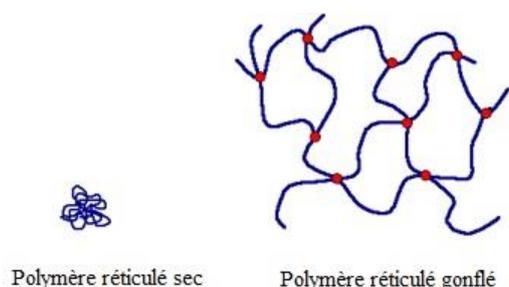
En thermoporosimétrie ces variations de chaleur permettent de mesurer les pics de solvant confiné dans une matrice poreuse et du solvant libre à la surface du matériau. Ces données sont importantes dans la détermination de la distribution des tailles de pores dans un réseau. Dans ce travail de thèse nous nous sommes limités à l'identification des pics caractéristiques du solvant confiné et ceux du solvant libre afin d'évaluer la création d'un réseau poreux dans la matrice polymère réticulé.

Les échantillons de polymères à analyser ont été préparés par gonflement dans le naphthalène pur à la température de 95°C et pendant 15 minutes ou 15 heures en fonction du polymère étudié.

Les mesures de thermoporosimétrie ont été effectuées en introduisant environ 30 mg de polymère réticulé et imprégné de naphthalène ou un mélange silice poreuse/naphthalène dans un creuset en aluminium de 160  $\mu\text{l}$ . Nous avons enregistré les thermogrammes entre 25°C (isotherme d'une durée de 1 minute à 25°C) et 95°C avec une rampe de 3°C/min.

### III.5. Fraction de gel

Les mesures de fraction de gel permettent de déterminer le pourcentage d'insoluble dans le polymère au cours de sa dégradation. Elles donnent des informations sur le type de mécanisme de vieillissement du polymère (coupures de chaînes, réticulation...). Ces analyses se réalisent dans un solvant du polymère. La partie non réticulée du polymère passe en solution dans le solvant [13,14].



**Figure II.6 :** Schéma du gonflement d'un polymère réticulé dans un bon solvant.

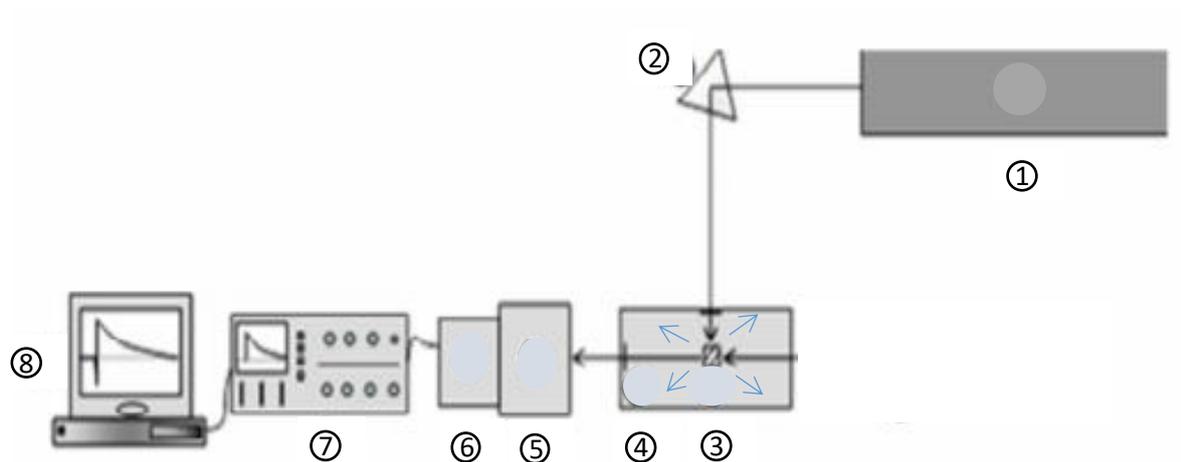
La fraction de gel est mesurée en plaçant 3 échantillons (d'environ 100 mg chacun) du même polymère dans un bécher de 50 ml avec 50 ml de chloroforme pendant 48 heures à température ambiante. Après 2 jours, les échantillons sont extraits et placés en étuve sous vide à 60°C pendant 24 heures pour séchage. La fraction de gel  $G_f$  est calculée en divisant la masse résiduelle de polymère après séchage  $M_{ins}$  par la masse initiale de polymère introduite dans le ballon  $M_{tot}$ .

$$G_f (\%) = \frac{M_{ins}}{M_{tot}} * 100$$

### III.6. Photolyse laser nanoseconde

Cette technique consiste à soumettre le système étudié à une excitation lumineuse brève et intense et à suivre l'évolution du système vers un nouvel état d'équilibre ou vers un retour à l'état initial. Les mesures de durée de vie d'émission de fluorescence du monomère

Pyrrène ont été réalisées à l'aide d'un ensemble Applied Photophysics type LKS 60. Le laser est un Quanta Ray GCR 130-1 Nd : YAG de Spectra Physics. La durée de l'impulsion est égale à 9 ns. Les films polymères imprégnés de la sonde de fluorescence Pyrrène ont été excités à 355 nm (troisième harmonique). Le système est équipé d'un monochromateur, d'un photomultiplicateur R928 et d'un oscilloscope.



1. Laser

2. Prisme

3. Echantillon dans une cuve fluorescence en quartz ou film polymère

4. Module à trappes d'entrée/ sortie

5. Monochromateur

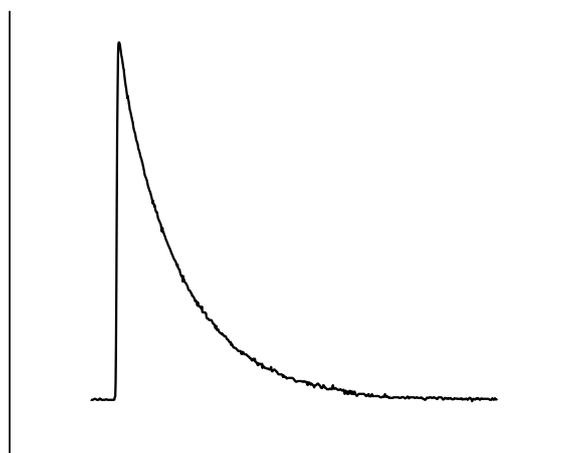
6. Photomultiplicateur

7. Oscilloscope

8. Système d'exploitation

**Schéma II.10** : Principe de l'appareillage de cinétique rapide.

- **Traitement du signal**



**Figure II.7** : Allure du signal.

La décroissance de l'état excité singulet et donc de la fluorescence suit une cinétique d'ordre 1. L'ajustement mathématique des signaux s'est fait à l'aide de l'équation :

$$I_t = I_0 e^{-kt} \quad \text{Équation (II.1)}$$

Cette équation permet de déterminer la constante de vitesse de désactivation. Cette dernière est reliée à la durée de vie de l'état excité singulet par la relation :

$$\tau = \frac{1}{k} \quad \text{Équation (II.2)}$$

## Références bibliographiques

- [1] S. Cambon, Etude du Mécanisme de Dégradation Radiochimique d'un Elastomère de Type EPDM, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2001.
- [2] Y. Malajati, Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau, thèse, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2009.
- [3] F. Hassouna, Etude des mécanismes de phototransformation de polymères hydrosolubles en milieu aqueux, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006.
- [4] Fiche de données de sécurité du SABIC LLDPE 324CE, <http://catalog.ides.com/Datasheet.aspx?I=9837&U=0&CULTURE=en-US&E=236972>, (n.d.).
- [5] G. Rapp, Analyse multi-échelle du vieillissement thermo-oxydant d'un mélange de polyéthylènes réticulés., (2018).
- [6] Fluorescence quenching of carbazole by pyridine and substituted pyridines. Radiationless processes in the carbazole-amine hydrogen bonded complex | The Journal of Physical Chemistry, (n.d.).
- [7] M. Stawinoga, M. Sleiman, J. Chastain, C. Richard, Usefulness of Fluorescent Probe Prodan To Gain Insight into the Polarity of Plant Cuticles, *J. Agric. Food Chem.* 63 (2015) 6932–6938.
- [8] D.C. Dong, M.A. Winnik, The Py scale of solvent polarities, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 2560–2565.
- [9] F.P. Schwarz, S.P. Wasik, Fluorescence measurements of benzene, naphthalene, anthracene, pyrene, fluoranthene, and benzo[e]pyrene in water, *Anal. Chem.* 48 (1976) 524–528.
- [10] J. Lemaire, R. Arnaud, J.-L. Gardette, *Revue Générale des caoutchoucs et plastiques*, (n.d.).
- [11] S. Collin, Etude du vieillissement des disques optiques numériques : recherche de corrélations entre évolution des constituants et perte de l'information, thèse, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013.
- [12] D. Pfefferkorn, S.O. Kyeremateng, K. Busse, H.-W. Kammer, T. Thurn-Albrecht, J. Kressler, Crystallization and Melting of Poly(ethylene oxide) in Blends and Diblock Copolymers with Poly(methyl acrylate), *Macromolecules.* 44 (2011) 2953–2963.
- [13] M. Baba, J.-L. Gardette, J. Lacoste, Crosslinking on ageing of elastomers: I. Photoageing of EPDM monitored by gel, swelling and DSC measurements, *Polym. Degrad. Stab.* 63 (1999) 121–126.
- [14] ATH composites used in cables applications - PDF Free Download, Kundoc.Com. (n.d.).

## **Chapitre III**

# **Elaboration de films polymère/sonde fluorescente**



## Introduction

L'utilisation de sondes fluorescentes pour la caractérisation du vieillissement photochimique des polymères soulève deux interrogations : celle de la stabilité de la sonde fluorescente pendant l'irradiation mais aussi la question de l'interaction entre la sonde de fluorescence et le polymère étudié. Ce chapitre de thèse est consacré à la mise au point d'un protocole pour mélanger la molécule sonde au polymère. Trois voies de préparation des échantillons polymère/sonde fluorescente ont été étudiées : la préparation par mélange de solution de sonde et du polymère, la préparation par pressage de poudres polymère/sonde fluorescente et la méthode d'imprégnation par trempage des films de polymère dans une solution de sonde fluorescente. Il faut ensuite s'assurer de la faisabilité d'une caractérisation du vieillissement du polymère par irradiation direct d'un film polymère/sonde fluorescente. Deux questions se posent :

- Le choix de la méthode de mélange polymère/sonde fluorescente permet-il d'avoir une dispersion homogène de cette dernière dans le film polymère ?
- Le vieillissement artificiel accéléré a-t-il un impact sur la stabilité de la sonde fluorescente ?

Il s'agira enfin de faire le choix d'un protocole expérimental qui limite la dégradation de la sonde fluorescente et l'influence de cette dernière sur la cinétique de photodégradation du polymère.

## I. Strategies de mélange polymère et sonde de fluorescence

Les essais ont été réalisés avec deux polymères et une sonde fluorescente : le carbazole. Les polymères ont été choisis en fonction de leur polarité : l'éthylène propylène diène monomère (EPDM), polymère apolaire et le poly (éthylène oxyde) (PEO), polymère polaire. Le carbazole a été utilisé pour mettre en place un protocole de dispersion d'une sonde dans un polymère. Les propriétés spectroscopiques de cette molécule ayant été déjà caractérisées par le passé [1].

### I.1. Stratégies de mélange de l'EPDM et du carbazole

Deux méthodes pour mélanger la sonde moléculaire (carbazole) au polymère (EPDM) ont d'abord été étudiées : la méthode par voie en solution et celle par mélange de poudres et pressage thermique.

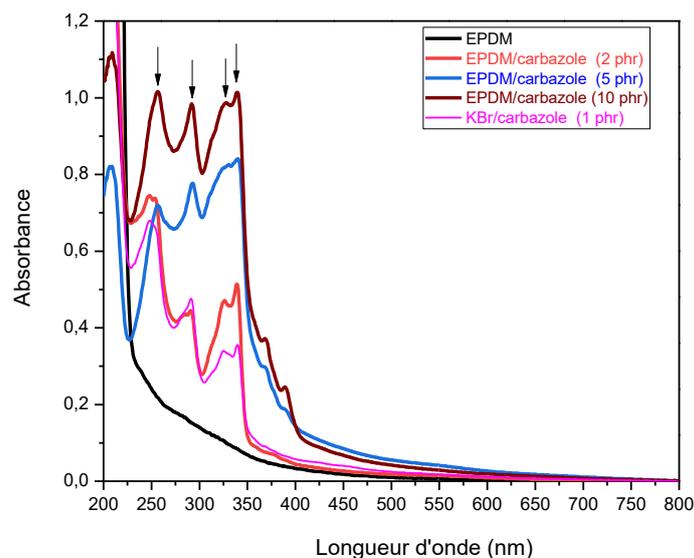
- La méthode par voie en solution consiste à dissoudre une masse donnée de carbazole et 100 mg du polymère EPDM dans un solvant commun (le chloroforme). Les films peuvent être obtenus par dépôt de solution d'épaisseur contrôlée et évaporation du solvant.

- La méthode par voie solide consiste à obtenir des films par pressage thermique. L'échantillon d'EPDM précédemment mélangé au carbazole en solution dans des proportions définies est séché. Le mélange de poudres subit un pressage à chaud à la température de 150°C, une pression de 200 bars pendant 10 secondes. Cette méthode par voie solide permet d'avoir un meilleur contrôle de l'épaisseur du film fabriqué.

Trois échantillons de concentrations différentes en carbazole ont été étudiés : 2 phr (2 mg de carbazole pour 100 mg d'EPDM), 5 phr (5mg pour 100 mg d'EPDM) et 10 phr (10 mg pour 100 mg d'EPDM).

#### I.1.1. Spectres UV-visible des films EPDM/carbazole

La Figure III.1 montre les spectres UV des films EPDM/carbazole (130  $\mu\text{m}$ ) préparés par voie solide en fonction de leur concentration en carbazole et le spectre UV du carbazole en pastille KBr.

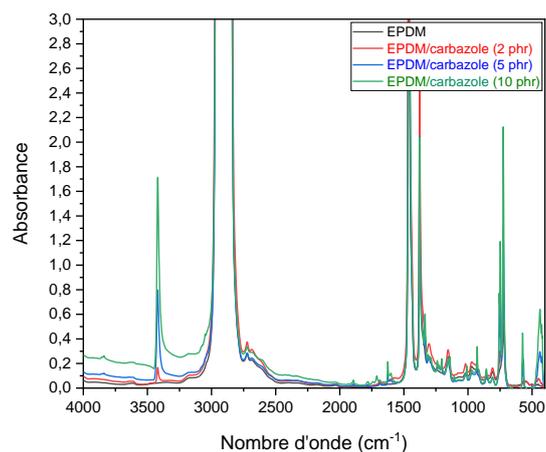


**Figure III.1 :** Spectres UV-visible de films EPDM et EPDM/carbazole (130  $\mu\text{m}$ ) (2, 5 et 10 phr) et de carbazole en pastille KBr.

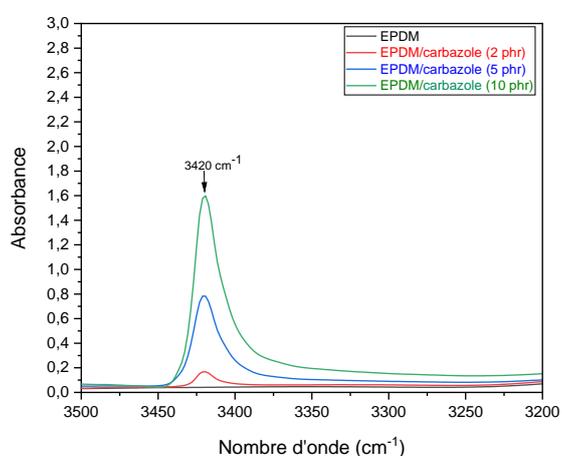
Les spectres UV des films EPDM/carbazole et de KBr/carbazole reportés Figure III.1 montrent 4 maxima d'absorption observés à 250 nm, 290 nm, 325 nm et 340 nm. Ces bandes sont attribuées au carbazole [2]. Les bandes d'absorption de carbazole dans les films EPDM/carbazole montrent que les rapports d'intensité diffèrent selon la quantité de carbazole présent dans le film. De plus, il n'existe pas de proportionnalité entre les intensités observées et la quantité de carbazole dans les films EPDM/carbazole (exemple à  $\lambda = 290$  nm, Absorbance de carbazole dans le film EPDM/carbazole : 2 phr : 0,44, 5 phr : 0,77, 10 phr : 0,97).

### I.1.2. Spectres IR des films EPDM/carbazole

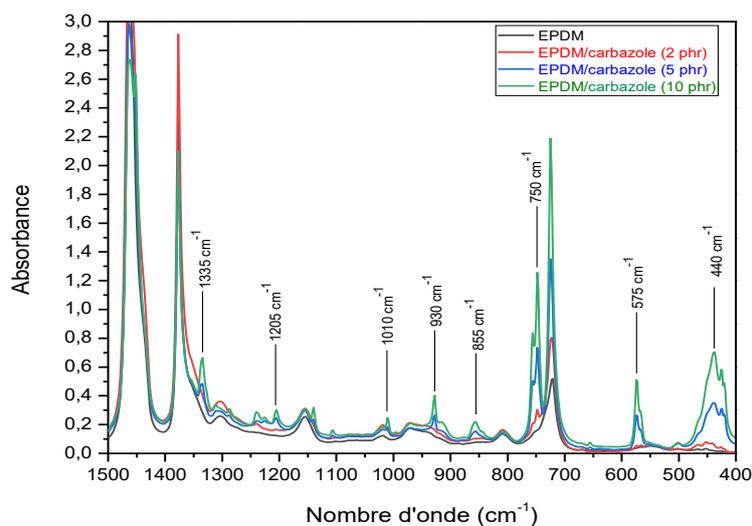
Les films EPDM/carbazole ont été également analysés par spectroscopie IR. La superposition des spectres de films EPDM/carbazole avec celui de l'EPDM a été réalisée pour qualifier et quantifier la teneur en carbazole moléculaire (Figure III.2).



(a)



(b)



(c)

**Figure III.2** : Spectres IR des films EPDM et EPDM/carbazole (2, 5 et 10 phr) (130  $\mu\text{m}$ ) : a) 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , (b) zoom 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$ , c) zoom 1500-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes d'absorption IR du carbazole identifiées ( $3420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1335\text{ cm}^{-1}$ ,  $1205\text{ cm}^{-1}$ ,  $1010\text{ cm}^{-1}$ ...) augmentent avec la concentration de ce dernier dans les films EPDM/carbazole (Figure III.2). En revanche, le rapport d'intensité des bandes d'absorption IR du carbazole dans les différents films EPDM/carbazole, comme observé en UV-visible (Figure III.1), montre que ces dernières ne sont pas proportionnelles à la quantité de carbazole mélangé dans les films étudiés (exemple à  $3420\text{ cm}^{-1}$ , Abs (3420) dans le film EPDM/carbazole ( 2 phr) = 0,17, pour 5 phr Abs (3420) = 0,78 et pour 10 phr, Abs (3420) = 1,58).

Les voies de préparation des films EPDM/carbazole par solubilisation de la sonde fluorescente et du polymère dans un solvant commun ou par pressage du mélange de poudre étudiées ne permettent pas d'obtenir des films avec des teneurs contrôlées en carbazole dans les films EPDM. Cette observation pose la question de la solubilité du carbazole dans un polymère apolaire tel que l'EPDM.

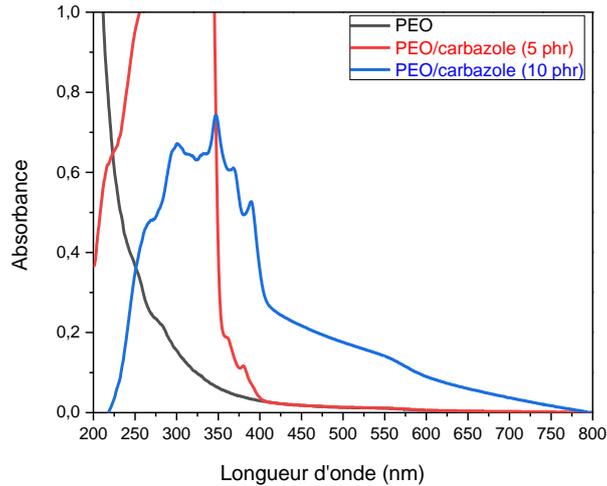
## I.2. Stratégies de mélange PEO/carbazole

Des essais de mélange du carbazole avec le PEO, polymère polaire ont été réalisés. Les films de PEO/carbazole ont été fabriqués par voie solution et par pressage.

- La voie par pressage d'une masse donnée de polymère et de sonde fluorescente se fait à la température de  $100^{\circ}\text{C}$  et à la pression de 200 bars pendant une durée de pressage de 10 secondes (épaisseur :  $110\text{ }\mu\text{m}$ ).
- La voie solution consiste à solubiliser dans un solvant commun (chloroforme) une masse donnée de PEO et de carbazole. Les films sont obtenus par «coulée» sur un film en téflon puis séchage. Deux échantillons de concentrations différentes en carbazole ont été étudiés : 5 phr (5mg de carbazole pour 100 mg de PEO), et 10 phr (10 mg de carbazole pour 100 mg de PEO). Les résultats suivants présentent uniquement les essais réalisés sur les films fabriqués par voie par pressage.

### I.2.1. Spectres UV-visible des films PEO/carbazole

La Figure III.3 montre les spectres UV des films de PEO/carbazole en fonction de leur concentration en carbazole (0, 5 et 10 phr).

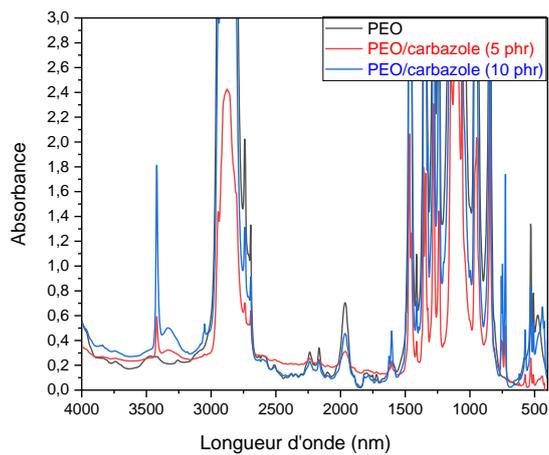


**Figure III.3 :** Spectres UV-visible de films de PEO et de PEO/carbazole (110  $\mu\text{m}$ ) (0, 5 et 10 phr).

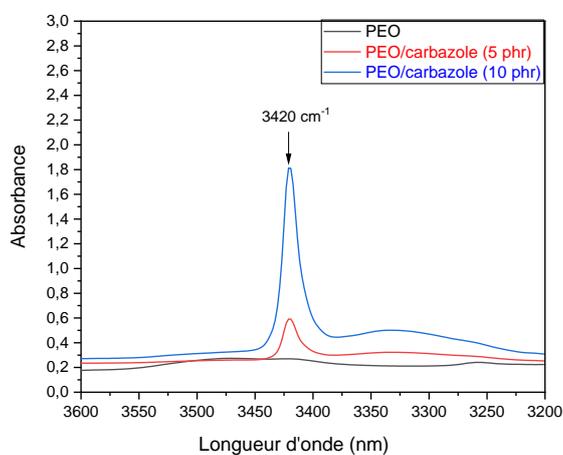
Les résultats de l'analyse UV des films de PEO/carbazole en fonction de la concentration en carbazole montrent également une absorption large entre 250 nm et 400 nm des films (Figure III.3) mais les maxima d'absorption sont mal définis contrairement aux résultats obtenus dans les films EPDM/carbazole (Figure III.1). Les films de PEO/carbazole (10 phr) présentent une diffusion dans le visible. Par conséquent, le choix de telles concentrations en carbazole dans les films de PEO/carbazole ne permet pas un suivi par spectroscopie UV-visible.

### I.2.2. Spectres IR des films de PEO/carbazole

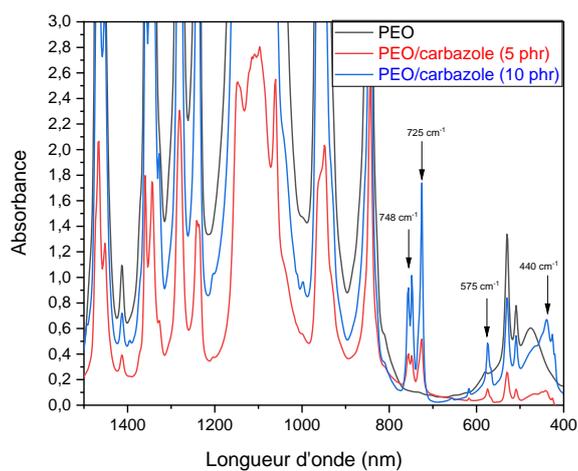
Les films de PEO/carbazole (5 phr et 10 phr) et PEO ont été caractérisés par spectroscopie IR. Cette analyse, comme dans le cas de l'EPDM (Figure III.2), a pour objectif de caractériser le carbazole moléculaire dans les films de PEO (Figure III.4).



(a)



(b)



(c)

**Figure III.4** : Spectres IR des films de PEO et de PEO/carbazole (5 et 10 phr) ( $110 \mu\text{m}$ ) : a)  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ , b) zoom  $3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ , c) zoom  $1500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ .

La Figure III.4 montre la présence des bandes IR caractéristiques du carbazole ( $3420\text{ cm}^{-1}$ ,  $748\text{ cm}^{-1}$ ,  $725\text{ cm}^{-1}$ ,  $575\text{ cm}^{-1}$ ,  $440\text{ cm}^{-1}$ ,...). La Figure III.4b montre que le rapport d'intensité d'absorption de la bande à  $3420\text{ cm}^{-1}$  dans les films de PEO/carbazole 10 phr et 5 phr n'est pas proportionnel à la concentration en carbazole présent dans le film. Ces spectres IR révèlent un problème de dispersion du carbazole dans le PEO, et donc un problème de solubilité du carbazole moléculaire pour un polymère tel que le PEO, polymère polaire.

## **II. Comportement des films polymères/sonde fluorescente au cours du photovieillissement**

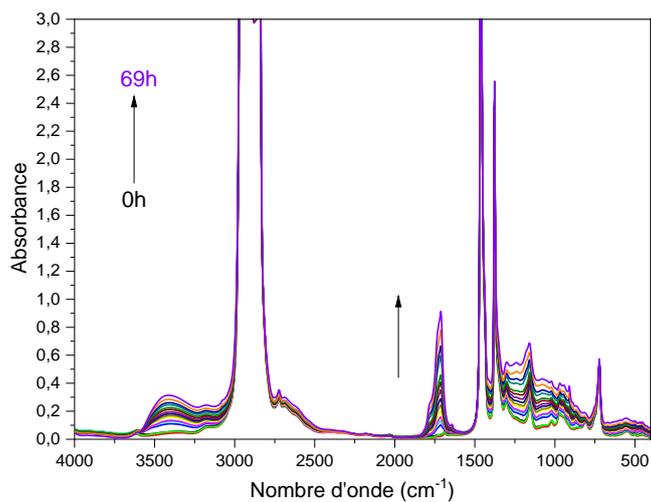
Les films polymères/carbazole (EPDM/carbazole et PEO/carbazole) ont été soumis à du photovieillissement artificiel accéléré. Le comportement des polymères EPDM et PEO en photooxydation a été comparé en présence ou non de carbazole.

### **II.1. Etude de l'EPDM au cours du photovieillissement**

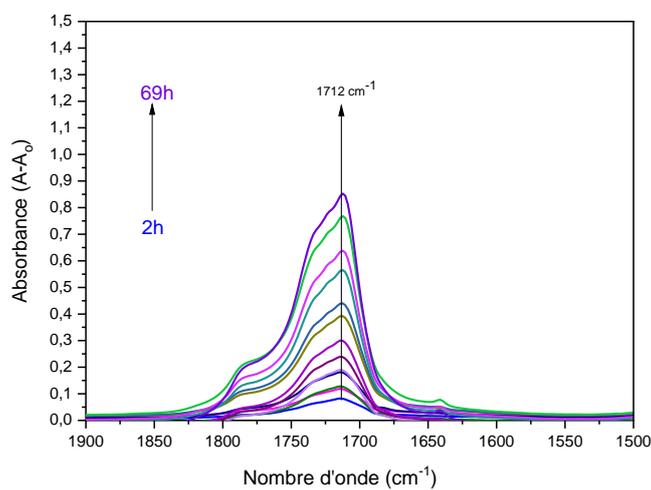
La photooxydation a été réalisée sur une série de trois échantillons par temps d'irradiation. Dans le cas des films d'épaisseurs différentes, une correction de l'absorbance a été réalisée avec la bande d'absorption IR de référence  $723\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ) à  $t=0$  heure (épaisseur de référence  $130\text{ }\mu\text{m}$ ). Les films ont été irradiés entre 0 et 69 heures.

#### **II.1.1. Spectres IR des films photooxydés d'EPDM**

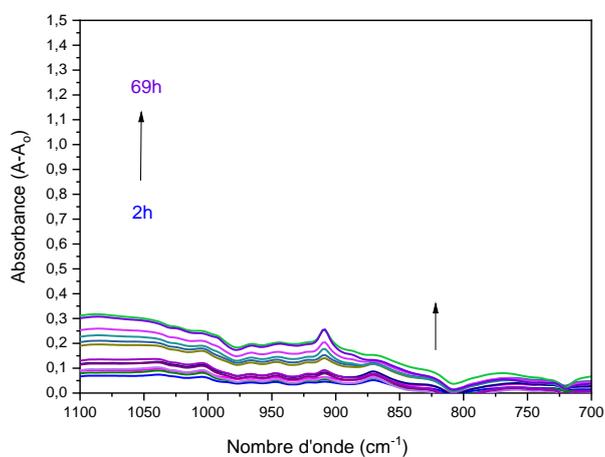
Le comportement de l'EPDM au cours du photovieillissement a d'abord été suivi par spectroscopie IR. Les spectres de la Figure III.5 traduisent l'évolution de la structure chimique de l'EPDM au cours de la photooxydation.



(a)



(b)



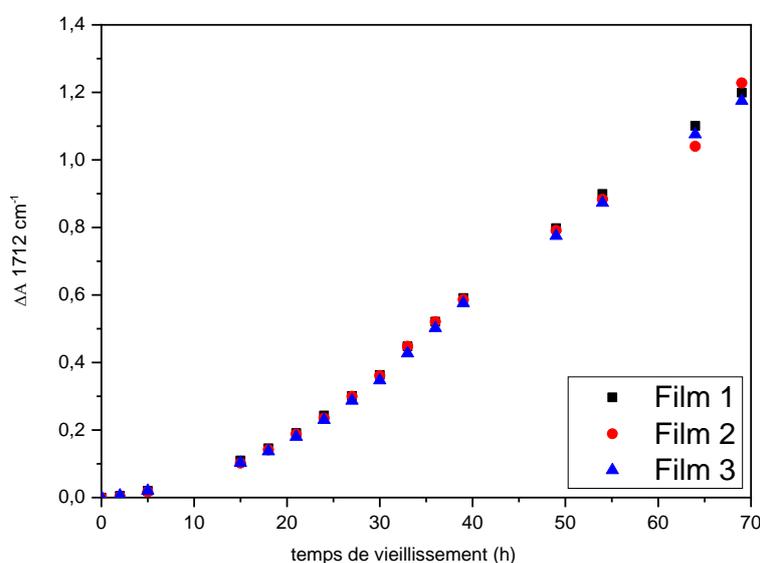
(c)

**Figure III.5** : a) Spectres directs IR d'un film d'EPDM (130  $\mu\text{m}$ ) au cours de l'irradiation, b) Spectres de différence ( $t-t_0$ ) entre 1900-1500  $\text{cm}^{-1}$ , c) Spectres de différence ( $t-t_0$ ) entre 1100-700  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse IR d'un film EPDM photooxydé montre la formation de bandes d'absorption dans la zone des carbonyles et des hydroxyles du spectre (Figure III.5) [3,4,5]. L'augmentation de l'intensité d'absorption à  $3430\text{ cm}^{-1}$  caractérise la formation des photoproduits de type hydroxyles (alcools, acides carboxyliques, hydroperoxydes) (Figure III.5a).

On observe également l'accumulation des carbonyles marquée par une augmentation de la bande d'absorption avec un maximum à  $1712\text{ cm}^{-1}$  (Figure III.5b). Les composés insaturés de type vinyle apparaissent à  $910\text{ cm}^{-1}$  (Figure III.5c).

Nous nous sommes intéressés à la cinétique d'accumulation des produits de photooxydation carbonylés (bande IR,  $1712\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure III.6).



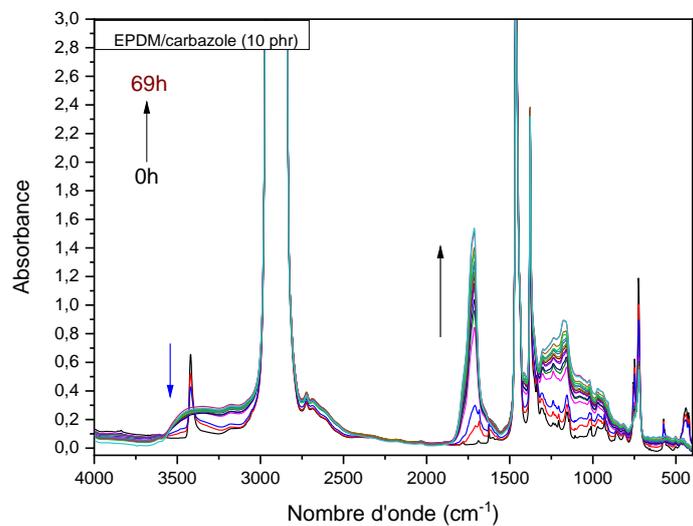
**Figure III.6** : Evolution de l'absorbance à  $1712\text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps d'irradiation au cours de la photooxydation d'un film EPDM ( $130\text{ }\mu\text{m}$ ).

La Figure III.6 montre la cinétique d'accumulation des carbonyles dans les films EPDM irradiés ( $130\text{ }\mu\text{m}$ ). La formation de ces produits de dégradation est détectée après 5 heures d'irradiation avec une absorbance de **0,02** (Figure III.6). La valeur de l'absorbance atteint un maximum de **1,2** après **69** heures d'irradiation. Ces résultats montrent une bonne reproductibilité sur différents films d'EPDM étudiés.

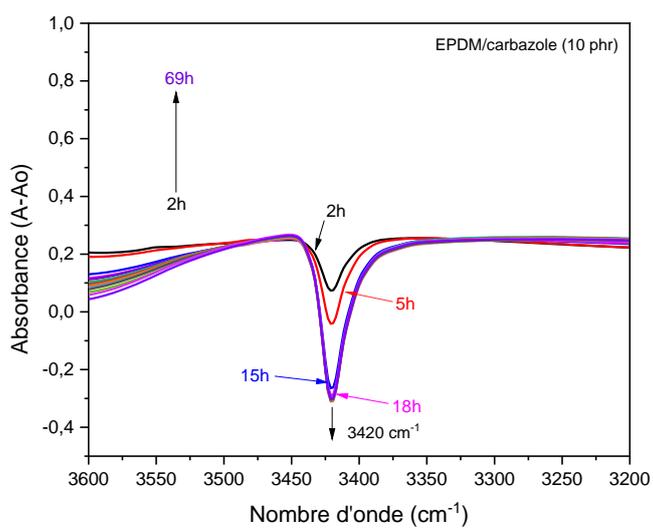
### II.1.2. Spectres IR des films photooxydés d'EPDM/carbazole

Les films EPDM/carbazole au cours du photovieillissement ont été étudiés. Les spectres de la Figure III.7 traduisent l'évolution de la structure chimique de l'EPDM au cours de la photooxydation. Les essais ont été réalisés uniquement sur des films EPDM/carbazole (10 phr) dont les spectres IR présentent des bandes d'absorption permettant de suivre

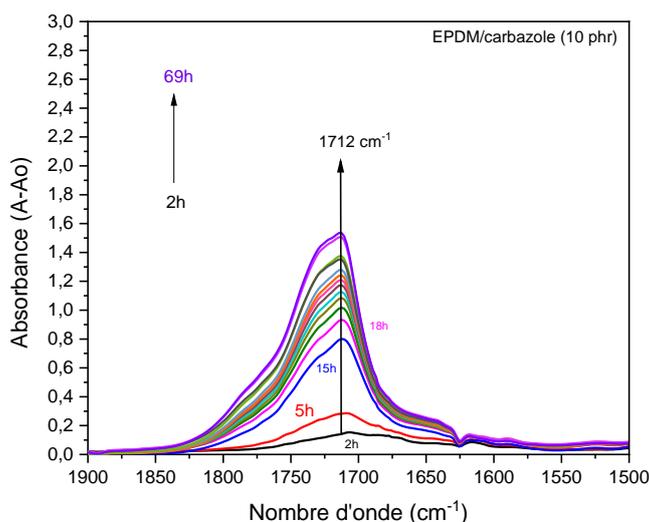
simultanément l'évolution de la structure chimique du carbazole moléculaire et de l'EPDM au cours de l'irradiation.



(a)



(b)

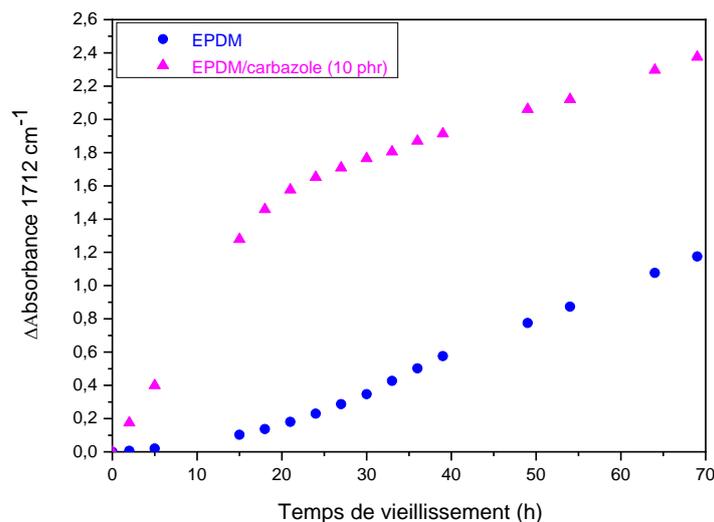


(c)

**Figure III.7** : Spectres IR d'un film d'EPDM/carbazole (10 phr) (130  $\mu\text{m}$ ) au cours de l'irradiation : a) 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , b) zoom entre (3600 - 3200  $\text{cm}^{-1}$ ) (bande caractéristique du carbazole), c) zoom dans la zone des composés carbonylés (1900 - 1500  $\text{cm}^{-1}$ ).

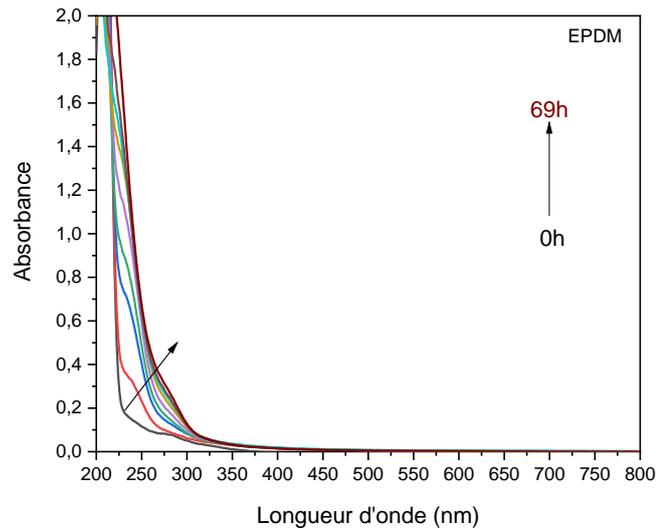
Comme dans le cas de l'étude de la photooxydation de l'EPDM (Figure III.5), la Figure III.7 montre une augmentation de l'intensité d'absorption des composés carbonylés avec un maximum à 1712  $\text{cm}^{-1}$  au cours de l'irradiation. La Figure III.7c montre un saut d'absorbance des produits d'oxydation carbonylés dans le film EPDM/carbazole entre 2 heures et 15 heures d'irradiation. En s'intéressant aux bandes d'absorption du carbazole dans le film EPDM/carbazole, on observe une diminution de ces dernières : 3420  $\text{cm}^{-1}$  (Figure III.7b) et 440  $\text{cm}^{-1}$ . Les 15 premières heures d'irradiation sont marquées par une diminution importante des bandes d'absorption du carbazole (Figure III.7b : bande à 3420  $\text{cm}^{-1}$ ). A partir de 18 heures d'irradiation, les bandes caractéristiques du carbazole (3420  $\text{cm}^{-1}$ , 1625  $\text{cm}^{-1}$ , etc...) ont complètement disparu.

Une superposition de la cinétique de formation des carbonyles (1712  $\text{cm}^{-1}$ ) dans les films EPDM/carbazole (10 phr) et dans les films EPDM a été réalisée et est illustrée par la Figure III.8.

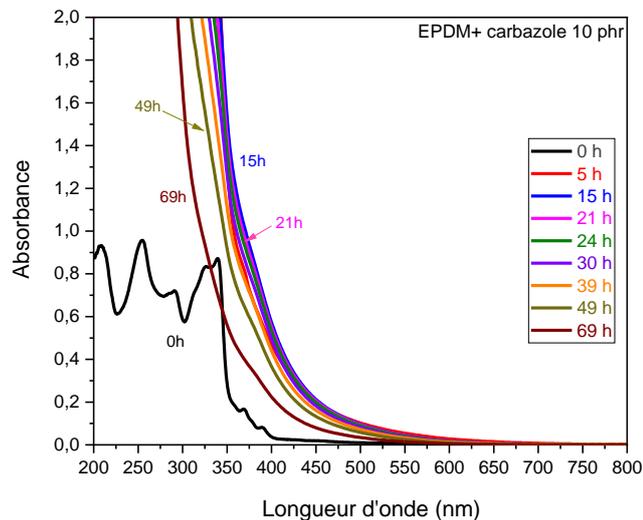


**Figure III.8** : Cinétique de formation des produits de photooxydation carbonylés (centré à 1712  $\text{cm}^{-1}$ ) dans les films EPDM et EPDM/carbazole (10 phr).

La formation des composés carbonylés dans les films EPDM/carbazole commence dès les premières heures d'irradiation sans période d'induction alors que dans un film EPDM, la formation des produits carbonylés commence après 5 heures d'irradiation (Figure III.8). En présence de carbazole, cette accumulation augmente très rapidement pendant les 20 premières heures d'irradiation avant de changer de pente. La modification de la pente coïncide avec la dégradation complète du carbazole dans l'EPDM/carbazole. La Figure III.8 montre une accumulation plus importante en carbonyles dans le film EPDM/carbazole que celle observée dans le film EPDM. L'influence du carbazole sur le photovieillissement de l'EPDM est également observée en spectroscopie UV-visible (Figure III.9).



(a)



(b)

**Figure III.9** : Spectres UV-visible : a) film EPDM, b) film EPDM/carbazole (10 phr) au cours de l'irradiation (0- 69 heures).

Les bandes d'absorption UV des films EPDM/carbazole (10 phr), augmentent très rapidement pendant les 20 premières heures d'irradiation (Figure III.9b). A partir de 20 heures d'irradiation, l'intensité d'absorption dans les films EPDM/carbazole décroît. Cette décroissance correspond à la disparition de l'absorbance du carbazole déjà observée en spectroscopie IR. Néanmoins, après 69 heures d'irradiation, l'intensité d'absorption UV reste plus intense dans les films EPDM/carbazole (Absorption > 350 nm) que dans les films EPDM (Absorption < 350 nm) (Figure III.9a).

Cette première étude a montré que le carbazole est instable dans la matrice EPDM pendant le vieillissement (disparition des bandes caractéristiques). De plus, la cinétique de photooxydation du polymère est influencée par la sonde fluorescente : le carbazole joue un rôle « inducteur » sur la cinétique de dégradation de l'EPDM.

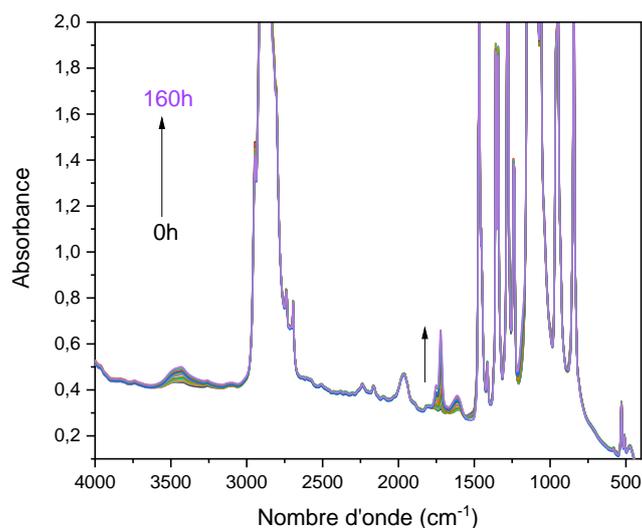
**La dégradation de la sonde moléculaire (le carbazole) au cours du photovieillissement et son rôle inducteur sont donc incompatibles pour un suivi *in situ* de la modification de l'architecture de l'EPDM.**

## **II.2. Etude du PEO au cours du photovieillissement**

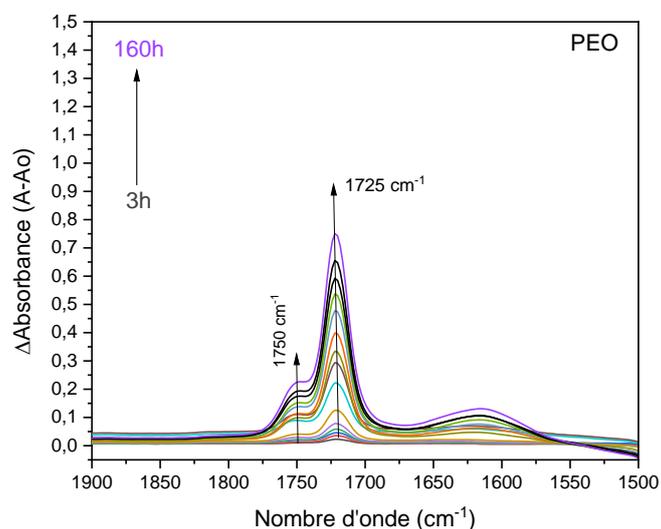
La photooxydation a été réalisée sur une série de trois films par temps d'irradiation (0-160 heures) dans une enceinte Suntest à 45°C. Le choix de l'enceinte a été orienté par la température de fusion du PEO qui est de 65 °C. Dans le cas des films d'épaisseurs différentes, une correction de l'absorbance a été réalisée avec la bande d'absorption IR de référence 1965  $\text{cm}^{-1}$  à  $t=0\text{h}$  (épaisseur de référence 110  $\mu\text{m}$ ) [6–8].

### **II.2.1. Spectres IR des films photooxydés de PEO**

Le comportement des films de PEO au cours du photovieillissement a été caractérisé par spectroscopie IR. La Figure III.10 montre les spectres IR d'un film de PEO pendant la photooxydation.



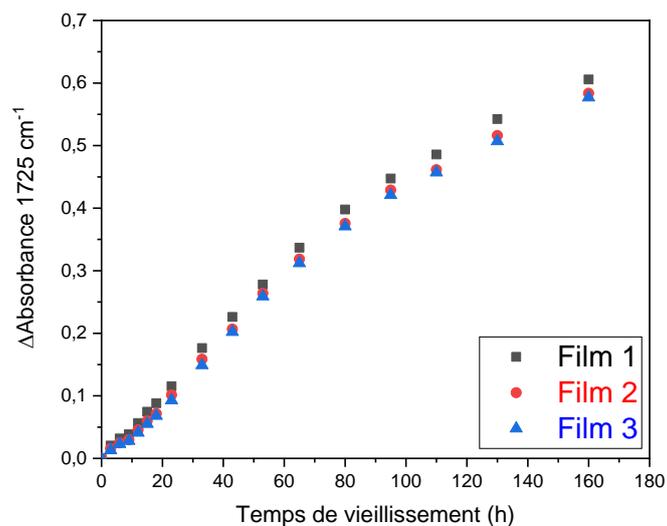
(a)



(b)

**Figure III.10** : a) Spectres IR d'un film de PEO au cours de l'irradiation (110  $\mu\text{m}$ ), b) spectres de différence ( $t-t_0$ ) dans le domaine des carbonyles.

L'analyse IR d'un film de PEO photooxydé montre une augmentation des bandes IR dans la zone des hydroxyles et des carbonyles (Figure III.10). On note l'apparition d'une bande IR à  $1725\text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement à  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes IR correspondent aux produits de dégradation carbonylés, identifiés comme des formiates et esters respectivement [6,9]. La cinétique d'accumulation des carbonyles au cours du vieillissement a été tracée en fonction du temps de vieillissement (Figure III.11).

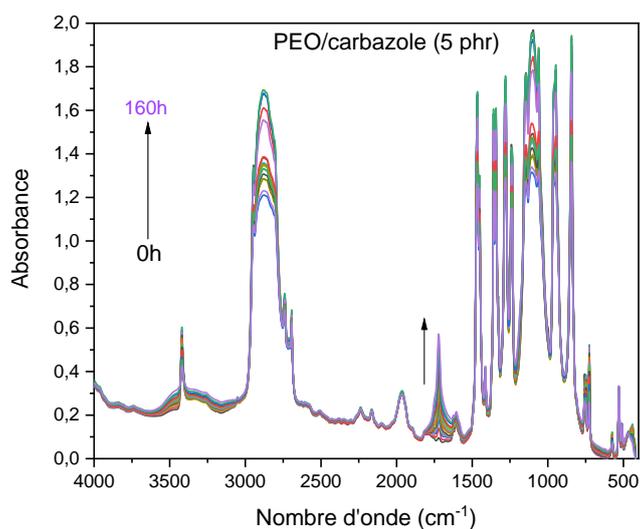


**Figure III.11** : Evolution de l'absorbance des carbonyles à 1725 cm<sup>-1</sup> en fonction du temps d'irradiation du PEO (110 µm).

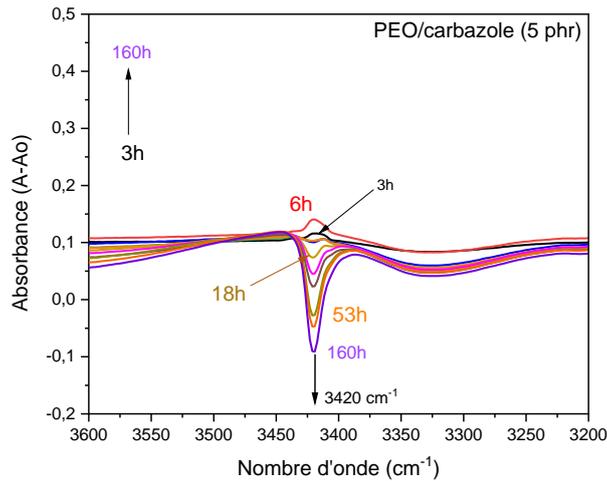
L'augmentation d'absorbance à 1725 cm<sup>-1</sup> a lieu dès le début de l'irradiation, la formation des formiates se fait dès les premières heures d'irradiation comme le montre la Figure III.11. On observe une bonne reproductibilité des 3 films.

### II.2.2. Spectres IR des films photooxydés de PEO/carbazole

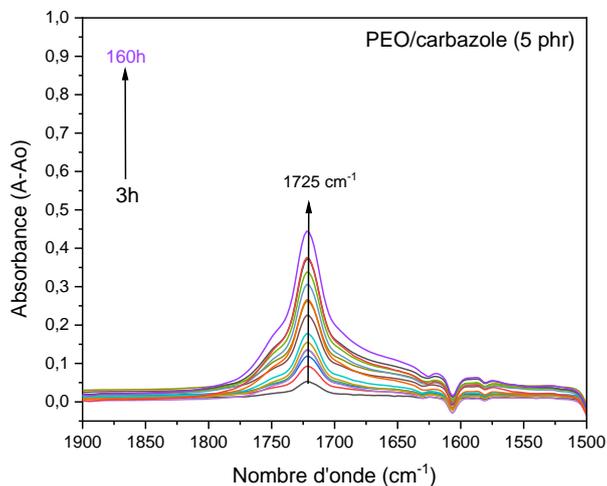
La Figure III.12 traduit le comportement des films de PEO/carbazole (exemple films PEO/carbazole (5 phr)) au cours de la photooxydation.



(a)



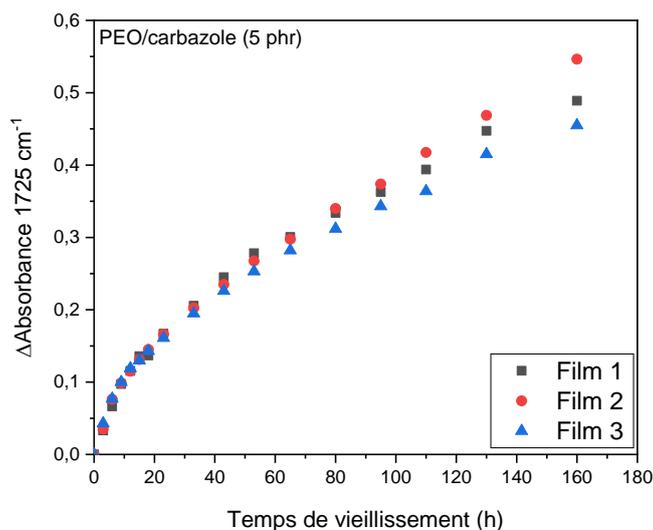
(b)



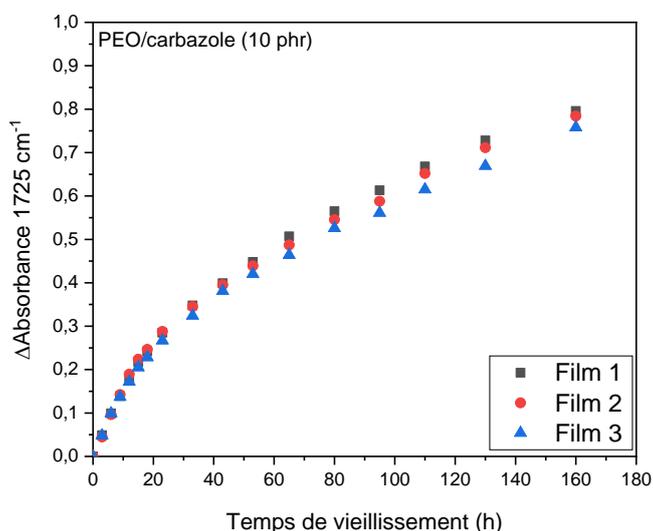
(c)

**Figure III.12** : Spectres IR d'un film de PEO/carbazole (5 phr) (110  $\mu\text{m}$ ) en fonction du temps d'irradiation, a) 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , b) zoom entre 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  (bande caractéristique du carbazole : 3420  $\text{cm}^{-1}$ ), c) zoom dans la zone des carbonyles (1725  $\text{cm}^{-1}$ ).

La Figure III.12b montre que la bande IR du carbazole disparaît (à 3420  $\text{cm}^{-1}$ ) au cours de l'irradiation dans le film de PEO/carbazole (après 160 heures d'irradiation dans le Suntest à 45°C, la diminution de l'absorbance de la bande de carbazole à 3420  $\text{cm}^{-1}$  est de 0,11). Dans le cas des films PEO/carbazole, la sonde fluorescente carbazole disparaît également de la matrice polymère au cours de l'irradiation. La cinétique de formation des carbonyles au cours de l'irradiation des films PEO/carbazole a été tracée (5 et 10 phr) (Figure III.13) et comparée à celle d'un film de PEO.



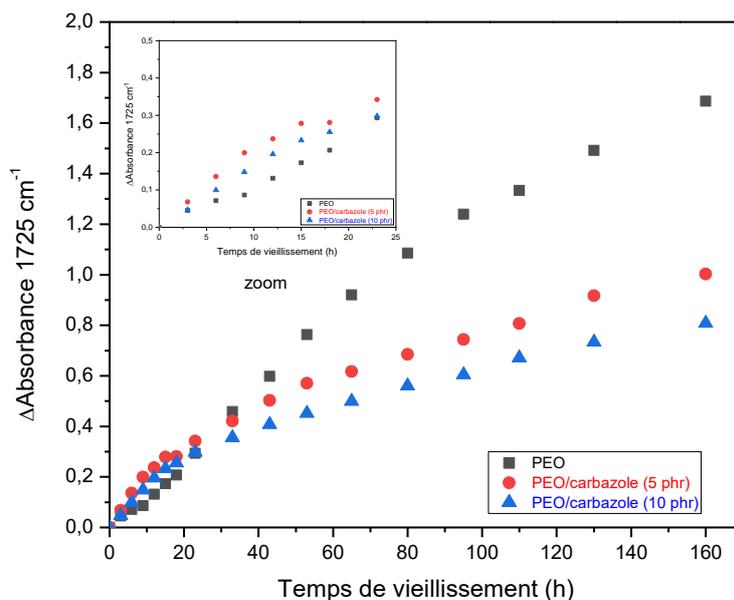
(a)



(b)

**Figure III.13** : Cinétiques de formation des carbonyles ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ) dans un film de PEO, a) PEO/carbazole (5 phr), b) PEO/carbazole (10 phr).

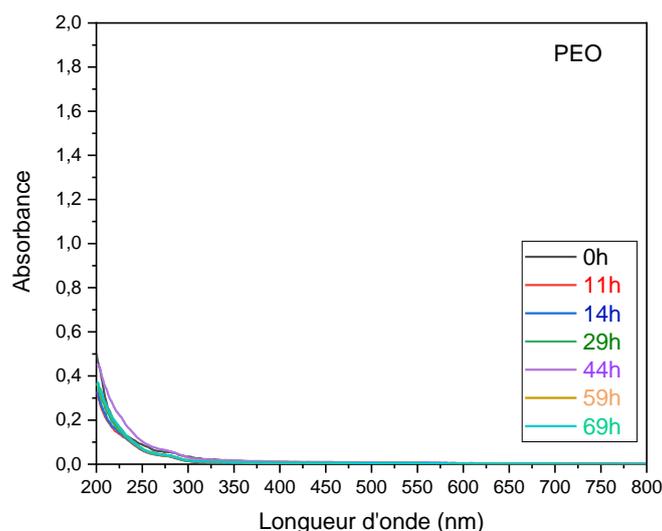
La Figure III.13 montre les cinétiques de formation des produits de dégradation carbonylés ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ) dans les films polymères PEO/carbazole (5 phr) et PEO/carbazole (10 phr) irradiés. Ces résultats montrent une bonne reproductibilité des 3 films avec une absence de période d'induction. La superposition de ces différentes cinétiques a été réalisée dans le but d'analyser le comportement de la matrice polymère en présence du carbazole. Une correction de l'absorbance a été réalisée par rapport à la bande d'absorption IR de référence  $1965\text{ cm}^{-1}$  (film PEO/carbazole (10 phr) à  $t=0$  heure) [6,7].



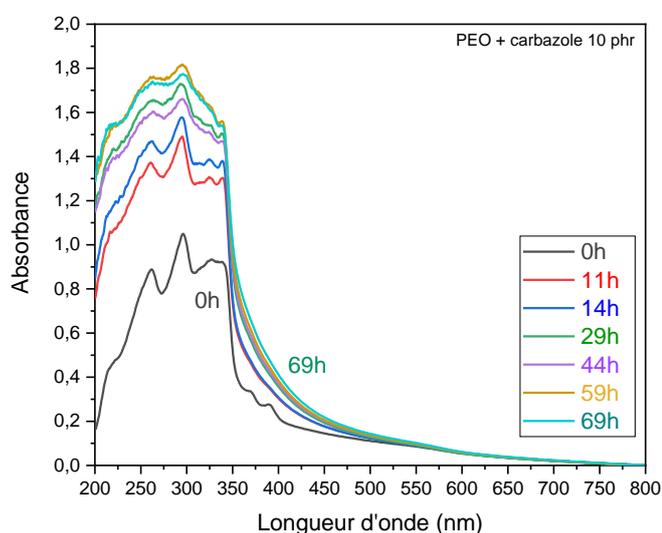
**Figure III.14** : Superposition des cinétiques de formation des formiates ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ) dans les films PEO, PEO/carbazole (5 phr) et PEO/carbazole (10 phr).

Les films de PEO/carbazole et les films PEO présentent une cinétique de formation des carbonyles différente au cours de l'irradiation (Figure III.14). Les 30 premières heures d'irradiation sont caractérisées par une accumulation plus importante en carbonyles dans les films PEO/carbazole. Cependant, au-delà de 30 heures on observe un effet inverse de la formation des composés carbonylés dans ces derniers : accumulation plus importante en carbonyles dans les films de PEO. Il est à remarquer que les films PEO/carbazole (5 phr) ont une absorbance supérieure à celle des films PEO/carbazole (10 phr). On peut en déduire que le carbazole a également une influence sur la cinétique de dégradation du PEO, on observe un changement de régime après 30 heures d'irradiation.

Le suivi de l'absorption UV des films de PEO et de PEO/carbazole a été également réalisé sur les 69 premières heures d'irradiation (Figure III.15).



(a)



(b)

**Figure III.15** : Spectres UV-visible : a) film de PEO, b) film de PEO/carbazole (5 phr) au cours de l'irradiation (0- 69 heures).

La Figure III.15a montre que le film de PEO ne développe pas de produits absorbants au cours de l'irradiation. L'absorption des films de PEO/carbazole au cours du photovieillissement est propre au carbazole moléculaire (Figure III.15b).

Ces différents résultats montrent que dans les 2 cas (EPDM/carbazole et PEO/carbazole), le carbazole se décompose au cours de l'irradiation et on observe une modification des cinétiques de photooxydation de l'EPDM et du PEO avec deux régimes cinétiques différents. Les durées d'irradiation provoquant la disparition du carbazole sont différentes car dans le cas de l'EPDM, le photovieillissement a lieu en SEPAP 12/24 (lampe mercure,  $\lambda > 300$  nm,

60°C) alors que dans le cas du PEO, c'est en enceinte SUNTEST (lampe Xe,  $\lambda > 300$  nm, 45 °C).

L'approche recherchée est une sensibilité des propriétés optiques de la sonde de fluorescence à la variation d'un ou de plusieurs paramètres physico-chimiques du polymère mais sans que la sonde influence la cinétique de photodégradation du polymère.

Ces résultats montrent que le carbazole ne peut pas constituer une sonde moléculaire *in situ* pour la caractérisation des modifications d'architecture moléculaire des polymères au cours du photovieillissement. Nous avons constaté qu'en plus de l'effet photoinducteur du carbazole, ce dernier reste volatile au cours de l'irradiation.

Une autre approche a été envisagée pour introduire les sondes moléculaires de fluorescence après photovieillissement des films de polymère : l'imprégnation par trempage. Cette méthode de mélange polymère/sonde fluorescente consiste à imprégner par trempage, le polymère non vieilli ou vieilli dans une solution de sonde fluorescente (dans un solvant de la sonde fluorescente et un non-solvant du polymère). La sonde pénètre dans la matrice polymère par diffusion. Les films imprégnés sont ensuite rincés avec le solvant d'imprégnation pour éliminer les traces de sonde à la surface des films. Cette méthode présente l'avantage de ne pas soumettre la sonde fluorescente aux conditions expérimentales de l'enceinte du vieillissement accéléré.

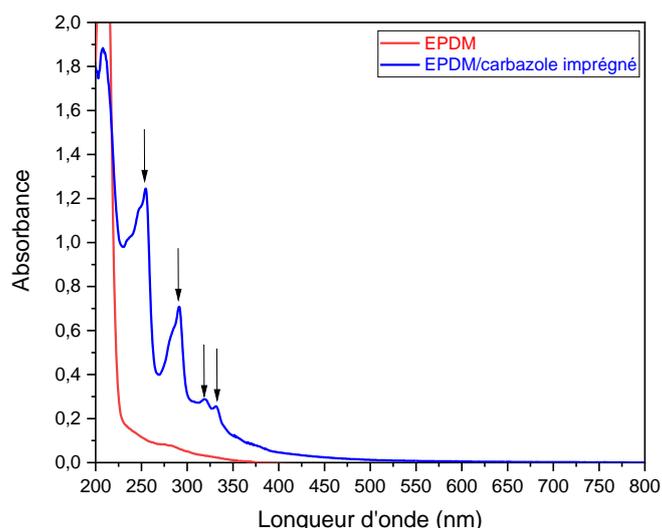
### **III. Approche d'imprégnation par trempage des films polymères dans la solution de sonde**

#### **III.1. Imprégnation des films EPDM par trempage dans une solution de carbazole (solvant méthanol)**

Les essais d'imprégnations des films EPDM (120  $\mu\text{m}$ ) ont été réalisés dans une solution de concentration  $5.10^{-3}$  M de carbazole dans le méthanol [10,11]. Les films d'EPDM ont été trempés pendant 18 heures dans la solution de carbazole.

### III.1.1. Spectres UV-visible des films EPDM imprégnés par trempage dans la solution de carbazole de concentration $5.10^{-3}$ M

La Figure III.16 montre les spectres d'absorption UV des films EPDM imprégnés par trempage dans la solution de carbazole pendant une durée de 18 heures (concentration  $5.10^{-3}$  M).

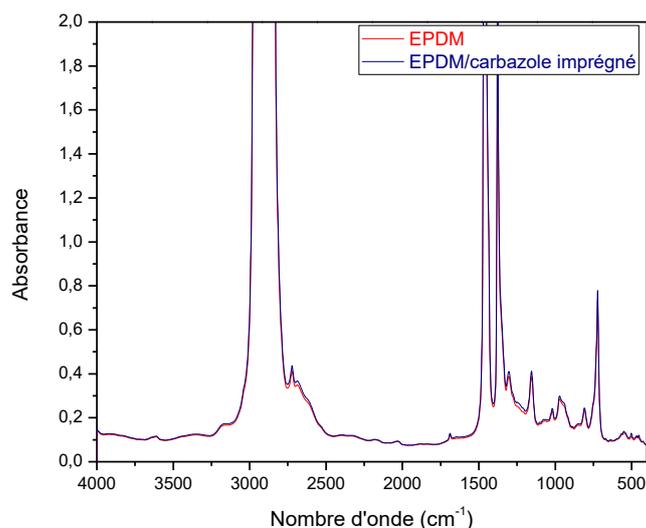


**Figure III.16** : Spectres UV-visible des films EPDM (120  $\mu$ m) imprégnés par 18h de trempage dans une solution de carbazole de concentration  $5.10^{-3}$  M.

Les résultats de la Figure III.16 montrent la présence des bandes du carbazole à 250 nm, 290 nm, 325 nm et 350 nm comme dans la Figure III.1. Le carbazole diffuse bien dans les films EPDM, mais la concentration reste relativement faible (faible absorption à 325 nm et 340 nm).

### III.1.2. Spectres IR des films EPDM imprégnés par trempage dans la solution de carbazole de concentration $5.10^{-3}$ M

Une analyse par spectroscopie IR d'un film EPDM et d'un film EPDM imprégné 18h dans une solution de carbazole de concentration  $5.10^{-3}$  M a été réalisée (Figure III.17).



**Figure III.17** : Spectres IR des films EPDM et EPDM imprégnés par 18h de trempage dans une solution de carbazole de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  M (120  $\mu$ m).

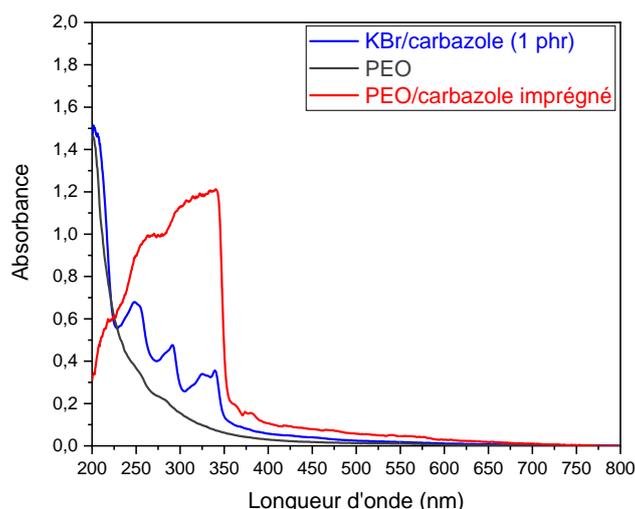
La Figure III.17 montre une superposition entre les spectres IR du film EPDM et EPDM imprégné par trempage dans la solution de carbazole (concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  M). On ne détecte pas de bande d'absorption IR caractéristique du carbazole, ce qui peut s'expliquer par la très faible concentration de carbazole dans le film d'EPDM.

### III.2. Imprégnation des films de PEO par trempage dans une solution de carbazole (solvant méthanol)

Les essais d'imprégnations des films PEO (110  $\mu$ m) ont été réalisés dans une solution plus concentrée que dans le cas des films EPDM (concentration  $3 \cdot 10^{-2}$  M de carbazole dans le méthanol). Ce choix est justifié par une absence de bande IR du carbazole dans les films d'EPDM lorsque l'imprégnation est réalisée dans la solution de carbazole de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  M dans le méthanol (voir paragraphe III.1.2).

#### III.2.1. Spectres UV-visible des films de PEO imprégnés par trempage dans la solution de carbazole $3 \cdot 10^{-2}$ M

La Figure III.18 montre les spectres d'absorption UV des films de PEO imprégnés par trempage dans la solution de carbazole pendant une durée de 18 heures (concentration  $3 \cdot 10^{-2}$  M).

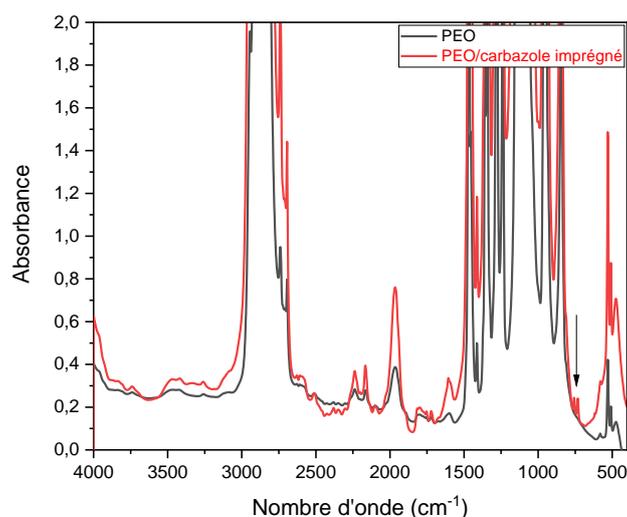


**Figure III.18** : Spectres UV-visible des films de PEO et de PEO imprégnés par 18h de trempage dans une solution de carbazole de concentration  $3 \cdot 10^{-2}$  M (110  $\mu$ m).

Le choix d'une concentration en carbazole de  $3 \cdot 10^{-2}$  M dans le méthanol pour un test montre la présence d'une quantité de carbazole plus importante dans les films de PEO que dans le cas des films EPDM avec  $5 \cdot 10^{-3}$  M (Figure III.18). En effet, le spectre d'absorption UV du film de PEO imprégné montre une saturation (concentration de la solution d'imprégnation élevée).

### III.2.2. Spectres IR des films de PEO imprégnés par trempage dans la solution de carbazole $3 \cdot 10^{-2}$ M

Une analyse par spectroscopie IR du film de PEO imprégné a été réalisée pour évaluer la quantité de carbazole dans le polymère étudié (Figure III.19).



**Figure III.19** : Spectres IR des films de PEO et de PEO imprégné par trempage dans une solution de carbazole de concentration  $3 \cdot 10^{-2}$  M (110  $\mu$ m).

Les résultats de la Figure III.19 montrent la présence de carbazole dans le film de PEO/carbazole avec la présence de bandes IR caractéristiques du carbazole ( $3420\text{ cm}^{-1}$ ,  $725\text{ cm}^{-1}$ ,  $575\text{ cm}^{-1}$ , ...).

Ces résultats montrent qu'il est possible d'imprégner des films de polymères tels que l'EPDM ou le PEO avec une sonde moléculaire telle que le carbazole, et que la diffusion de la sonde dans les polymères est fonction de la concentration de la solution de trempage, du temps de trempage et du coefficient de diffusion de cette dernière. Contrairement aux premiers essais de vieillissement des films polymères/sonde fluorescente, cette approche par imprégnation a pour seule contrainte la diffusion de la sonde dans les matrices polymères.

## Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la mise au point d'un protocole expérimental pour l'utilisation des sondes fluorescentes dans la caractérisation du vieillissement des polymères. Les essais de vieillissement des films polymères (EPDM et PEO) préalablement mélangés avec une molécule sonde (le carbazole) ont été réalisés. L'impact du photovieillissement sur la stabilité de cette dernière et son influence sur la photodégradation du polymère ont été étudiés.

Les résultats montrent que le carbazole moléculaire utilisé comme sonde modifie la cinétique de dégradation des polymères étudiés. On remarque aussi que la stabilité du carbazole dans la matrice polymère dépend de la méthode de mélange avec ce dernier et de la technique de vieillissement accéléré utilisée. Dans l'EPDM, les bandes d'absorptions IR et UV-visible du carbazole disparaissent à partir de 18 heures d'irradiation. Néanmoins, l'accumulation des photoproduits reste très élevée dans les films EPDM/carbazole par rapport aux films EPDM. Dans la matrice PEO, on observe un « ralentissement » de la cinétique de dégradation au-delà de 40 heures d'irradiation avec une cinétique d'oxydation ralentie.

**L'approche d'imprégnation par trempage des films de polymères dans une solution de sonde fluorescente présente plusieurs avantages : pas de contrainte du processus d'irradiation sur la sonde fluorescente et l'absence d'influence de la sonde sur la cinétique de dégradation du polymère étudié.**

Cette dernière approche est celle qui sera utilisée dans le cadre de ce travail de thèse. Une part importante du travail sera consacrée à déterminer les conditions optimales d'imprégnation des des polymères à étudier par les sondes fluorescentes.

## Références bibliographiques

- [1] P.-O. Bussière, Etude des conséquences de l'évolution de la structure chimique sur la variation des propriétés physiques de polymères soumis à un vieillissement photochimique, thèse Université Blaise Pascal, 2005.
- [2] H. Shizuka, M. Kato, T. Ochiai, K. Matsui, T. Morita, The Photochemical Rearrangements of N-Acetyl Diphenylamine and N-Acetyl Carbazole, BCSJ. 43 (1970) 67–74.
- [3] G. Teissedre, J.F. Pilichowski, S. Chmela, J. Lacoste, Ageing of EPDM—I: Photo and thermal stability of EPDM hydroperoxides, Polymer Degradation and Stability. 53 (1996) 207–215.
- [4] F. Delor-Jestin, J. Lacoste, N. Barrois-Oudin, C. Cardinet, J. Lemaire, Photo-, thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents, Polymer Degradation and Stability. 67 (2000) 469–477.
- [5] S. Cambon, Etude du Mécanisme de Dégradation Radiochimique d'un Elastomère de Type EPDM, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2001.
- [6] S. Morlat, J.-L. Gardette, Phototransformation of water-soluble polymers. I: photo- and thermooxidation of poly(ethylene oxide) in solid state, Polymer. 42 (2001) 6071–6079.
- [7] S. Morlat, J.-L. Gardette, Phototransformation of water-soluble polymers. Part II: photooxidation of poly(ethylene oxide) in aqueous solution, Polymer. 44 (2003) 7891–7897.
- [8] F. Hassouna, S. Morlat-Thérias, G. Mailhot, J.L. Gardette, Influence of water on the photodegradation of poly(ethylene oxide), Polymer Degradation and Stability. 92 (2007) 2042–2050.
- [9] F. Hassouna, Etude des mécanismes de phototransformation de polymères hydrosolubles en milieu aqueux, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006.
- [10] PubChem, Carbazole, (n.d.). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6854> (accessed July 4, 2019).
- [11] Toxnet, (n.d.). <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+86-74-8> (accessed July 4, 2019).

## **Chapitre IV**

# **Mesure de l'impact de la photooxydation sur la polarité d'un polymère : par fluorescence du Prodan®**



## Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'impact de la photooxydation sur la polarité d'un polymère. Le but de ce travail est d'évaluer le potentiel du 2-diméthylamino-6-propionylnaphtalène (Prodan®) comme sonde fluorescente pour détecter un changement de polarité et permettre une mesure de l'oxydation de polymères. Cette sonde a fait l'objet d'études de polarité de différents solvants et de cuticules de plantes [1]. En effet, l'étude de Prodan® déposé sur des cuticules de plantes ou une matrice polymère modèle le polyéthylène (PE) a montré que la longueur d'onde d'émission du Prodan® était fonction de la polarité de son environnement. Avec une excitation à 350 nm, on peut voir la longueur d'onde d'émission de fluorescence du Prodan® varier de 401 nm dans le polyéthylène à 430 nm sur un support de quartz cristallisé [1]. Afin de suivre le changement de polarité dans la matrice polymère au cours du photovieillissement, l'idée est d'imprégner des films de polymère avant et après vieillissement avec du Prodan® comme sonde fluorescente et de caractériser les modifications de la structure chimique des polymères induite par la photooxydation. Le choix des polymères pour cette étude a été basé sur leur polarité avant dégradation, leur morphologie (cristallinité, amorphe...) et le type de mécanisme de photooxydation de ces derniers. Un mécanisme responsable de la création d'un réseau tridimensionnel dans la matrice polymère (enchevêtrement des chaînes moléculaires), et un mécanisme dit de coupures de chaînes moléculaire (formation de photoproduits) [2,3]. Deux polymères connus pour évoluer avec un mécanisme de réticulation au cours de la photooxydation : le Poly (bisphénol-A-Co-epichlorohydrin) (PKHJ®) amorphe et polaire, l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) amorphe et apolaire ont été choisis. Du polyéthylène réticulé au peroxyde de dicumyl présentant un réseau tridimensionnel contrôlé avant vieillissement a été étudié comme référence également.

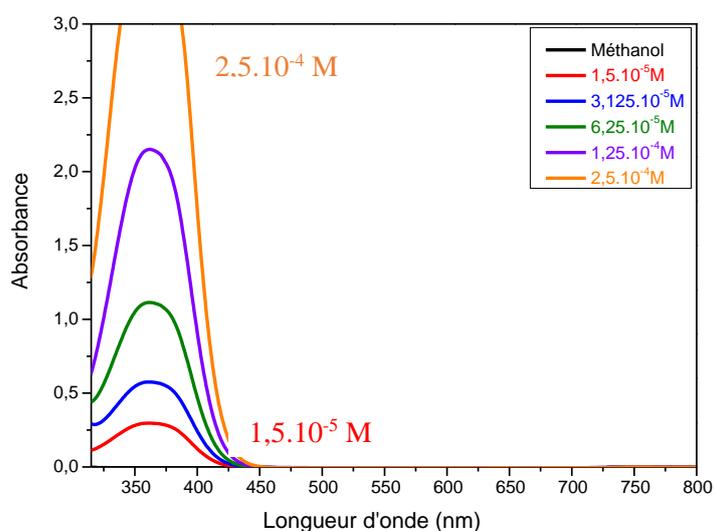
Ce travail présente l'originalité d'imprégner une sonde moléculaire fluorescente pour l'utilisation de la technique de fluorescence dans le domaine du photovieillissement. Les résultats du chapitre III (le carbazole) ont montré un impact des conditions de vieillissement sur la stabilité d'une sonde, mais également l'effet inducteur de cette dernière sur la cinétique de dégradation des polymères. Nous utiliserons dans ce chapitre l'approche par imprégnation. Elle consiste à introduire la sonde fluorescente dans une matrice polymère par diffusion.

## I. Caractérisation de la fluorescence du Prodan® en solution

Le solvant d'imprégnation est choisi en fonction du comportement du polymère dans ce dernier. Ce solvant d'imprégnation doit être un bon solvant de la sonde de fluorescence, par contre, il ne doit pas être un solvant du matériau polymère étudié. Deux solvants, à savoir le n-heptane et le méthanol, ont été évalués. Les spectres d'absorption UV du Prodan® dans ces deux solvants ont été enregistrés dans l'intervalle de concentration  $1,5 \cdot 10^{-5}$  à  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M (cellule de trajet optique 1 cm).

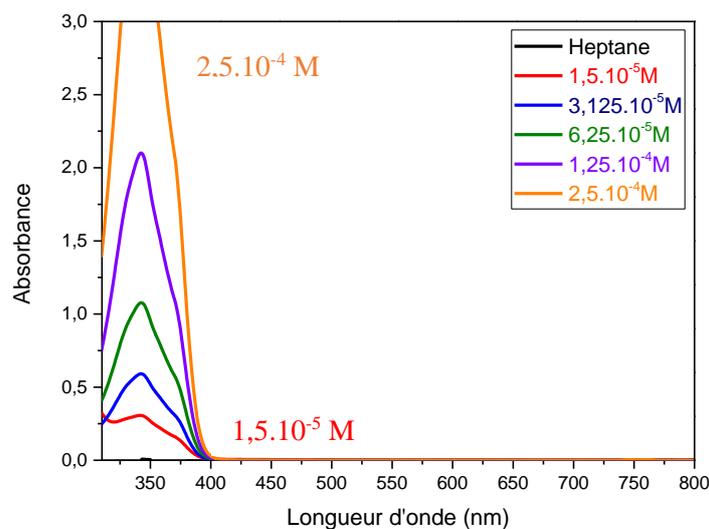
### I.1. Absorption UV du Prodan® à différentes concentrations dans le n-heptane et le méthanol

Les Figures IV.1 et IV.2 présentent les spectres d'absorption UV à différentes concentrations du Prodan® dans le méthanol et le n-heptane respectivement.



**Figure IV.1 :** Spectres d'absorption UV du Prodan® dans le méthanol (concentration  $1,5 \cdot 10^{-5}$  M à  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M).

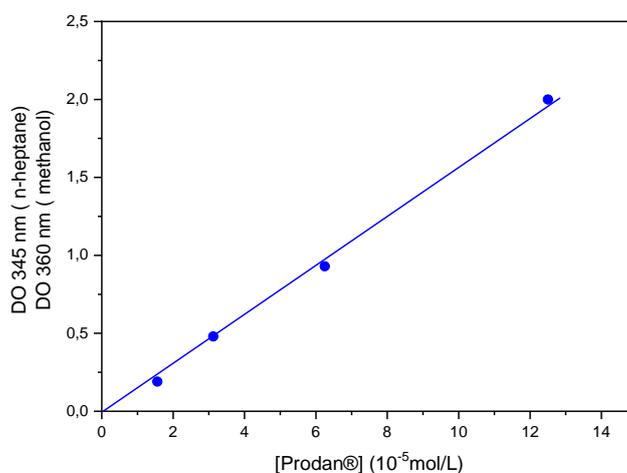
Le Prodan® a une absorbance maximale à la longueur d'onde de 360 nm dans le méthanol.



**Figure IV.2 :** Spectres d'absorption UV du Prodan® dans le n-heptane (concentration  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  à  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ).

La Figure IV.2 montre une absorbance maximale du Prodan® à la longueur d'onde de 345 nm dans le n-heptane.

Les spectres des Figures IV.1 et IV.2 correspondent à la description retrouvée dans la littérature [4,5]. Le Prodan® a une absorbance similaire dans les deux solvants pour une même concentration, mais on observe un déplacement de la longueur d'onde du maximum d'absorption en fonction de la polarité du solvant : 345 nm dans le n-heptane et 360 nm dans le méthanol. L'intensité d'absorption de cette sonde de fluorescence est tracée en fonction de la concentration en solution (Figure IV.3).

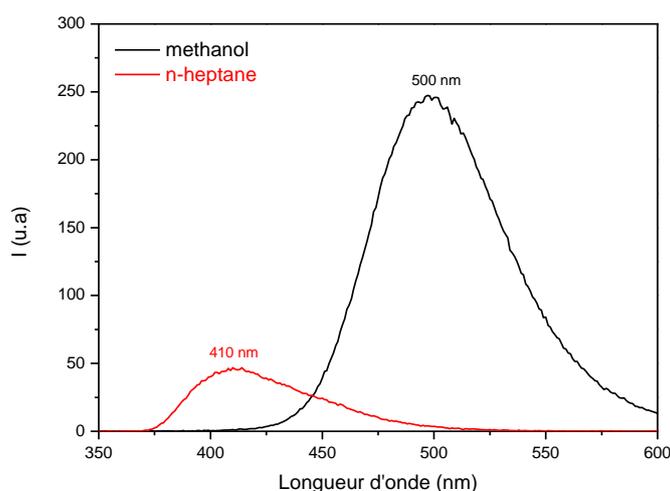


**Figure IV.3 :** Variation de l'absorbance à 345 nm dans le n-heptane et 360 nm dans le méthanol (trajet optique 1 cm) en fonction de la concentration du Prodan®.

Les résultats de la Figure IV.3 permettent de déterminer à partir de la loi de Beer Lambert ( $DO = \epsilon.l.C$ ) un coefficient d'absorption du Prodan® de  $16000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

## I.2. Emission de fluorescence du Prodan® dans le n-heptane et le méthanol

Nous avons enregistré les propriétés d'émission de fluorescence du Prodan® dans le méthanol et le n-heptane à la longueur d'onde d'excitation de 340 nm.



**Figure IV.4** : Spectres d'émission de fluorescence du Prodan® dans le n-heptane et le méthanol (concentration  $6,25.10^{-5} \text{ M}$ ).

D'après la Figure IV.4, l'émission au maximum de fluorescence du Prodan® dans le n-heptane est à 410 nm, alors que dans le méthanol cette valeur est à 500 nm (déplacement de 90 nm). On note également une augmentation de l'intensité d'émission de fluorescence lorsqu'augmente la polarité du solvant [6]. Cette valeur est multipliée par un facteur de 5,5 lorsqu'on passe du n-heptane au méthanol.

Ces deux effets observés, à savoir le déplacement de la longueur d'onde d'émission de fluorescence vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome) et l'augmentation de l'intensité d'émission de fluorescence avec la polarité du solvant (hyperchrome), ont été déjà étudiés dans le cas du thioxanthone [7]. La littérature rapporte également que les interactions spécifiques des liaisons hydrogènes entre les solvants protiques et le Prodan®, la basicité ou l'acidité du milieu jouent un rôle important dans le solvatochromisme observé [8–14].

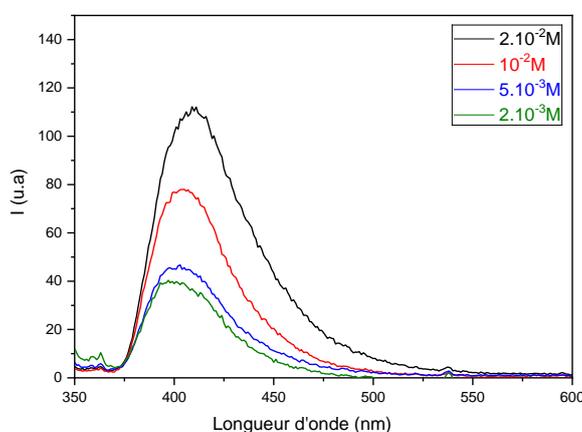
## II. Caractérisation de la polarité dans les films de polyéthylène réticulé (XLPE) au cours de la photooxydation

Dans le cadre de ce travail, les tests ont été réalisés sur des films polymères (solide) avant et après photooxydation. Nous avons effectué une étude préliminaire afin de déterminer les conditions optimales d'imprégnation du Prodan® dans les films de polymères pour une détection par émission de fluorescence de la sonde. La première étape a été de déterminer la concentration optimale du Prodan®, le temps de trempage et les conditions de séchage pour l'imprégnation des films de polyéthylène réticulé au peroxyde de dicumyl (XLPE) (non photooxydés).

### II.1. Détermination des conditions optimales d'imprégnation par trempage de films de polyéthylène (XLPE) dans une solution de Prodan®

#### II.1.1. Concentration optimale de Prodan® pour l'imprégnation des films de XLPE

Les essais d'imprégnations des films polymères XLPE ont été réalisés dans des solutions de Prodan® à 4 concentrations différentes :  $2.10^{-3}$  M,  $5.10^{-3}$  M,  $10^{-2}$  M,  $2.10^{-2}$  M dans le méthanol. Les temps d'imprégnation et de séchage ont été fixés à une heure pour la détermination de la concentration optimale. Une analyse en spectroscopie de fluorescence de l'émission de fluorescence du Prodan® dans les films imprégnés de XLPE en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation a été réalisée (Figure IV.5).

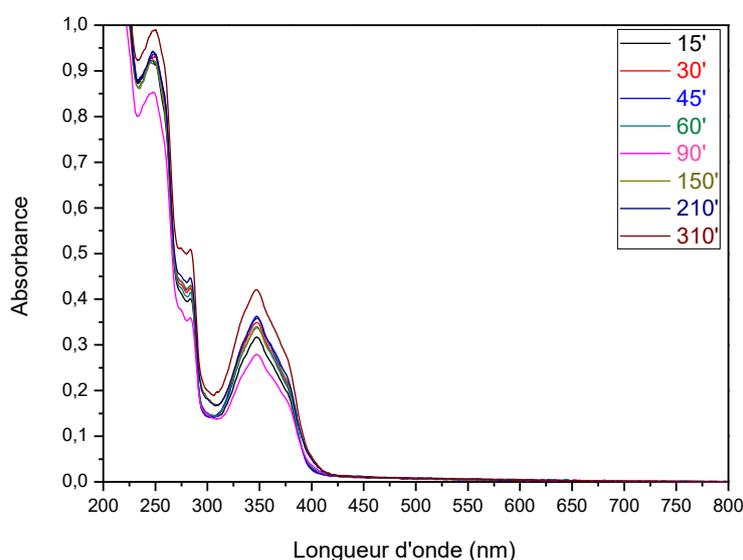


**Figure IV.5 :** Spectres d'émission de fluorescence du Prodan® dans les films de XLPE en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation,  $\lambda_{\text{excitation}}$  : 340 nm.

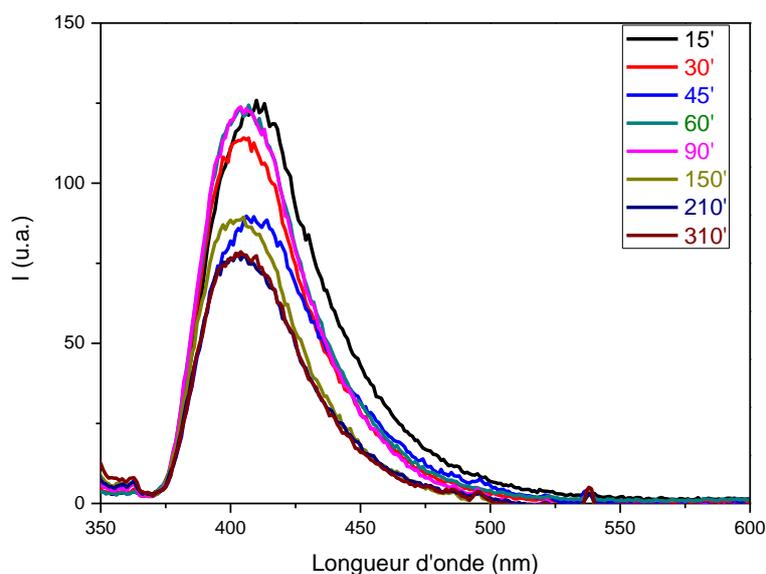
La Figure IV.5 montre une augmentation de l'intensité d'émission de fluorescence dans les films de XLPE en fonction de la concentration en Prodan®. La concentration choisie pour l'étude des films de XLPE est de  $5.10^{-3}$  M. Cette concentration présente un bon compromis entre l'intensité au maximum d'émission de fluorescence et la quantité de Prodan® à utiliser. Par ailleurs, une concentration plus importante provoquerait la saturation de l'intensité d'émission de fluorescence (valeur supérieure à la limite du spectrofluorimètre).

### II.1.2. Conditions d'imprégnation des films de XLPE dans une solution de concentration $5.10^{-3}$ M Prodan®

Les essais à différents temps d'imprégnation (15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 150 min, 210 min, 310 min) ont été réalisés sur une série de films de XLPE d'une épaisseur de 80  $\mu$ m. Les spectres d'absorption UV (Figure IV.6) et les spectres d'émission de fluorescence des films de XLPE (Figure IV.7) après immersion dans la solution de Prodan® en fonction des temps de trempage ont été enregistrés et comparés.

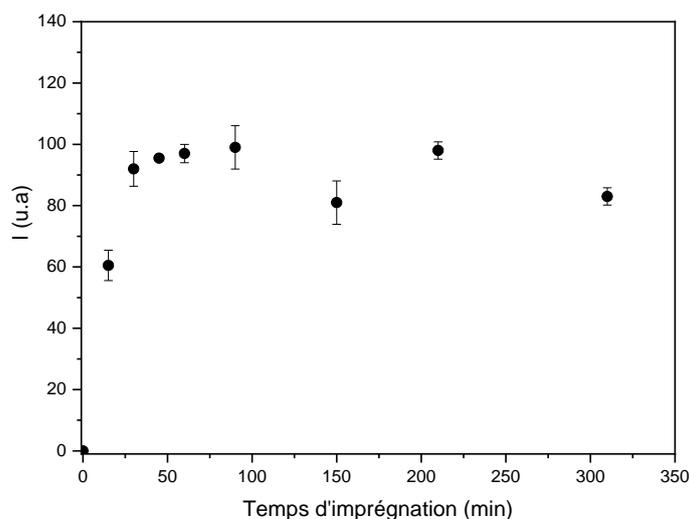


**Figure IV.6 :** Spectres d'absorption UV du Prodan® dans un film de XLPE (80  $\mu$ m) en fonction du temps d'imprégnation dans la solution de Prodan® (15, 30, 45, 60, 90, 150, 210, 310 min). [Prodan®] =  $5.10^{-3}$  M dans le méthanol.



**Figure IV.7 :** Spectres d'émission de fluorescence du Prodan® dans un film de XLPE (80 µm) en fonction du temps d'imprégnation dans la solution de Prodan® (15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 150 min, 210 min, 310 min). [Prodan®] =  $5.10^{-3}$  M dans le méthanol.

La Figure IV.6 montre que le temps de trempage a une influence sur l'intensité d'absorption en UV. Les spectres d'émission de fluorescence correspondants présentent le maximum d'émission de fluorescence à la même longueur d'onde, soit 405 nm (Figure IV.7). La variation de l'intensité au maximum de la longueur d'onde d'émission de fluorescence du Prodan® en fonction du temps de trempage dans la solution de Prodan® à  $5.10^{-3}$  M dans le méthanol est représentée par la Figure IV.8.



**Figure IV.8 :** Intensité d'émission de fluorescence (à 400 nm) du Prodan® dans les films de XLPE (80 µm) en fonction du temps d'imprégnation dans une solution de Prodan® à  $5.10^{-3}$  M dans le méthanol (15, 40, 30, 45, 60, 90, 150, 210, 310 min).

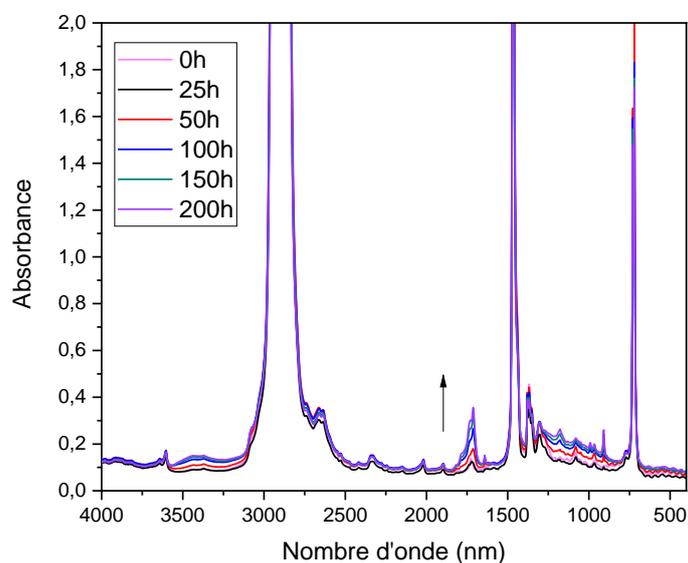
La Figure IV.8 montre que l'intensité d'émission de fluorescence atteint le maximum d'émission de fluorescence après 1 heure d'imprégnation. C'est donc cette durée d'imprégnation qui a été retenue pour l'ensemble de l'étude. Plusieurs séries d'imprégnation à des temps de séchage variables ont permis de fixer ce dernier à 1 heure et à 60°C dans une étuve à pression atmosphérique.

Les conditions optimales d'imprégnation du Prodan® retenues (concentration en Prodan® :  $5.10^{-3}$  M, temps d'imprégnation : 1 heure et de séchage : 1 heure) ont ensuite été appliquées dans l'étude de la polarité des films photooxydés.

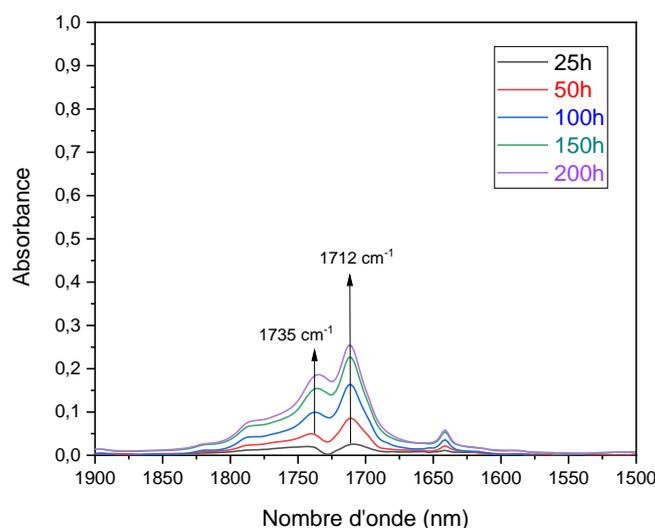
## II.2. Evolution de la polarité du XLPE au cours de la photooxydation

La photooxydation des films de XLPE (80  $\mu$ m) a été réalisée entre 0 et 200 heures d'irradiation. La caractérisation de l'évolution de la structure chimique du polymère a été suivie par spectroscopie IR.

### II.2.1. Spectres IR des films de XLPE photooxydés



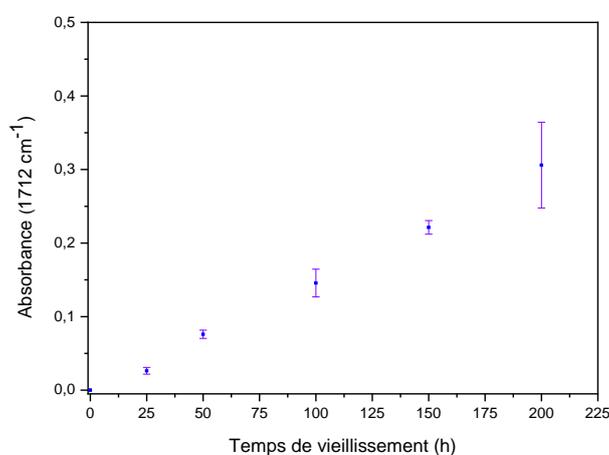
(a)



(b)

**Figure IV.9 :** a) Spectres d'absorption IR directs de film de XLPE (80  $\mu\text{m}$ ) au cours de la photooxydation (0-200h), b) Spectres de différence entre t et t<sub>0</sub> : zoom zone des carbonyles (1900-1500  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les modifications du spectre d'absorption IR au cours de l'irradiation montrent une accumulation des photoproduits carbonylés (Figure IV.9b). Principalement on observe la formation des acides carboxyliques (1712  $\text{cm}^{-1}$ ) et des esters (1735  $\text{cm}^{-1}$ ) [15]. Dans la zone des hydroxyles, on observe une large bande centrée à 3450  $\text{cm}^{-1}$ . La formation de ces produits hydroxylés et carbonylés contribue à l'augmentation de la polarité du polymère. En suivant l'accumulation de photoproduits à la longueur d'onde de 1712  $\text{cm}^{-1}$ , nous avons obtenu la cinétique suivante (Figure IV.10).

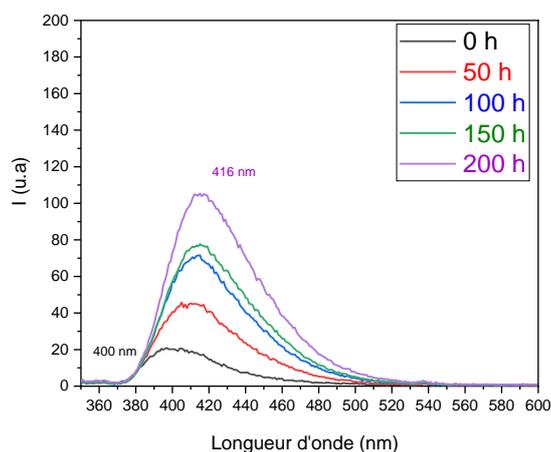


**Figure IV.10 :** Cinétique de formation des produits carbonylés à 1712  $\text{cm}^{-1}$  d'un film de XLPE (80  $\mu\text{m}$ ) en fonction du temps d'irradiation.

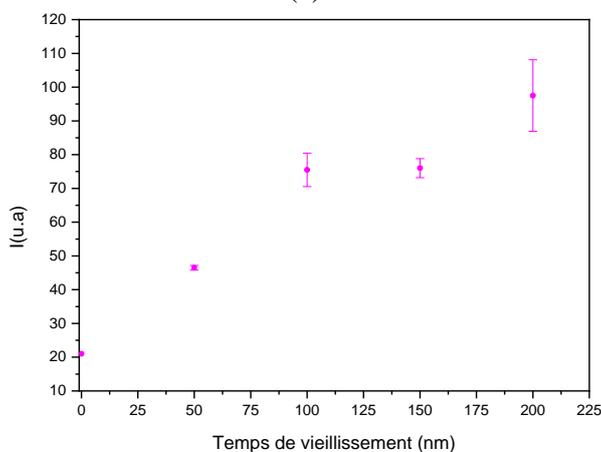
L'absorbance à  $1712\text{ cm}^{-1}$ , qui est proportionnelle à la quantité de photoproduits de type carbonyle, augmente avec le temps de vieillissement (Figure IV.10).

### II.2.2. Analyses de l'émission de fluorescence du Prodan® dans les films de XLPE photooxydés

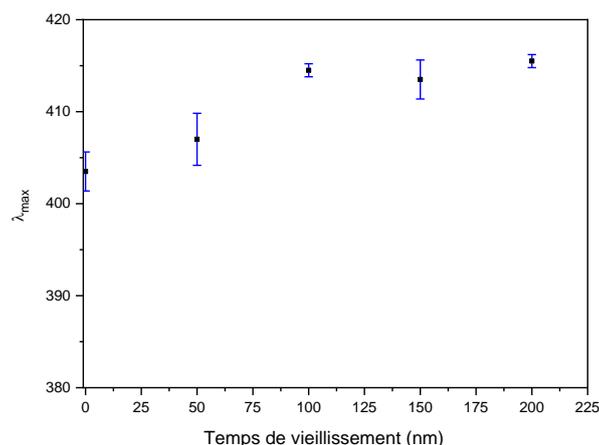
Les films de XLPE photooxydés ont été imprégnés dans une solution de Prodan® ( $5.10^{-3}\text{ M}$  dans le méthanol), pendant 1 heure. Ils ont ensuite été séchés pendant 1 heure dans une étuve à  $60^{\circ}\text{C}$  et à la pression atmosphérique. Les résultats de l'analyse en spectroscopie de fluorescence obtenus sont regroupés dans la Figure IV.11 qui présente les spectres d'émission du Prodan® dans les films de XLPE en fonction du temps d'irradiation (trois essais par temps de vieillissement pour vérifier la reproductibilité des analyses).



(a)



(b)



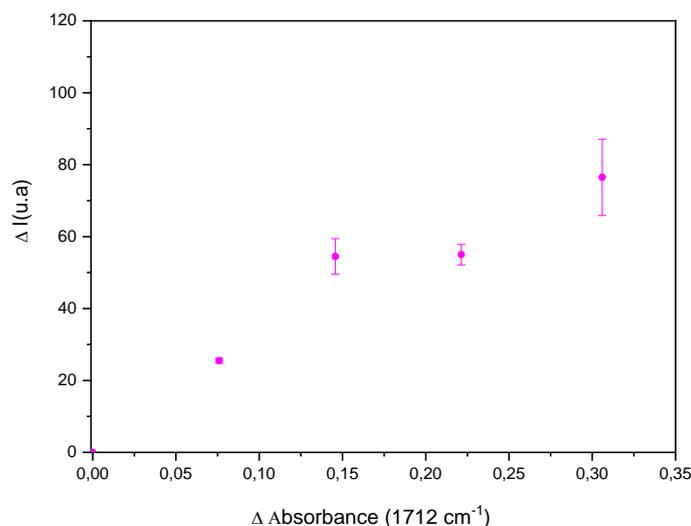
(c)

**Figure IV.11 :** a) Spectres d'émission de fluorescence du Prodan® dans le film de XLPE (80  $\mu\text{m}$ ) au cours de la photooxydation, b) Intensité d'émission de fluorescence du Prodan® dans les films photooxydés de XLPE au maximum de la longueur d'onde d'émission de fluorescence au cours de l'irradiation, c) Longueur d'onde au maximum de la fluorescence du Prodan® dans les films de XLPE.

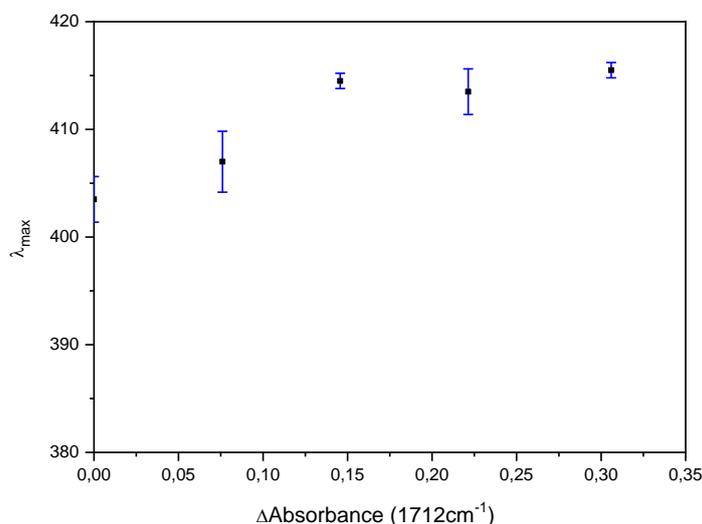
L'émission de fluorescence du Prodan® dans les films photooxydés de XLPE montre une augmentation de l'intensité au maximum d'émission de fluorescence du Prodan® au cours du vieillissement (Figure IV.11b). On observe également un déplacement de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence de **400 nm** à **416 nm** après 200 heures de photooxydation (Figure IV.11c). Les films de XLPE photooxydés présentent une hétérogénéité de l'état d'oxydation. On observe des barres d'erreur qui peuvent être assez importantes pour les intensités d'émission de fluorescence des films imprégnés dans les mêmes conditions opératoires et de mêmes épaisseurs (Figure IV.11b), de même que pour les longueurs d'onde d'émission (Figure IV.11c).

#### **Corrélation entre les propriétés d'émission de fluorescence du Prodan® et l'oxydation des films de XLPE**

Afin d'établir une corrélation entre les propriétés de fluorescence du Prodan® et la concentration en produits d'oxydation des films de XLPE. L'évolution de l'intensité d'émission de fluorescence (Figure IV.12) ainsi que le déplacement de la longueur d'onde d'émission au maximum de la fluorescence (Figure IV.13) ont été tracés en fonction de la concentration en produits d'oxydation carbonylés mesurée en spectroscopie d'absorption IR (Absorbance à  $1712\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figure IV.12** : Intensité d'émission de fluorescence du Prodan® dans les films de XLPE photooxydés ( $80\mu\text{m}$ ) en fonction de l'augmentation de l'absorbance à  $1712\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure IV.13** : Longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du Prodan® dans les films de XLPE photooxydés ( $80\mu\text{m}$ ) en fonction de l'augmentation de l'absorbance à  $1712\text{ cm}^{-1}$ .

Nous pouvons observer sur la Figure IV.12 une augmentation marquée de l'intensité d'émission de fluorescence du Prodan® au maximum d'émission avec le taux de carbonyles accumulés au cours de la photooxydation. La Figure IV.13 montre également un déplacement de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence avec une variation importante pour une faible valeur d'absorbance à  $1712\text{ cm}^{-1}$  (entre 0 et 0,15). Le déplacement de la longueur d'onde d'émission de fluorescence, traduit une augmentation de la polarité du XLPE (comme observé entre la solution du Prodan® dans le n-heptane et le méthanol (Figure IV.4).

Cette augmentation de la polarité du film de XLPE au cours de la photooxydation est due à l'accumulation des produits d'oxydation.

Nous avons procédé à un essai comparatif en considérant également un polymère apolaire, à savoir l'éthylène propylène diène monomère (EPDM). Cependant, à la différence du XLPE, ce polymère n'a pas été réticulé au préalable.

### **III. Caractérisation de la polarité dans les films d'EPDM au cours de la photooxydation**

Comme précédemment, nous avons premièrement procédé à la détermination des conditions optimales d'imprégnation.

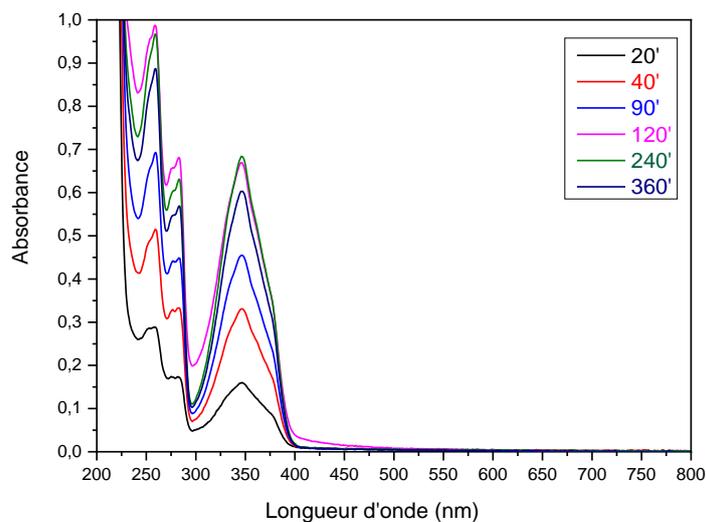
#### **III.1. Détermination des conditions optimales d'imprégnation par trempage de l'EPDM dans une solution de Prodan® (solvant méthanol)**

##### **III.1.1. Concentration optimale du Prodan® pour l'imprégnation des films d'EPDM**

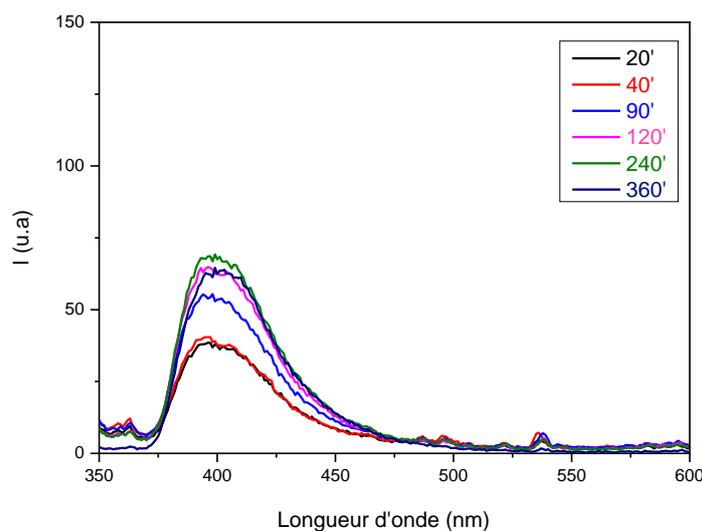
Compte-tenu des essais réalisés avec le polyéthylène réticulé (XLPE), nous avons choisi une concentration en Prodan®  $5.10^{-3}$  M dans le méthanol par l'imprégnation du Prodan® dans les films d'EPDM.

##### **III.1.2. Condition d'imprégnation des films d'EPDM dans une solution de concentration $5.10^{-3}$ M Prodan®**

Les essais à différents temps d'imprégnation (20 min, 40 min, 1 h 30 min, 2 h, 4 h et 6 h) ont été réalisés sur une série de films d'EPDM d'une épaisseur de 120  $\mu\text{m}$  (3 films par temps d'imprégnation pour vérifier la reproductibilité). Les spectres d'absorption UV (Figure IV.14) et les spectres d'émission de fluorescence des films d'EPDM (Figure IV.15) après immersion dans la solution de Prodan® en fonction des temps de trempage ont été enregistrés et comparés.



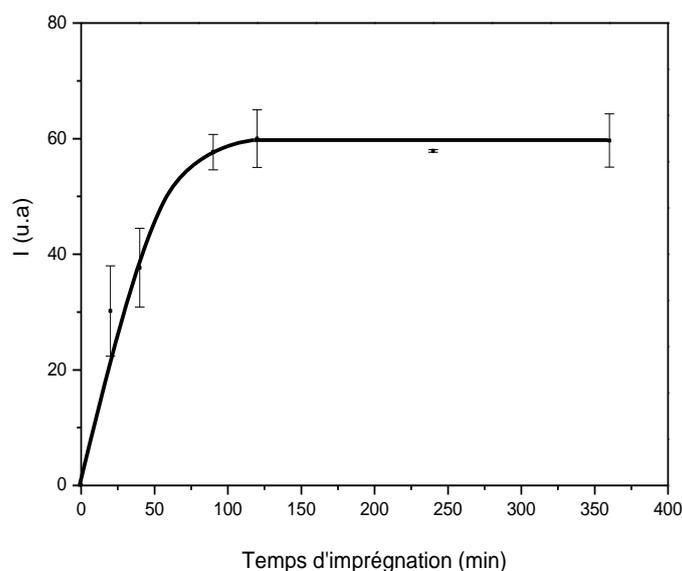
**Figure IV.14** : Spectres d'absorption UV du Prodan® dans un film d'EPDM (120 µm) en fonction du temps de trempage dans la solution de Prodan® (temps d'imprégnation 20, 40, 90, 120, 240, 360 min). [Prodan®] =  $5.10^{-3}$  M dans le méthanol.



**Figure IV.15** : Spectres d'émission de fluorescence du Prodan® dans un film d'EPDM (120 µm) en fonction du temps de trempage dans la solution de Prodan® (temps d'imprégnation 20, 40, 90, 120, 240, 360 min). [Prodan®] =  $5.10^{-3}$  M dans le méthanol.

Le temps de trempage a une influence sur l'intensité d'absorption en UV (Figure IV.14), donc sur la quantité de Prodan® dans le film de polymère. Les spectres d'émission de fluorescence correspondants (Figure IV.15) présentent le maximum d'émission de fluorescence à la même longueur d'onde, à savoir 400 nm, comme observé dans le XLPE et le n-heptane. L'émission du Prodan® dans l'EPDM est par conséquent caractéristique d'un milieu apolaire.

La série d'imprégnation à des temps de séchage variables a permis de fixer ce dernier à 1 heure et à 60°C dans une étuve et à pression atmosphérique comme dans le cas du XLPE. La variation de l'intensité au maximum de la longueur d'onde d'émission (400 nm) du Prodan® en fonction du temps de trempage dans la solution de Prodan® à  $5.10^{-3}$  M est représentée Figure IV.16.



**Figure IV.16 :** Intensité d'émission de fluorescence (à 400 nm) du Prodan® dans les films d'EPDM en fonction du temps d'imprégnation dans une solution de Prodan® (20 min, 40 min, 1 h 30 min, 2 h, 4 h et 6 h).  $[\text{Prodan}^{\circledR}] = 5.10^{-3}$  M dans le méthanol.

La Figure IV.16 montre que l'intensité d'émission de fluorescence atteint un plateau à partir de 2 heures de trempage dans la solution de Prodan®.

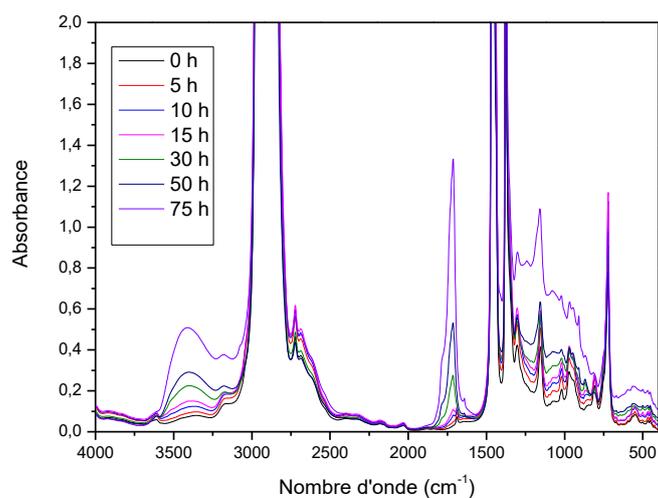
Les conditions retenues pour l'imprégnation de Prodan® dans une solution de Prodan®  $5.10^{-3}$  M dans le méthanol sont donc de 2 heures de trempages, suivies de 1 heure de séchage à 60°C.

Ces conditions optimales de trempage ont ensuite été appliquées pour l'étude de la polarité des films d'EPDM au cours de la photooxydation.

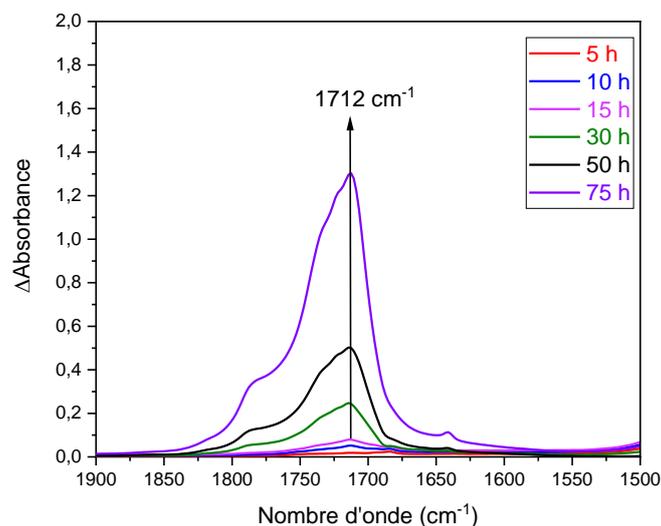
## III.2. Evolution de la polarité de l'EPDM au cours de la photooxydation

### III.2.1. Spectres d'absorption IR des films d'EPDM photooxydés

Les films d'EPDM (120  $\mu\text{m}$ ) ont subi un vieillissement accéléré entre 0 et 75 heures d'irradiation. La caractérisation par spectroscopie d'absorption IR de l'évolution de la structure chimique du polymère est illustrée par la Figure IV.17.



(a)

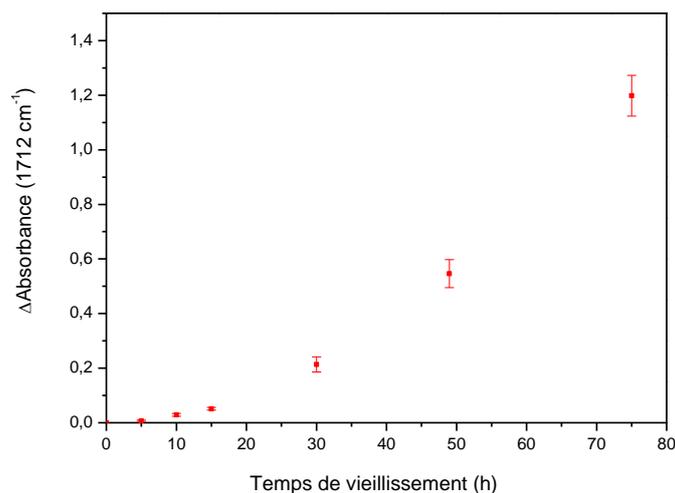


(b)

**Figure IV.17 :** a) Spectres d'absorption IR de films d'EPDM (120  $\mu\text{m}$ ) au cours de l'irradiation (0-75h), b) Spectres de différence entre t et t<sub>0</sub> : zoom zone des carbonyles (1900-1500  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les modifications du spectre dans le domaine des carbonyles (Figure IV.17b) indiquent la formation des cétones saturées (1725  $\text{cm}^{-1}$ ), des  $\gamma$ - lactones (1785  $\text{cm}^{-1}$ ), des cétones  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturées (1685  $\text{cm}^{-1}$ ) des acides carboxyliques saturés (1760-1705  $\text{cm}^{-1}$ ), des acides  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturés (1700  $\text{cm}^{-1}$ ) et des esters (1740  $\text{cm}^{-1}$ ) [16,17]. Dans la zone des hydroxyles on observe une large bande centrée autour de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à l'absorption des produits hydroxylés liés par liaison hydrogène (alcool 3430  $\text{cm}^{-1}$ , hydroperoxydes 3420  $\text{cm}^{-1}$ , acides carboxyliques 3210  $\text{cm}^{-1}$  [16]). Les produits d'oxydation hydroxylés non liés par

liaison hydrogène se développent à  $3600\text{ cm}^{-1}$  pour les alcools et  $3553\text{ cm}^{-1}$  pour les hydroperoxydes [16]. La formation de ces produits hydroxylés et carbonylés contribue à l'augmentation de la polarité du polymère. La cinétique d'accumulation des photoproduits correspondants à la bande IR à  $1712\text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps de vieillissement est représentée Figure IV.18.



**Figure IV.18** : Augmentation de l'absorbance à  $1712\text{ cm}^{-1}$  (formation des photoproduits carbonylés) dans les films d'EPDM ( $120\text{ }\mu\text{m}$ ) en fonction du temps d'irradiation.

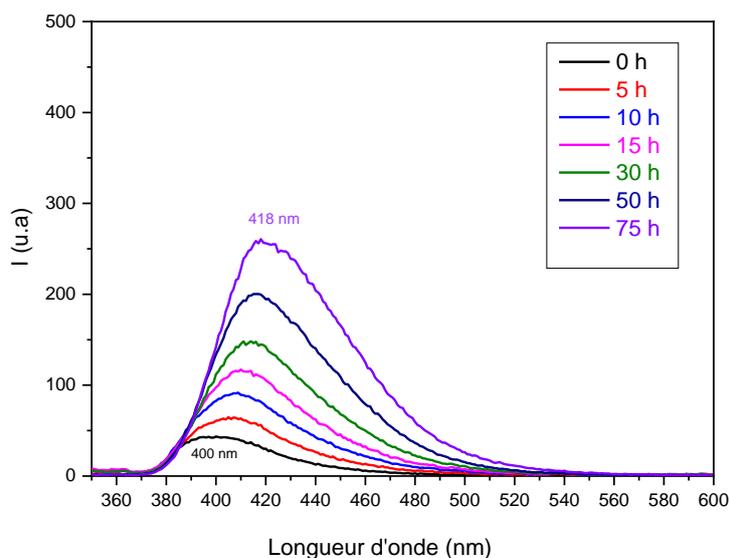
D'après la Figure IV.18, pendant les cinq premières heures d'irradiation, on ne détecte pas de produit de photooxydation (période d'induction) sur les spectres d'absorption IR mais on note une augmentation importante de produits carbonylés au-delà de 15 heures de photooxydation.

### III.2.2. Analyses de l'émission de fluorescence du Prodan® dans les films d'EPDM photooxydés

Les films d'EPDM photooxydés ont été imprégnés dans une solution de Prodan® ( $5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$  dans le méthanol) pendant 2 heures. Ils ont ensuite été séchés pendant 1 heure dans une étuve à  $60^{\circ}\text{C}$  et à la pression atmosphérique. Les résultats obtenus sont résumés dans les Figures IV.19 et IV.20.

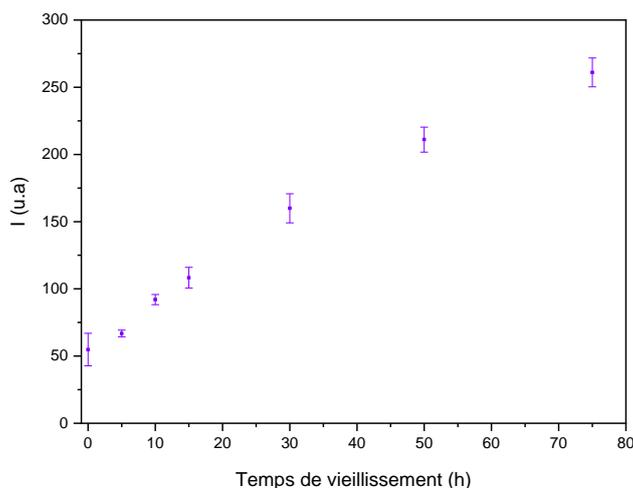
### A) Spectroscopie d'émission de fluorescence du Prodan® dans les films d'EPDM photooxydés

La Figure IV.19 présente les spectres d'émission du Prodan® en fonction du temps d'oxydation de l'EPDM (trois essais par temps d'oxydation pour vérifier la reproductibilité des analyses).

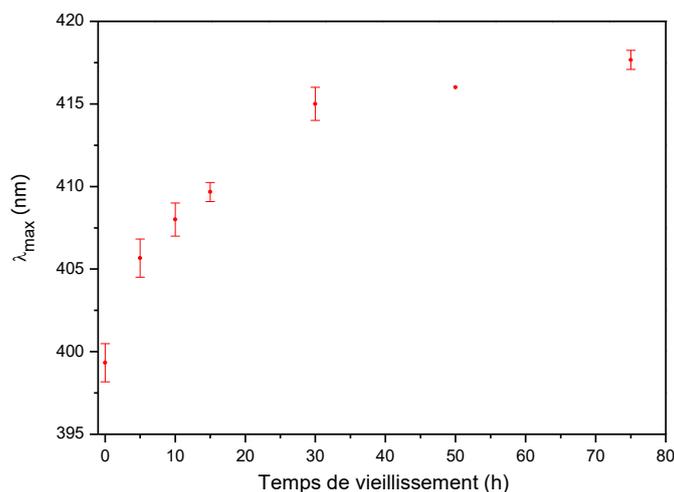


**Figure IV.19 :** Spectres d'émission de fluorescence du Prodan® dans les films d'EPDM (120 µm) (temps d'imprégnation 2 heures dans la solution de Prodan® à  $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) en fonction du temps d'irradiation.

Les spectres (Figure IV.19) d'émission de fluorescence du Prodan® dans les matrices oxydées d'EPDM montrent deux évolutions. Une augmentation de l'intensité d'émission au maximum de fluorescence du Prodan® en fonction du temps de vieillissement (Figure IV.20a) et un déplacement de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence est observé de 400 nm à 418 nm après 75 heures de photooxydation (Figure IV.20b). On peut noter une bonne reproductibilité des mesures (barres d'erreur faibles) pour chaque temps de vieillissement.



(a)



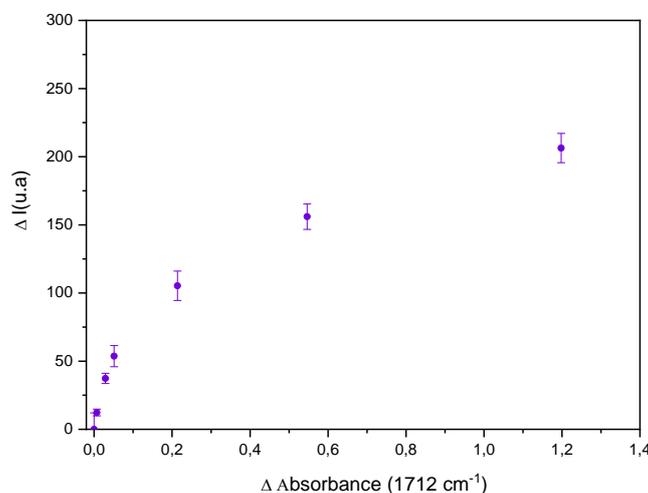
(b)

**Figure IV.20 :** a) Intensité d'émission de fluorescence du Prodan® dans les films d'EPDM (120  $\mu\text{m}$ ) au maximum de la longueur d'onde d'émission de fluorescence en fonction du temps d'irradiation, b) Longueur d'onde au maximum de la fluorescence du Prodan® dans les films d'EPDM (120  $\mu\text{m}$ ).

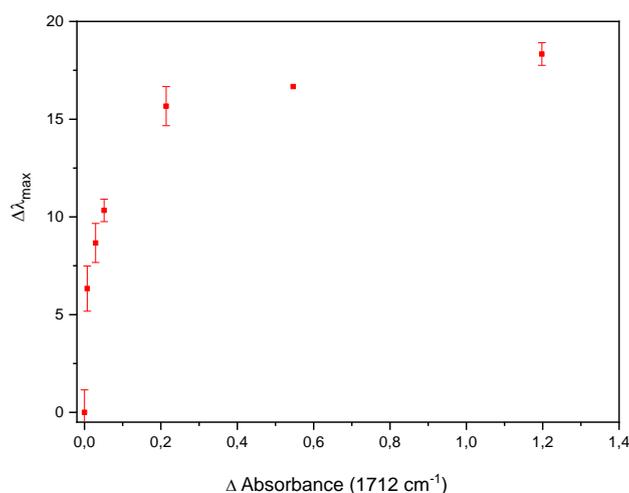
### **B) Corrélation entre les propriétés d'émission de fluorescence du Prodan® et l'oxydation des films d'EPDM**

L'intensité d'émission de fluorescence (Figure IV.21a) ainsi que le déplacement de la longueur d'onde d'émission au maximum de la fluorescence (Figure IV.21b) en fonction de la concentration en produits d'oxydation mesurée en spectroscopie d'absorption IR (Absorbance à  $1712\text{ cm}^{-1}$ ) ont été tracées. La corrélation entre les propriétés de fluorescence

du Prodan® et la concentration en produits d'oxydation dans les films d'EPDM a ainsi été évaluée.



**Figure IV.21a** : Intensité d'émission de fluorescence du Prodan® dans les films d'EPDM photooxydés ( $120\mu\text{m}$ ) en fonction de l'augmentation de l'absorbance à  $1712\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure IV.21b** : Longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du Prodan® dans les films d'EPDM photooxydés ( $120\mu\text{m}$ ) en fonction de l'augmentation de l'absorbance à  $1712\text{ cm}^{-1}$ .

Nous pouvons observer sur la Figure IV.21a une augmentation marquée de l'intensité au maximum d'émission de fluorescence du Prodan® avec le taux de carbonyles accumulés au cours de la photooxydation. De plus, cette augmentation d'intensité d'émission de fluorescence est surtout très importante pour de faibles valeurs d'absorbance (entre 0 et 0,4) c'est-à-dire dans les premiers temps de vieillissement [18]. L'émission de fluorescence du Prodan® pourrait donc être une analyse particulièrement sensible et permettant une détection précoce du vieillissement.

La Figure IV.21b montre également un déplacement de la longueur d'onde au maximum d'émission de la fluorescence pour de très faibles variations de l'absorbance à  $1712\text{ cm}^{-1}$  (entre 0 et 0,2) qui correspondent à de faibles concentrations en produits d'oxydation.

Le déplacement de la longueur d'onde d'émission au maximum de la fluorescence reflète une augmentation de la polarité de l'EPDM qui est provoqué par l'accumulation des produits d'oxydation (carbonylés et hydroxylés). Le mécanisme d'oxydation des films d'EPDM s'accompagne également d'un mécanisme dit de réticulation qui est responsable de la création d'un réseau tridimensionnel au sein du polymère photooxydé [3]. Ceci pose une interrogation sur l'impact que pourrait avoir la mobilité moléculaire d'une sonde moléculaire comme le Prodan® sur ses propriétés optiques (Intensité de fluorescence et la longueur d'onde au maximum d'émission).

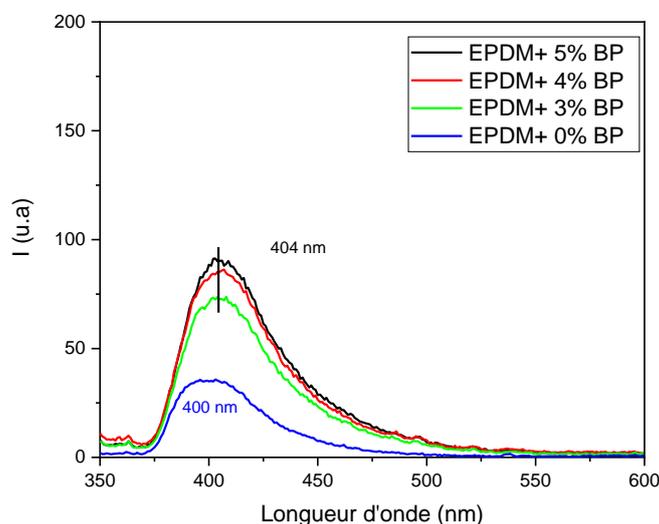
### C) Impact de la mobilité moléculaire sur les propriétés de fluorescence du Prodan® dans l'EDPM

Afin d'évaluer l'impact de la réticulation du polymère sur les propriétés de fluorescence du Prodan®, nous avons comparé l'imprégnation du Prodan® dans un film d'EPDM non réticulé et un film d'EPDM réticulé chimiquement. Nous avons procédé à la réticulation de l'EPDM au moyen d'un réticulant chimique (le benzoyle de peroxyde). Afin d'obtenir les taux de réticulation différents (Tableau IV.1), nous avons comparé les résultats avec trois concentrations en peroxyde de benzoyle (BP) (3, 4, 5%). Le mécanisme de création d'un réseau de réticulation en présence d'un réticulant chimique s'accompagne également de la formation des produits polaires [19]. Les produits polaires ont été éliminés par trempage 24 heures dans le méthanol. Ces films ont ensuite été imprégnés dans une solution de Prodan® de concentration de  $5.10^{-3}\text{M}$  dans le méthanol dans des conditions optimales opératoires définies précédemment.

**Tableau IV.1** : Fraction de gel dans les films d'EPDM réticulés au benzoyle de peroxyde.

| Echantillon         | EPDM | EPDM + 3 % BP | EPDM + 4 % BP | EPDM + 5 % BP |
|---------------------|------|---------------|---------------|---------------|
| Fraction de gel (%) | 0%   | 80%           | 95%           | 96%           |

Le Tableau IV.1 montre que avec 3% de peroxyde de benzoyle on atteint un réseau avec une fraction de gel de 80%, pour 4% et 5% de BP, le maximum de réticulat d'environ 95% est atteint.



**Figure IV.22 :** Spectres d'émission de fluorescence du Prodan® dans les films d'EPDM réticulé au peroxyde (BP) (0, 3, 4, 5% BP).

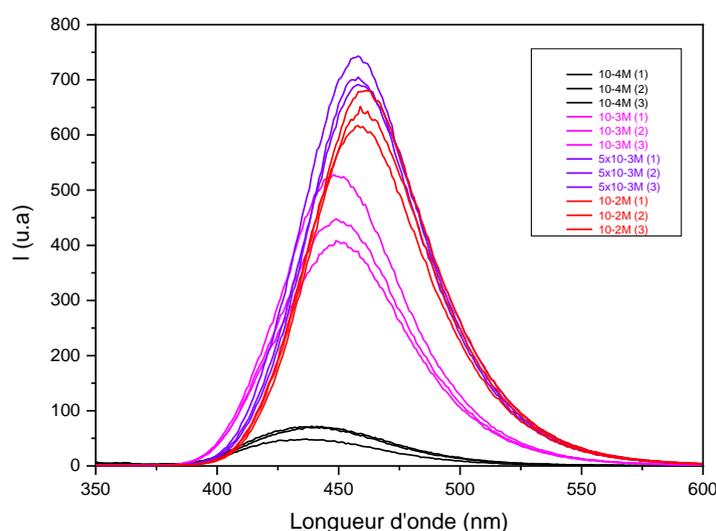
La Figure IV.22 montre une augmentation de la quantité de Prodan® pour les films EPDM réticulés (0, 3, 4, 5% BP) caractérisée par une augmentation de l'intensité d'émission au maximum de fluorescence du Prodan®. On observe un faible déplacement du maximum d'émission de fluorescence dans le cas des films d'EPDM réticulés (3, 4, 5 %BP) à 404 nm au lieu de 400 nm pour l'EPDM non réticulé. Néanmoins, la longueur d'onde d'émission au maximum de la fluorescence du Prodan® dans le polymère reste invariante avec le taux de réticulation. Ce faible décalage de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence du Prodan® pour les films d'EPDM réticulés pourrait être liée à la présence des produits polaires non extraits, résidus de la réticulation dans la matrice EPDM. Quant à l'augmentation de l'intensité au maximum de l'émission de fluorescence du Prodan®, elle peut aussi être influencée par la polarité du milieu que constitue un film d'EPDM réticulé au BP.

Comme il a été mentionné en introduction, l'EPDM est un polymère apolaire, nous avons ensuite comparé avec un polymère polaire et réalisé une troisième étude de caractérisation de la polarité d'un polymère au cours de la photooxydation en considérant la PKHJ® polymère polaire.

## IV. Caractérisation de la polarité des films de PKHJ® au cours de la photooxydation

### IV.1. Conditions optimales d'imprégnation de Prodan® dans un film de PKHJ®

Afin de pouvoir établir une comparaison entre les résultats de la caractérisation de l'évolution de la polarité au cours de l'oxydation dans le cas de polymères apolaires (EPDM, XLPE) et de polymères polaires (PKHJ®), nous avons choisi d'appliquer les mêmes conditions opératoires aux différents matériaux. Mais une étude d'évaluation de l'impact de la concentration en Prodan® a d'abord été réalisée. Les films de PKHJ® étudiés sont d'une épaisseur de 60  $\mu\text{m}$ . En considérant 4 concentrations de Prodan®  $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M,  $5 \cdot 10^{-3}$  M,  $10^{-2}$  M dans le méthanol, un temps d'imprégnation de 2 heures et un temps de séchage d'1 heure, l'analyse de fluorescence du Prodan® dans la matrice PKHJ® donne les résultats suivants (Figure IV.23).



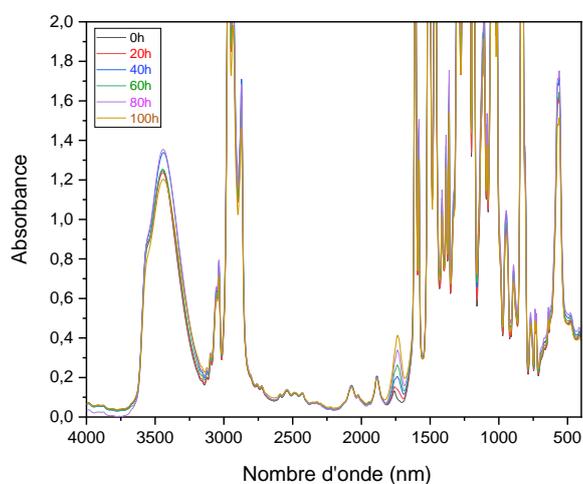
**Figure IV.23** : Spectres d'émission de fluorescence du Prodan® dans les films de PKHJ® en fonction de sa concentration dans le méthanol ( $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M,  $5 \cdot 10^{-3}$  M,  $10^{-2}$  M).

Une concentration en Prodan® supérieure à  $10^{-3}$  M induit un déplacement de la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence de ce dernier. Nous avons choisi de réaliser les imprégnations à la concentration de  $5 \cdot 10^{-3}$  M comme dans le cas de l'EPDM. Cette concentration présente un bon compromis entre l'intensité au maximum d'émission de fluorescence et la quantité de Prodan® à utiliser.

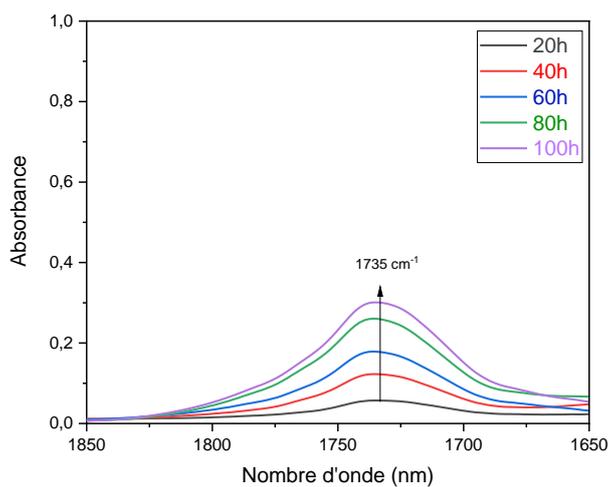
La longueur d'onde d'émission du Prodan® dans un film de PKHJ® imprégné est de 460 nm, ce qui traduit bien la polarité de ce polymère par comparaison aux résultats obtenus avec du PE ou de l'EPDM.

## IV.2. Photooxydation des films de PKHJ®

La caractérisation par absorption IR de l'évolution de la structure chimique de la PKHJ® est illustrée par la Figure IV.24.



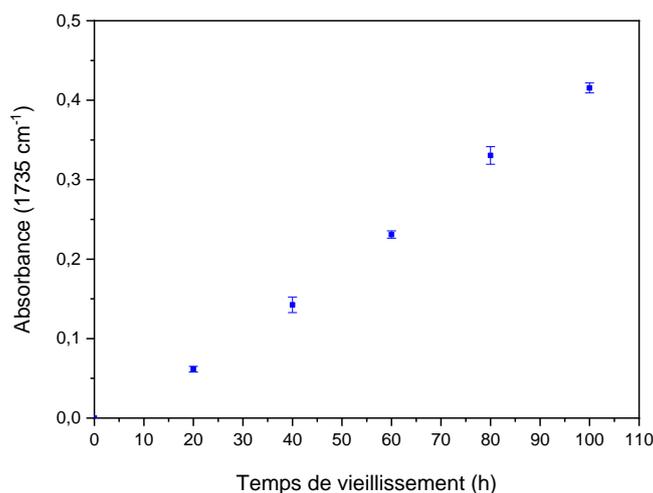
(a)



(b)

**Figure IV.24** : a) Spectres d'absorption IR de la PKHJ® (60  $\mu\text{m}$ ) au cours de l'irradiation (0-100h), b) Zoom zone des carbonyles (1850-1650  $\text{cm}^{-1}$ ).

Comme dans le cas des polymères PE et EPDM étudiés précédemment, la photooxydation de la PKHJ® conduit à la formation des produits hydroxylés et carbonylés (cf. chapitre I paragraphe I.3). L'accumulation de photoproduits carbonylés a été suivie en traçant l'augmentation de l'absorbance à  $1735\text{ cm}^{-1}$ , nous avons obtenu la cinétique suivante (Figure IV.25).

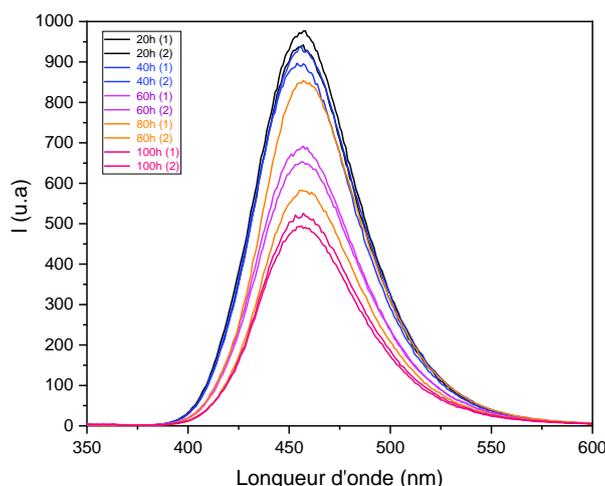


**Figure IV.25** : Augmentation de l'absorbance à  $1735\text{ cm}^{-1}$  (formation des photoproduits carbonyles) dans les films de PKHJ® ( $60\text{ }\mu\text{m}$ ) en fonction du temps d'irradiation.

L'absorbance des carbonyles c'est-à-dire la formation de produits d'oxydation croit de manière linéaire au cours de l'irradiation (Figure IV.25).

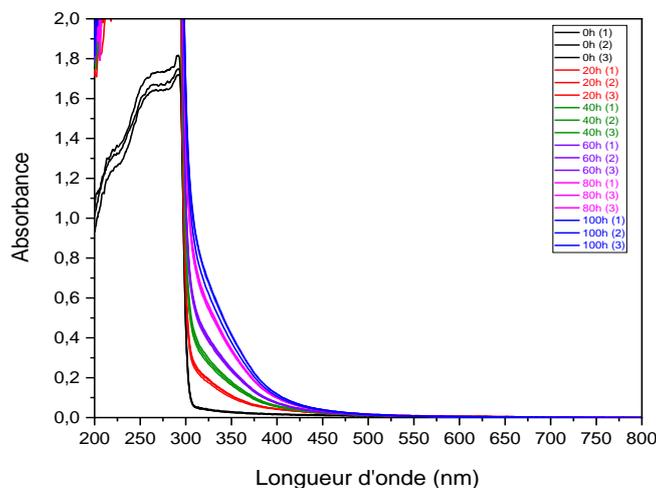
### **IV.3. Analyses de l'émission de fluorescence du Prodan® dans les films de PKHJ® photooxydés**

Comme précédemment, les films de PKHJ® photooxydés ont été trempés dans une solution de Prodan® à la concentration de  $5.10^{-3}\text{ M}$ . Les spectres de la Figure IV.26 montrent l'émission de fluorescence du Prodan® dans des films de PKHJ® au cours de la photooxydation.



**Figure IV.26 :** Spectres d'émission de fluorescence Prodan® dans les films de PKHJ® photooxydés (0-100 heures) (60 µm).

La Figure IV.26 montre que l'intensité d'émission de fluorescence du Prodan® dans la PKHJ® n'est pas reproductible. L'intensité d'émission au maximum de la fluorescence, montre toutefois une tendance : une diminution au cours de l'oxydation. Par ailleurs on observe que la longueur d'onde au maximum d'émission de fluorescence reste constante (460 nm) malgré l'accumulation des photoproduits polaire dans les films polymères oxydés. En suivant le spectre d'absorption UV des films de PKHJ® (Figure IV.27) au cours de l'irradiation on observe une augmentation importante de l'absorbance du film de PKHJ® à la longueur d'onde d'excitation du Prodan® utilisée (340 nm) due à la formation des produits de dégradation de la PKHJ®.



**Figure IV.28 :** Spectres d'absorption UV d'un film de PKHJ® (60 µm) en fonction du temps de vieillissement (0 h, 20 h, 40 h, 80 h, 100 h).

L'oxydation de la PKHJ® conduit à la formation de produits qui absorbent jusqu'à 400 nm (jaunissement du film). Ces derniers ont un « effet filtre » lors de l'excitation à 340 nm du Prodan® ce qui peut expliquer la diminution d'intensité de fluorescence du Prodan® pour des durées croissantes de photooxydation. Par ailleurs, l'absence de déplacement de la longueur d'onde d'émission de fluorescence du Prodan® dans le cas de films de PKHJ® photooxydés peut signifier que la modification de la polarité de la PKHJ® (faible variation pour un polymère déjà polaire) n'est pas assez importante pour induire le déplacement de la longueur d'onde au maximum de l'émission de la fluorescence.

## Conclusion

Ce chapitre était consacré à la caractérisation de la modification de polarité de trois polymères pendant la photooxydation par utilisation d'une sonde moléculaire fluorescente le Prodan®, sensible à la polarité du milieu.

En adoptant une approche d'imprégnation par trempage, la polarité et sa modification dans les matrices d'EPDM, de XLPE (PE réticulé) et de PKHJ® a pu être caractérisée. Cette méthode appliquée à des polymères apolaires (EPDM et XLPE) montre une augmentation de l'intensité d'émission de fluorescence du Prodan® avec la photooxydation du polymère. On observe également un déplacement de 24 nm (de 400 nm à 424 nm après 100 heures de vieillissement) de la longueur d'onde d'émission au maximum de fluorescence de la sonde. En revanche, dans le cas d'un polymère polaire comme la PKHJ®, la photooxydation n'induit pas de déplacement de longueur d'onde d'émission de Prodan®.

Ce chapitre a permis de mettre en œuvre une méthodologie pour caractériser la polarité d'un polymère au cours du vieillissement par utilisation de sonde fluorescente et a démontré le potentiel de cette méthode par fluorescence pour la détection précoce de la photooxydation de polymères apolaires comme le polyéthylène ou l'EPDM (réticulé ou non). Cette méthode ne semble toutefois pas applicable au cas de la photooxydation des polymères polaires. Selon Kamlet et Taft [20], le Prodan® est une sonde dont la sensibilité dépend de trois paramètres à savoir : la polarité, la basicité ou l'acidité d'un environnement donné. Aussi, nous avons consacré le chapitre V suivant à la caractérisation de la polarité d'un milieu polymère par une sonde (Pyrène) sensible uniquement à la polarité [14].

## Références bibliographiques

- [1] M. Stawinoga, M. Sleiman, J. Chastain, C. Richard, Usefulness of Fluorescent Probe Prodan To Gain Insight into the Polarity of Plant Cuticles, *J. Agric. Food Chem.* 63 (2015) 6932–6938.
- [2] F. Delor-Jestin, J. Lacoste, N. Barrois-Oudin, C. Cardinet, J. Lemaire, Photo-, thermal and natural ageing of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents, *Polym. Degrad. Stab.* 67 (2000) 469–477.
- [3] M. Baba, J.-L. Gardette, J. Lacoste, Crosslinking on ageing of elastomers: I. Photoageing of EPDM monitored by gel, swelling and DSC measurements, *Polym. Degrad. Stab.* 63 (1999) 121–126.
- [4] R. Fukuda, R. Chidthong, R. Cammi, M. Ehara, Optical absorption and fluorescence of PRODAN in solution: Quantum chemical study based on the symmetry-adapted cluster-configuration interaction method, *Chem. Phys. Lett.* 552 (2012) 53–57.
- [5] G. Weber, F.J. Farris, Synthesis and spectral properties of a hydrophobic fluorescent probe: 6-propionyl-2-(dimethylamino)naphthalene, *Biochemistry.* 18 (1979) 3075–3078.
- [6] F. Moyano, M.A. Biasutti, J.J. Silber, N.M. Correa, New Insights on the Behavior of PRODAN in Homogeneous Media and in Large Unilamellar Vesicles, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 11838–11846.
- [7] D. Burget, P. Jacques, Interprétation des effets de solvants sur la fluorescence de la thioxanthone en fonction des paramètres solvatochromiques  $\pi^*$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ , *J. Chim. Phys.* 88 (1991) 675–688.
- [8] E.Z. Lippert, *Elektrochem.* 61 (1957) 962.
- [9] M.J. Kamlet, R.W. Taft, The solvatochromic comparison method. I. The .beta.-scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 377–383.
- [10] J. Catalan, P. Perez, J. Laynez, F.G. Blanco, Analysis of the solvent effect on the photophysics properties of 6-propionyl-2-(dimethylamino)naphthalene (PRODAN), *J. Fluoresc.* 1 (1991) 215–223.
- [11] F. Moyano, M.A. Biasutti, J.J. Silber, N.M. Correa, New Insights on the Behavior of PRODAN in Homogeneous Media and in Large Unilamellar Vesicles, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 11838–11846.

- [12] H. Rottenberg, Probing the interactions of alcohols with biological membranes with the fluorescent probe Prodan, *Biochemistry*. 31 (1992) 9473–9481.
- [13] O.A. Kucherak, P. Didier, Y. Mély, A.S. Klymchenko, Fluorene Analogues of Prodan with Superior Fluorescence Brightness and Solvatochromism, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 616–620.
- [14] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCR Weinhheim. (2002).
- [15] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky, S. Therias, Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 2383–2390.
- [16] J. Lacoste, D.J. Carlsson, Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 30 (1992) 493–500.
- [17] F. Gugumus, Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 2. Functional group formation on PE–LD processing, *Polym. Degrad. Stab.* 67 (2000) 35–47.
- [18] G. Rapp, E.A. Poutougnigni, J.-L. Gardette, P.-O. Bussiere, S. Therias, Impact of thermal oxidation of polymers on features of fluorescent probes, *Polym. Degrad. Stab.* 157 (2018) 63–69.
- [19] L.D. Loan, Peroxide crosslinking reactions of polymers, in: R. Rado (Ed.), *Chem. Transform. Polym.*, 1972: pp. 173–180.
- [20] M.J. Kamlet, R.W. Taft, The solvatochromic comparison method. I. The .beta.-scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 377–383.

## **Chapitre V**

# **Utilisation du Pyrène comme sonde de la photooxydation de l'EPDM et de la PKHJ®**



## Introduction

Nous avons consacré ce chapitre à l'étude de la polarité d'un polymère au cours de la photooxydation par utilisation d'une sonde fluorescente. Le but est d'évaluer le potentiel du Pyrène comme sonde fluorescente pour la mesure de l'oxydation des polymères. Cette sonde est selon les données de la littérature sensible « uniquement » à la polarité du microenvironnement [1]. Comme dans le cas des travaux rapportés dans le chapitre IV, l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) et le (bisphénol-A-co-epichlorohydrine) (PKHJ®) ont été étudiés. Ils ont été choisis sur la base de leur polarité : l'EPDM est un polymère apolaire et la PKHJ® polaire. L'introduction du Pyrène dans les polymères se fait comme précédemment par imprégnation par voie solution.

La littérature rapporte que l'intensité d'émission des bandes vibrationnelles du monomère de Pyrène est particulièrement sensible à la polarité [2–7]. Nous nous sommes également intéressés à l'influence que pourrait avoir la photooxydation du polymère sur la durée de vie d'émission de fluorescence du Pyrène. Nous avons structuré ce chapitre en trois parties : le comportement du Pyrène en solution, puis les caractérisations du Pyrène dans les deux polymères photooxydés (EPDM, PKHJ®).

## I. Caractérisation de l'émission de fluorescence du Pyrène en solution

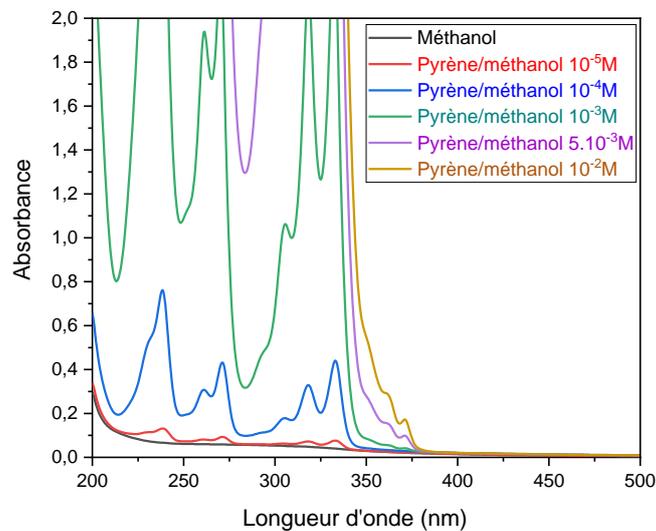
Quatre solvants ont été retenus pour cette étude : heptane, méthanol, diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'acétone. Ils ont été choisis en fonction de leur polarité.

### I.1. Cas du Pyrène dans le méthanol

L'influence de la concentration en Pyrène sur ses propriétés d'émission de fluorescence a d'abord été étudiée. Cinq concentrations ont été choisies à cet effet :  $10^{-5}$  M,  $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M,  $5.10^{-3}$  M et  $10^{-2}$  M. L'absorption UV et l'émission de fluorescence du Pyrène ont été mesurées (cellule de trajet optique 1 mm).

#### I.1.1. Absorption UV du Pyrène à différentes concentrations dans le méthanol

La Figure V.1 présente les spectres d'absorption UV du Pyrène à différentes concentrations dans le méthanol.

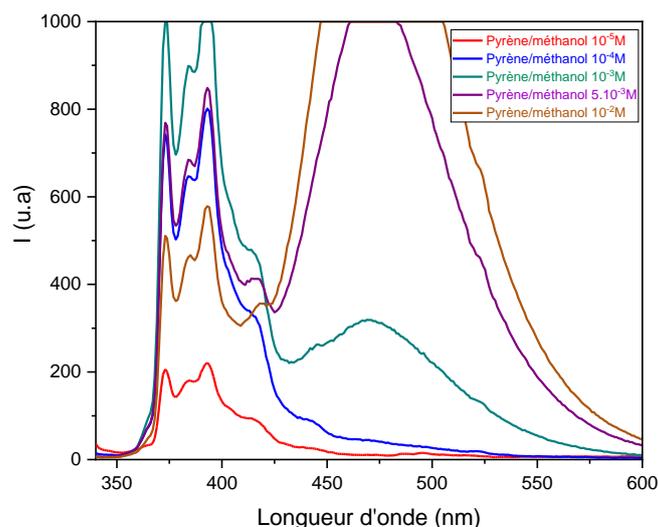


**Figure V.1** : Spectres d'absorption UV du Pyrène dans le méthanol ( $10^{-5}$  M,  $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M,  $5.10^{-3}$  M et  $10^{-2}$  M, cellule 1 mm).

La Figure V.1 montre que le Pyrène absorbe jusqu'à environ 375 nm dans le méthanol. On observe aussi une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques (238 nm, 260 nm, 270 nm, 305 nm, 318 nm, 333 nm) en fonction de la concentration. Les résultats de la Figure V.1 permettent de déterminer à partir de la loi de Beer Lambert ( $DO = \epsilon.c.l$ ) un coefficient d'absorption (à 333 nm) du Pyrène de  $45\,000\text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  dans le méthanol.

### I.1.2. Emission de fluorescence du Pyrène dans le méthanol

Les analyses de l'émission de fluorescence du Pyrène dans le méthanol ont été réalisées avec une longueur d'onde d'excitation de 330 nm. La Figure V.2 ci-dessus, présente l'évolution du spectre d'émission de fluorescence du Pyrène dans le méthanol en fonction de sa concentration.



**Figure V.2 :** Spectres d'émission de fluorescence du Pyrène dans le méthanol et à différentes concentrations ( $10^{-5}$  M,  $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M,  $5 \cdot 10^{-3}$  M et  $10^{-2}$  M, cellule 1 mm).

La concentration du Pyrène dans le méthanol a une influence sur les bandes d'émission de fluorescence de ce dernier (Figure V.2). A faible concentration ( $C \leq 10^{-4}$  M), le spectre d'émission de fluorescence du Pyrène montre une bande d'émission structurée qui caractérise l'émission du monomère (373 nm, 384 nm et 393 nm). Lorsque la concentration augmente ( $C \geq 10^{-3}$  M), on observe l'apparition d'une bande d'émission non structurée à une longueur d'onde plus élevée (469 nm). Cette dernière bande est attribuée à l'émission de l'excimère du Pyrène.

### I.1.3. Influence de la concentration du Pyrène dans le méthanol sur « l'échelle Py »

Selon la littérature, le rapport des intensités des bandes vibrationnelles du monomère de Pyrène  $I_{373 \text{ nm}}/I_{384 \text{ nm}}$  appelé « échelle Py » ( $I_I/I_{III}$ ) est fonction de la polarité du microenvironnement [5,6]. Nous nous sommes intéressés à l'influence que pourrait avoir la concentration du Pyrène dans le méthanol sur le rapport d'intensité ( $I_I/I_{III}$ ) « échelle Py ». Le

Tableau ci-dessus résume l'évolution de la valeur de l'échelle Py en fonction de la concentration du Pyrène dans le méthanol.

**Tableau V.1** : Echelle Py en fonction de la concentration du Pyrène dans le méthanol.

| Concentration (mol/L)    | $10^{-5}$ M | $10^{-4}$ M | $10^{-3}$ M | $5.10^{-3}$ M | $10^{-2}$ M |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|
| Échelle Py ( $I_1/I_3$ ) | 1.1         | 1.1         | 1.1         | 1.1           | 1.1         |

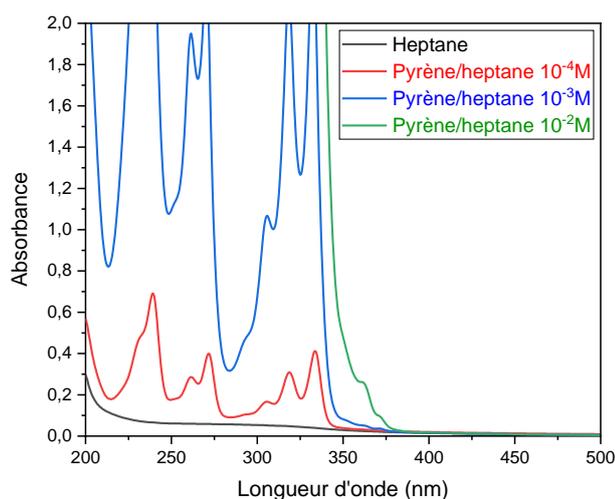
Le Tableau V.1 montre que le rapport d'intensité des bandes vibrationnelles du Pyrène caractéristique de l'échelle Py ne varie pas pour des concentrations comprises entre  $10^{-5}$  M et  $10^{-2}$  M.

## I.2. Cas du Pyrène dans l'heptane, l'acétone et le DMSO

### I.2.1. Absorption UV du Pyrène dans l'heptane, l'acétone et le DMSO

Nous avons choisi l'heptane pour illustrer l'absorption UV du Pyrène dans un solvant apolaire. Comme précédemment avec le méthanol, les concentrations  $10^{-5}$  M,  $10^{-4}$  M et  $10^{-3}$  M du Pyrène dans l'heptane ont été étudiées (cellule 1 mm).

La Figure V.3 présente le spectre d'absorption du Pyrène dans l'heptane à différentes concentrations.



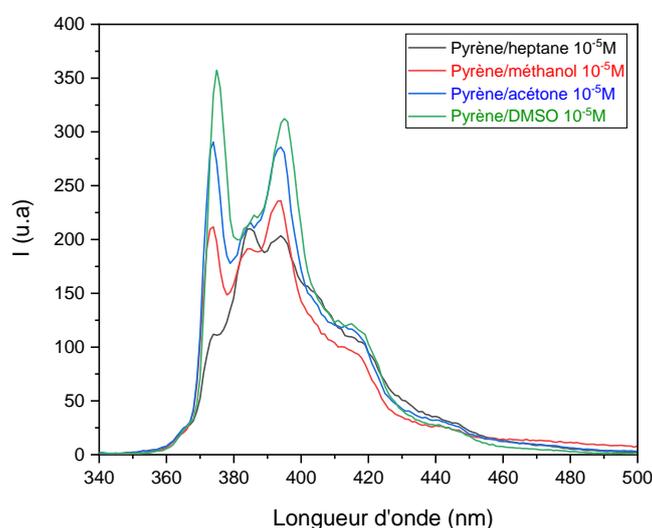
**Figure V.3** : Spectres d'absorption UV du Pyrène/ heptane ( $10^{-4}$  M,  $10^{-3}$  M et  $10^{-2}$  M) (cellule 1 mm).

La Figure V.3 montre le spectre d'absorption du Pyrène dans l'heptane à différentes concentrations, de  $10^{-2}$  M à  $10^{-4}$  M. Les bandes d'absorption du Pyrène à ces différentes

concentrations dans l'heptane présentent des intensités voisines de celles dans le méthanol (Figure V.1). Nous ne représentons pas les spectres dans l'acétone et dans le DMSO qui sont identiques à ceux dans le méthanol (figure V.1) et dans l'heptane (figure V.3). L'absorbance du Pyrène n'est donc pas influencée par la polarité du solvant.

### I.2.2. Emission de fluorescence du Pyrène dans l'heptane, le méthanol, l'acétone et le DMSO

Les spectres d'émission de fluorescence du Pyrène dans les solvants considérés, à la concentration  $10^{-5}$  M et sous excitation à 330 nm ont été enregistrés.

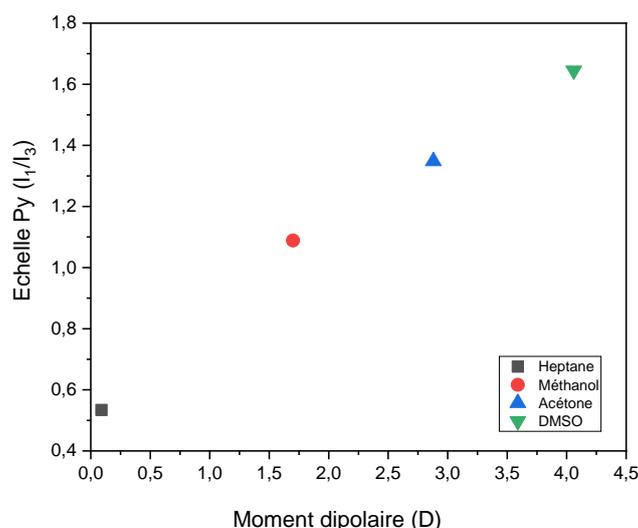


**Figure V.4 :** Spectres d'émission de fluorescence du Pyrène dans les solvants polarités (heptane, méthanol, acétone, DMSO) ( $[\text{Pyrène}] = 10^{-5}$  M, cellule 1 cm).

La Figure V.4 montre que l'intensité de la bande d'émission de monomère et les intensités relatives des bandes vibrationnelles varient en fonction du solvant.

### I.2.3. Caractérisation de « l'échelle Py » du Pyrène dans l'heptane, méthanol, l'acétone et le DMSO

Les valeurs de l'échelle Py dans les différents solvants étudiés ont été calculées. Ces dernières ont ensuite été corrélées aux valeurs du moment dipolaire des solvants, valeurs extraites de la littérature (Figure V.5) [8–10].



**Figure V.5 :** Evolution du rapport de l'intensité de la bande d'émission à 373 nm ( $I_1$ ) sur l'intensité d'émission à 384 nm ( $I_3$ ) du Pyrène en fonction du moment dipolaire du solvant (heptane, méthanol, acétone, DMSO). [Pyrène] =  $10^{-5}$  M.

La Figure V.5 montre que l'échelle Py du Pyrène varie de façon quasiment linéaire avec le moment dipolaire du solvant considéré. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature [5,11].

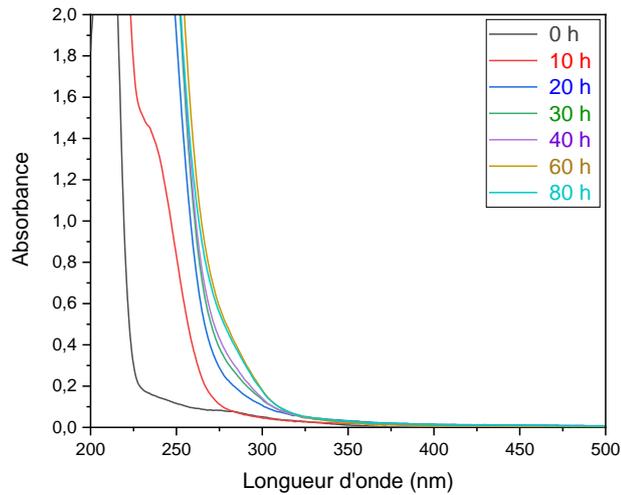
## II. Caractérisation de l'émission de fluorescence du Pyrène dans les films d'EPDM photooxydés

### II.1. Caractérisation par spectroscopie des films d'EPDM photooxydés

Des films d'EPDM d'une épaisseur d'environ 150  $\mu\text{m}$  ont été étudiés. Nous avons réalisé les irradiations en enceinte de vieillissement accéléré à des temps d'irradiation de 10, 20, 30, 40, 60 et 80 heures.

#### II.1.1. Spectres UV des films d'EPDM au cours de la photooxydation

La Figure V.6 présente le spectre d'absorption UV des films d'EPDM (150  $\mu\text{m}$ ) au cours de l'irradiation (0, 10, 20, 30, 40, 60, 80 heures).

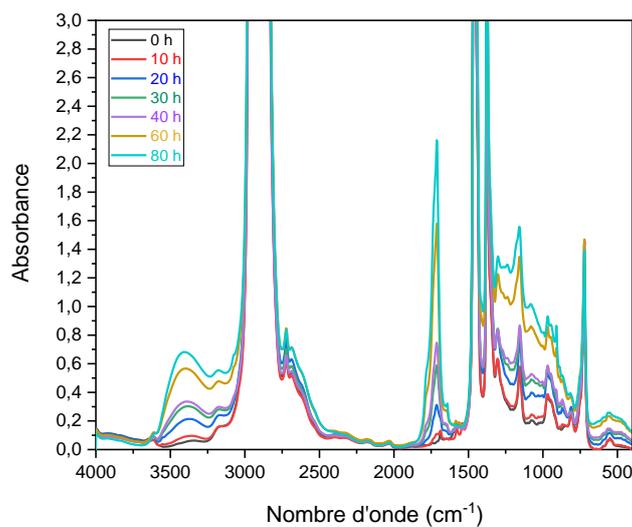


**Figure V.6 :** Spectres d'absorption UV d'un film d'EPDM (150 µm) au cours de la photooxydation (0 h, 10 h, 20 h, 30 h, 40 h, 60 h et 80 heures).

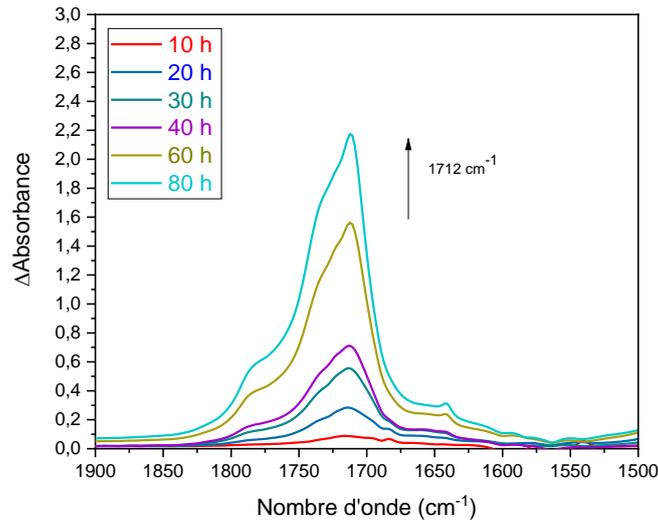
La Figure V.6 montre que l'irradiation de l'EPDM jusqu'à 80 heures provoque un glissement du front d'absorption jusqu'à 320 nm, mais même après irradiation, le polymère n'absorbe pas à 330 nm. Le Pyrène pourra donc être excité à cette longueur d'onde en vue d'étudier ses propriétés de fluorescence après introduction dans le polymère photooxydé.

### II.1.2. Spectres IR des films d'EPDM au cours de la photooxydation

Le but était de suivre l'accumulation des produits de photooxydation carbonyles au cours de l'irradiation (Figure V.7).



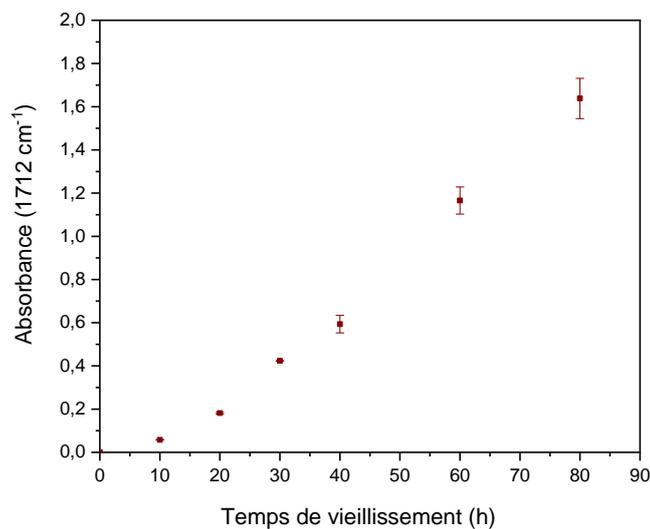
(a)



(b)

**Figure V.7 :** Spectres d'absorption IR de l'EPDM (150  $\mu\text{m}$ ) au cours de la photooxydation (0, 10, 20, 30, 40, 60 et 80 heures), b) Spectres de différence entre  $t$  et  $t_0$  : zoom zone des carbonyles (1900-1500  $\text{cm}^{-1}$ ).

Comme déjà décrit dans le chapitre IV, la Figure V.7 montre une augmentation de l'absorption des composés carbonylés au cours de l'irradiation. Cette augmentation peut être illustrée par la cinétique présentée en Figure V.8.



**Figure V.8 :** Variation de l'absorbance des composés carbonylés (à 1712  $\text{cm}^{-1}$ ) au cours de la photooxydation des films d'EPDM (150  $\mu\text{m}$ ).

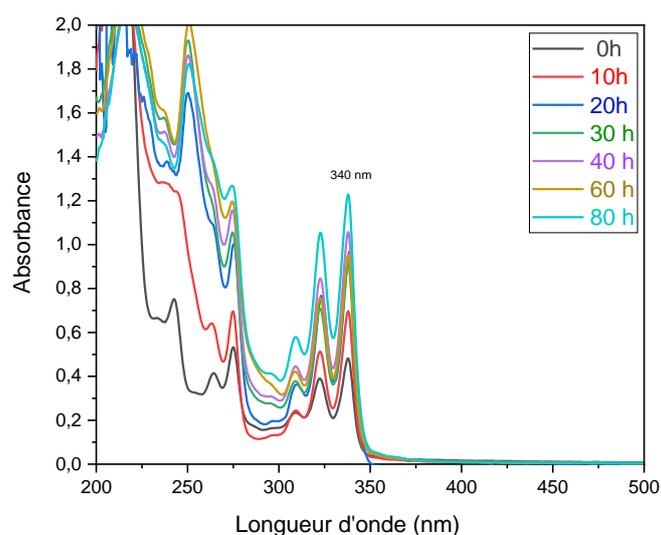
La Figure V.8 montre une période d'induction pendant les cinq premières heures d'irradiation.

## II.2. Caractérisation de l'émission de fluorescence du Pyrène en fonction de la photooxydation de l'EPDM

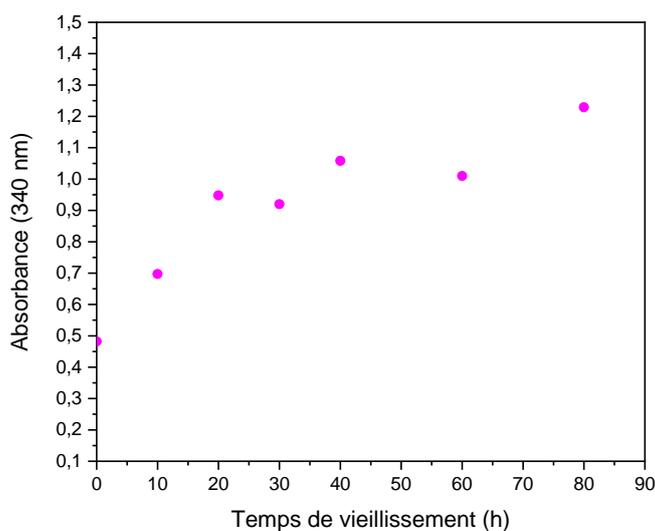
Nous avons choisi le méthanol comme solvant d'imprégnation. Il présente l'avantage d'être un bon solvant du Pyrène et il ne dissout pas les films d'EPDM. Les films d'EPDM photo-oxydés (150  $\mu\text{m}$ ) ont ainsi été imprégnés pendant 30 minutes dans une solution de Pyrène à  $10^{-3}$  M dans le méthanol. Les films ont ensuite été lavés au méthanol pendant quelques secondes pour éliminer le Pyrène éventuellement présent à leur surface, puis séchés.

### II.2.1. Spectres UV des films d'EPDM photooxydés/Pyrène

La Figure V.9 présente les spectres d'absorption UV des films photooxydés d'EPDM puis imprégnés de Pyrène, enregistrés pour des films irradiés pendant différentes durées.



(a)



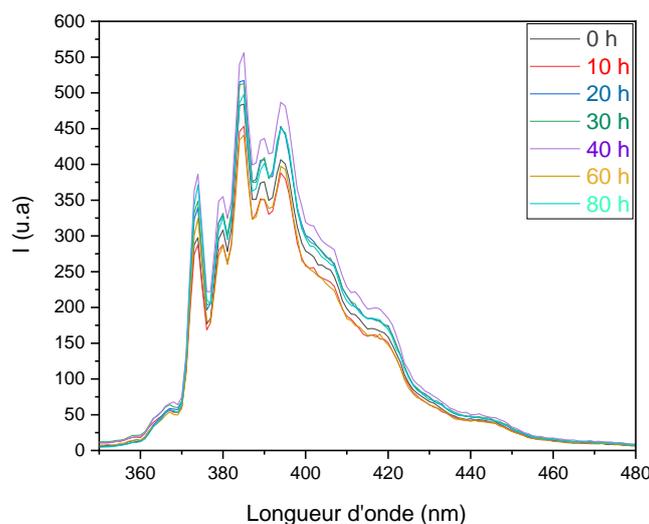
(b)

**Figure V.9 :** a) Spectres d'absorption UV du Pyrène dans un film d'EPDM (150  $\mu\text{m}$ ) en fonction du temps d'irradiation (0 h, 20 h, 40 h, 60 h et 80 heures), b) Evolution de l'Absorbance du Pyrène à la longueur d'onde 340 nm.  $[\text{Pyrène}]_{\text{imprégnation, méthanol}} = 10^{-3} \text{ M}$ .

L'absorbance du Pyrène augmente au cours de la photooxydation (Figure V.9a et V.9b), montrant que la quantité de Pyrène introduite dans le film, pour une même durée d'imprégnation, augmente avec la durée d'irradiation du film. Le spectre d'absorption du Pyrène dans les films polymères montre un déplacement des bandes vers le rouge par rapport à celle observée en solution. Ce déplacement est présenté dans la littérature comme un effet dû à la matrice polymère [110].

### II.2.2. Emission de fluorescence du Pyrène dans les films d'EPDM photooxydés/Pyrène

L'enregistrement des spectres d'émission de fluorescence du Pyrène dans les films d'EPDM photo-oxydés a alors été réalisé (Figure V.10).

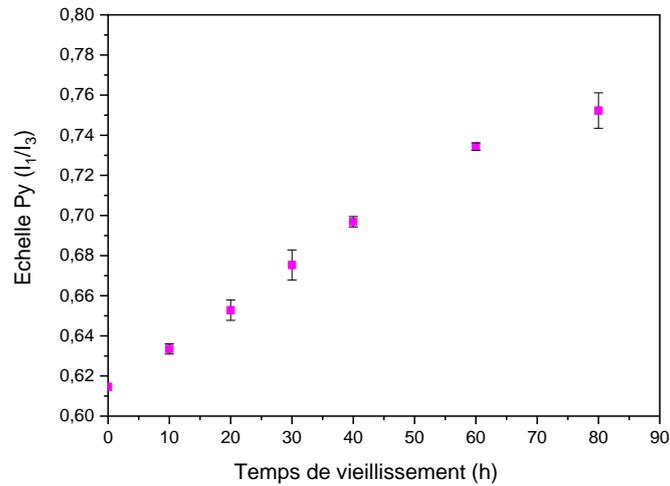


**Figure V.10** : Spectres d'émission de fluorescence du Pyrène dans les films d'EPDM photooxydés/Pyrène (150  $\mu\text{m}$ ) à différents temps d'irradiation.  $[\text{Pyrène}]_{\text{imprégnation, méthanol}} = 10^{-3} \text{ M}$ .

Les spectres d'émission de fluorescence du Pyrène dans les films d'EPDM photooxydés imprégnés à partir d'une solution  $10^{-3} \text{ M}$  dans le méthanol montrent uniquement la bande du monomère. L'absorbance maximale à 340 nm atteinte après 80 heures d'irradiation est voisine de 1,2 (voir Figure V.9), ce qui correspond à une concentration de Pyrène dans le film voisine de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . On n'observe pas de bande d'émission d'excimère, alors qu'en solution on l'observe à partir d'une concentration de  $10^{-3} \text{ M}$  (voir Figure V.2). Ceci pourrait être attribué à une concentration plus faible en surface (on rappelle que l'analyse de l'émission de fluorescence sur les films de polymères concerne essentiellement la surface) liée au rinçage par le méthanol après imprégnation.

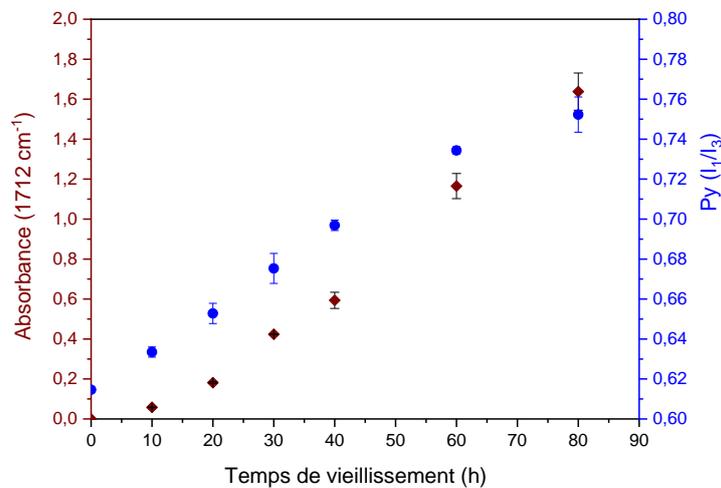
#### A) Calcul de la valeur de l'échelle Py dans les films d'EPDM photooxydés

Les valeurs de l'échelle Py ont été déterminées et suivies en fonction du temps d'irradiation (Figure V.11).

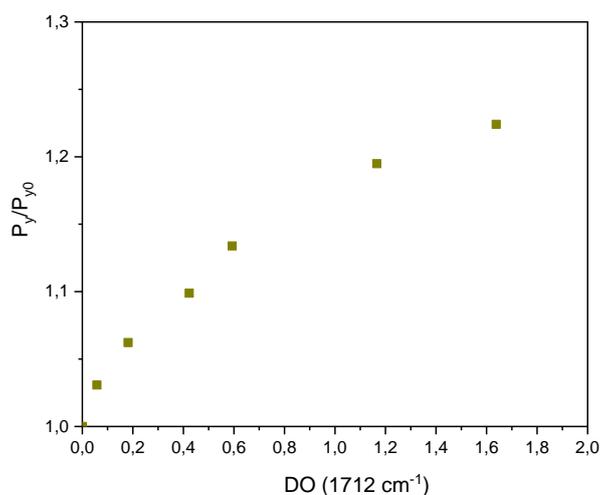


**Figure V.11** : Evolution de l'échelle Py dans un film d'EPDM (150 µm) en fonction du temps d'irradiation.

La Figure V.11 montre que la valeur de l'échelle Py augmente avec la durée d'irradiation, donc avec le niveau d'oxydation du film d'EPDM. Après 80 heures d'irradiation, la valeur de l'échelle Py atteinte est de 0,75, pour une valeur avant irradiation de 0,61, voisine de celle observée dans le cas des solvants apolaires (voir Tableau I.2 au chapitre I). La comparaison avec les résultats de la littérature, rappelés dans ce même tableau I.2, montre donc que la polarité de l'EPDM augmente avec la durée d'irradiation. En rapprochant la figure V.8 de la figure V.11, on peut s'affranchir de la durée d'irradiation et représenter l'échelle Py en fonction de l'absorbance des carbonyles dans les films d'EPDM au cours de la photooxydation (Figure V.12a et b).



(a)



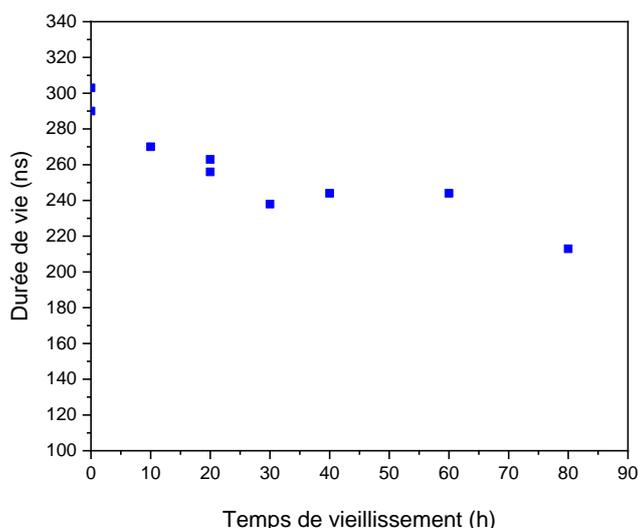
(b)

**Figure V.12 :** a) Superposition de la valeur de l'échelle Py et de l'absorbance des carbonyles (1712 cm<sup>-1</sup>) dans un film d'EPDM (150 μm) au cours de la photooxydation, b) Echelle Py en fonction de l'absorbance des carbonyles dans les films d'EPDM photooxydés.

L'échelle Py augmente avec l'accumulation des carbonyles dans les films d'EPDM photooxydés (Figure V.12a). Nous avons normalisé les courbes de la Figure V.12b en prenant une valeur de l'échelle Py au temps  $t_0$ , qui correspond à un film d'EPDM non photooxydé, par conséquent apolaire. Après 80 heures d'irradiation dans une enceinte de vieillissement accéléré, la valeur de l'échelle Py correspondante est de 1,22 (soit une augmentation de 22% après 80 heures d'irradiation). Cette augmentation de 22% correspond à une absorbance des composés carbonylés de 1,6. Ce résultat est en accord avec la littérature et les observations faites lors de l'analyse de la polarité des solvants [5,7,12,13].

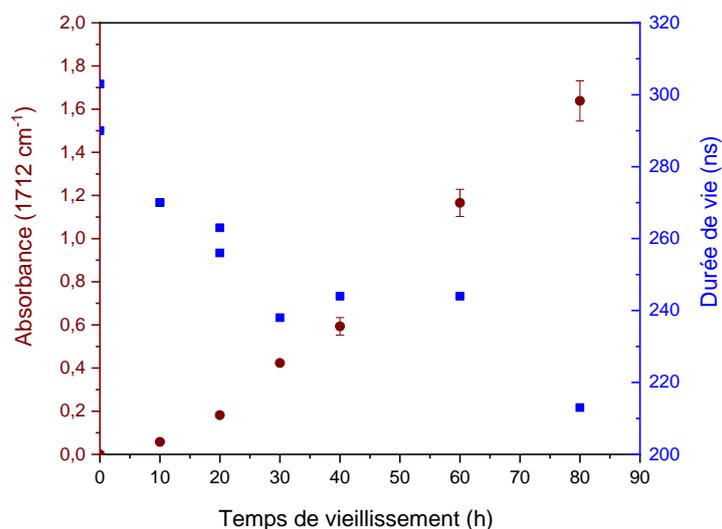
### **B) Durée de vie d'émission de fluorescence du Pyrène dans les films d'EPDM photooxydés**

Nous nous sommes également intéressés à la durée de vie d'émission de fluorescence du Pyrène à 400 nm dans les films d'EPDM photooxydés.



**Figure V.13** : Durée de vie d'émission de fluorescence du Pyrène dans les films d'EPDM (150  $\mu\text{m}$ ) au cours de la photooxydation ( $\lambda_{\text{excitation}}$  : 355 nm,  $\lambda_{\text{émission}}$  : 400 nm).

La Figure V.13 montre que la durée de vie d'émission de fluorescence du Pyrène diminue au cours de l'irradiation des films polymères. Les résultats de la littérature [1] expliquent que la diminution de la durée de vie dans une matrice polymère peut être due à une augmentation de polarité. Nous avons donc effectué une comparaison entre la durée de vie d'émission de fluorescence et l'absorbance des carbonyles au cours de l'irradiation (Figure V.14).



**Figure V.14** : Superposition de l'accumulation des produits d'oxydation carbonylés ( $1712 \text{ cm}^{-1}$ ) et de la durée de vie d'émission de fluorescence du Pyrène dans les films d'EPDM (150  $\mu\text{m}$ ) photooxydés.

La Figure V.14 montre qu'il existe une bonne corrélation entre la diminution de la durée de vie et l'accumulation des produits d'oxydation carbonylés, cette dernière pouvant refléter une augmentation de la polarité du polymère (Cf. Tableau I.3 chapitre 1).

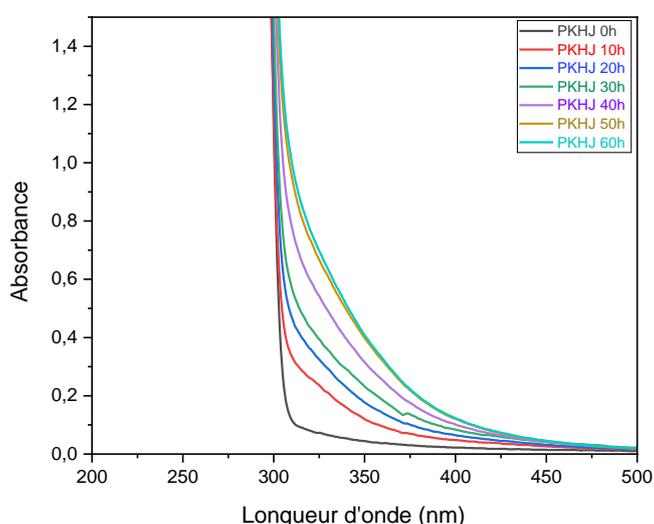
### III. Caractérisation de l'émission de fluorescence du Pyrène dans les films de PKHJ® photooxydés

#### III.1. Caractérisation par spectroscopie des films de PKHJ® photooxydés

Des films de PKHJ® d'une épaisseur d'environ 130  $\mu\text{m}$  ont été irradiés à des temps d'irradiation de 10, 20, 30, 40, 50 et 60 heures.

##### III.1.1. Spectres UV des films de PKHJ® au cours de la photooxydation

La Figure V.15 présente le spectre d'absorption UV des films de PKHJ® (130  $\mu\text{m}$ ) au cours de l'irradiation (10, 20, 30, 40, 50 et 60 heures).

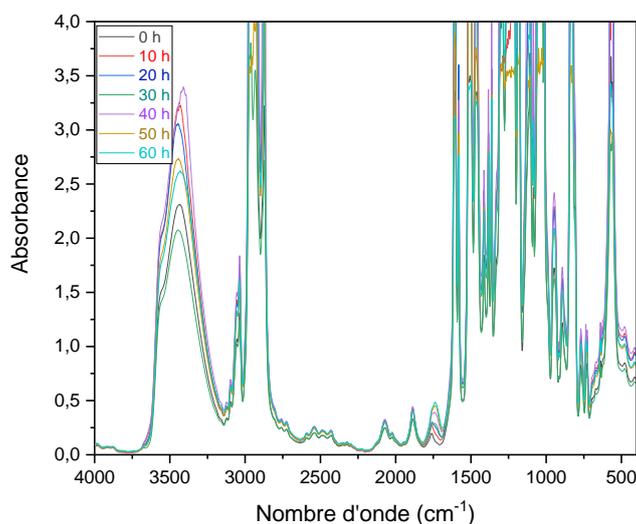


**Figure V.15** : Spectres d'absorption UV d'un film de PKHJ® (130  $\mu\text{m}$ ) au cours de la photooxydation (0 h, 10 h, 20 h, 30 h, 40 h, 50 h et 60 heures).

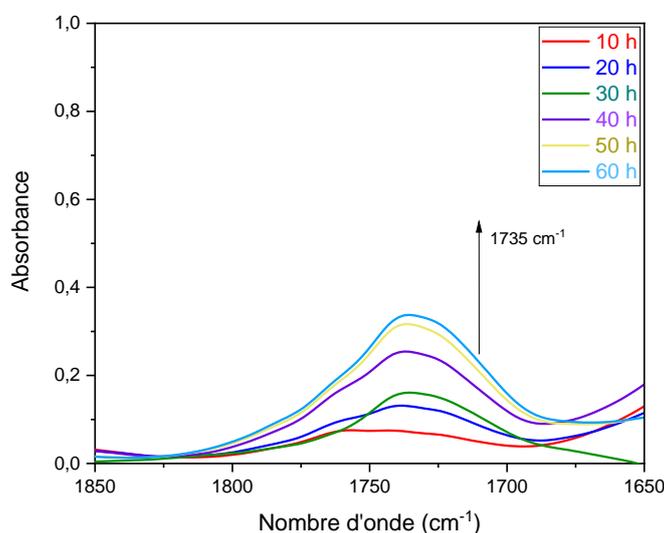
La Figure V.15 montre que la PKHJ®, après 60 heures de photooxydation, absorbe jusqu'à environ 450 nm. Contrairement à l'EPDM, l'effet filtre du polymère sera donc important pour une excitation du Pyrène à 330 nm.

### III.1.2. Spectres IR des films de PKHJ® au cours de la photooxydation

Les analyses de spectroscopie IR ont été réalisées sur les films de PKHJ® avant et après irradiation (Figure V.16). Le but également était de suivre la formation des produits de photooxydation dans ce polymère au cours de la photooxydation.



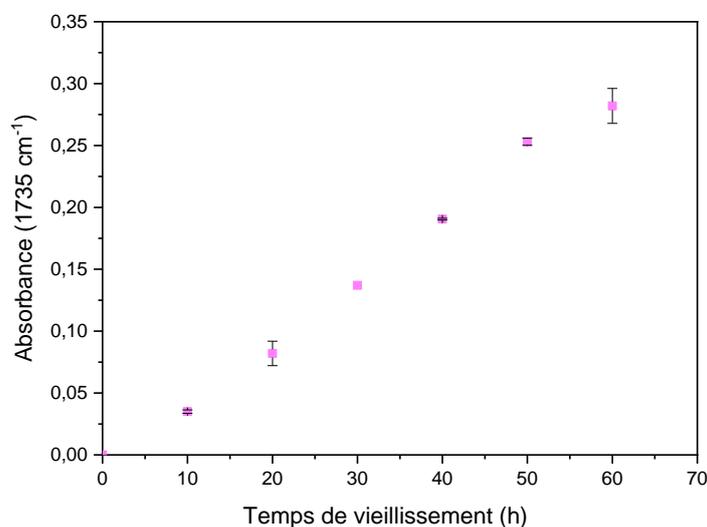
(a)



(b)

**Figure V.16** : Spectres d'absorption IR de la PKHJ® (130  $\mu\text{m}$ ) au cours de la photooxydation (0 h, 10 h, 20 h, 30 h, 40 h, 50 h, 60 h, 80 heures), b) Spectres de différence entre t et t<sub>0</sub> : zoom zone des carbonyles (1850-1650  $\text{cm}^{-1}$ ).

La Figure V.16 montre une augmentation de l'absorbance des composés carbonyles au cours de la photooxydation (illustration sur la Figure V.17).



**Figure V.17 :** Cinétique d'accumulation des composés carbonyles (à 1735 cm<sup>-1</sup>) au cours de la photooxydation des films de PKHJ® (130 µm).

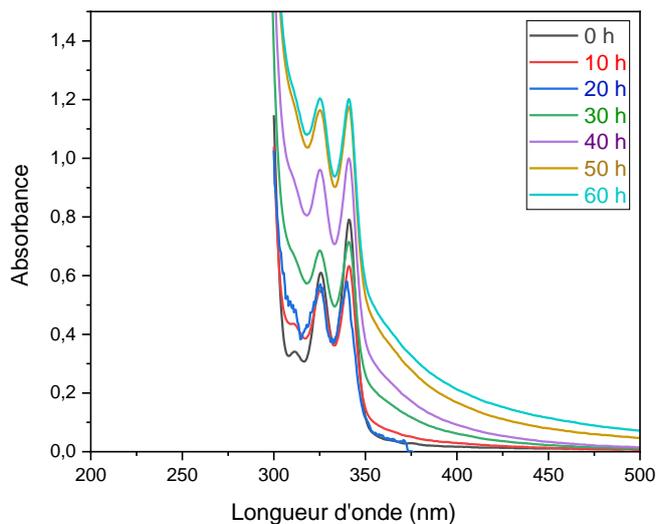
La formation des carbonyles dans les films de PKHJ® croît de manière linéaire en fonction du temps d'irradiation (Figure V.17), sans période d'induction.

### III.2. Caractérisation de l'émission de fluorescence du Pyrène en fonction de la photooxydation de la PKHJ®

Les films de PKHJ® photooxydés (130 µm) ont été imprégnés pendant 15 minutes dans une solution de Pyrène à 10<sup>-3</sup> M dans le méthanol (temps choisi pour éviter la saturation des bandes d'émission de fluorescence du Pyrène). Ces derniers ont ensuite été lavés au méthanol pendant quelques secondes pour éliminer le Pyrène éventuellement présent à la surface des films.

#### III.2.1. Spectres UV des films de PKHJ® photooxydés/Pyrène

La Figure V.18 présente l'absorption UV des films photooxydés de PKHJ® imprégnés de Pyrène.

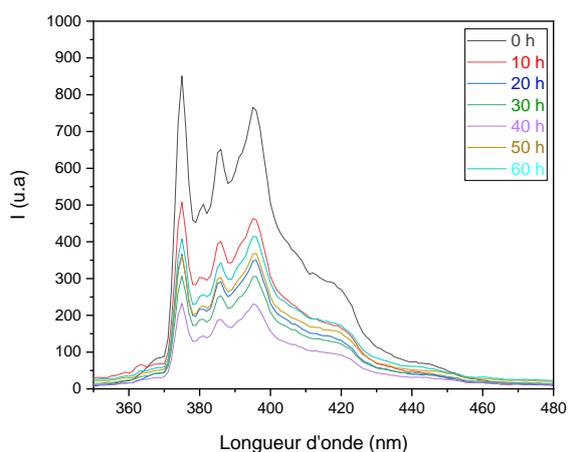


**Figure V.18** : Spectres d'absorption UV du Pyrène dans un film de PKHJ® (130 µm) en fonction du temps d'irradiation (0 h, 10 h, 20 h, 30 h, 40 h, 50 h et 60 heures). [Pyrène]<sub>imprégnation, méthanol</sub> = 10<sup>-3</sup> M.

L'absorption de la PKHJ® au cours de l'irradiation ne permet pas d'observer les bandes du Pyrène à des longueurs d'onde < 300 nm (Figure V.18).

### III.2.2. Emission de fluorescence du Pyrène dans les films de PKHJ® photooxydés/Pyrène

L'analyse de l'émission de fluorescence du Pyrène dans les films de PKHJ® photooxydés a été réalisée (Figure V.19).

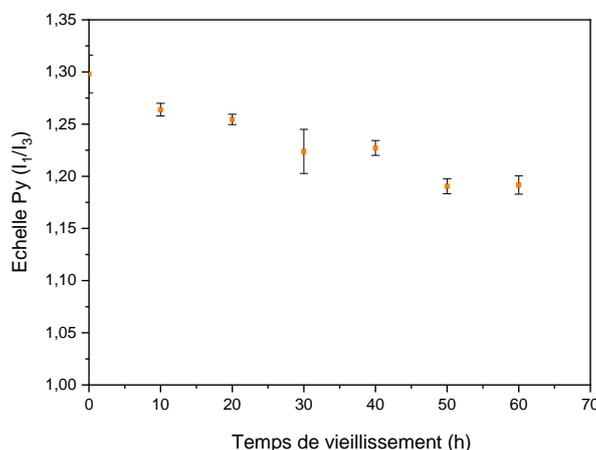


**Figure V.19** : Spectres d'émission de fluorescence du Pyrène dans les films de PKHJ® photooxydés/Pyrène (130 µm) à différents temps de photooxydation. [Pyrène]<sub>imprégnation, méthanol</sub> = 10<sup>-3</sup> M.

La Figure V.19 montre, comme dans le cas des films d'EPDM, la bande d'émission du monomère. On observe une diminution de l'intensité des bandes d'émission de fluorescence du Pyrène au cours de la photooxydation. Ceci pourrait être dû à l'effet de filtre interne de la PKHJ® à la longueur d'onde d'excitation du Pyrène (330 nm), puisque nous avons vu (Figure V.15) que la photooxydation de la PKHJ® conduisait à une augmentation notable de son absorbance à 330 nm.

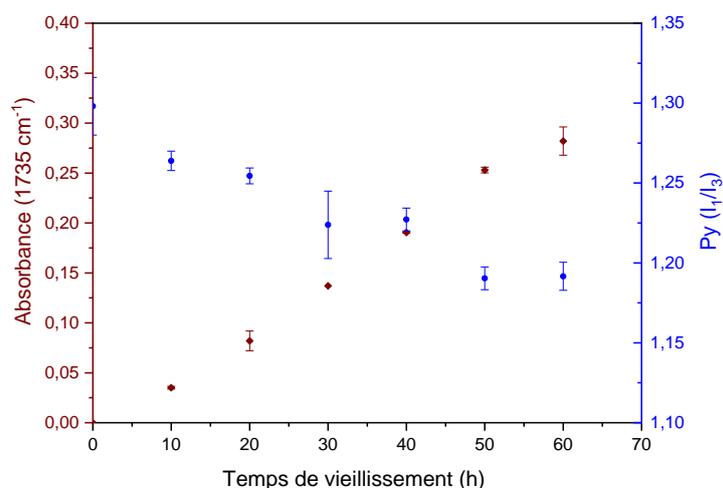
### A) Calcul de la valeur de l'échelle Py dans les films de PKHJ® photooxydés

Les valeurs de « l'échelle Py » du Pyrène ont été déterminées en fonction du temps d'irradiation (Figure V.20).



**Figure V.20** : Evolution du rapport de l'intensité de la bande d'émission à 373 nm ( $I_1$ ) sur l'intensité d'émission à 385 nm ( $I_3$ ) du Pyrène dans un film de PKHJ® (150  $\mu\text{m}$ ) en fonction du temps d'irradiation.

Les résultats de la Figure V.20 montrent une diminution de la valeur de « l'échelle Py » du Pyrène au cours de la photooxydation des films de PKHJ®. Cette observation est différente des résultats obtenus dans le cas de l'EPDM. Mais la diminution relative de Py reste toutefois faible (diminution de 7 % après 60 heures d'irradiation) et donc peu significative. Nous avons réalisé une superposition entre les valeurs de l'échelle Py et l'accumulation des carbonyles dans les films de la PKHJ® au cours de la photooxydation (Figure V.21).

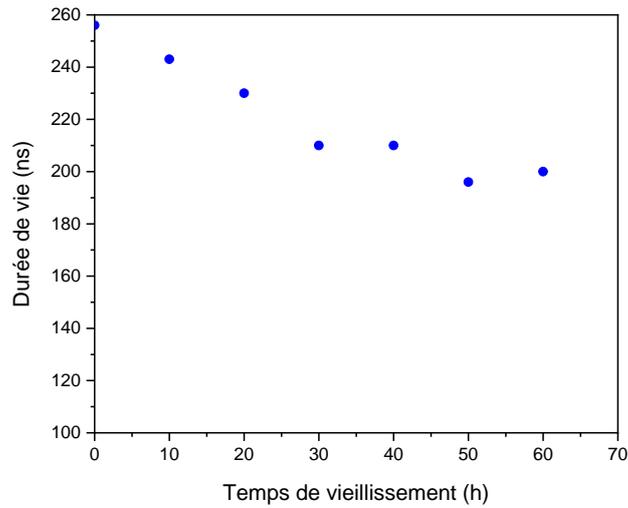


**Figure V.21** : Superposition de la valeur de l'échelle Py et de l'absorbance des carbonyles (1735 cm<sup>-1</sup>) dans un film de PKHJ® (130 µm) au cours de la photooxydation.

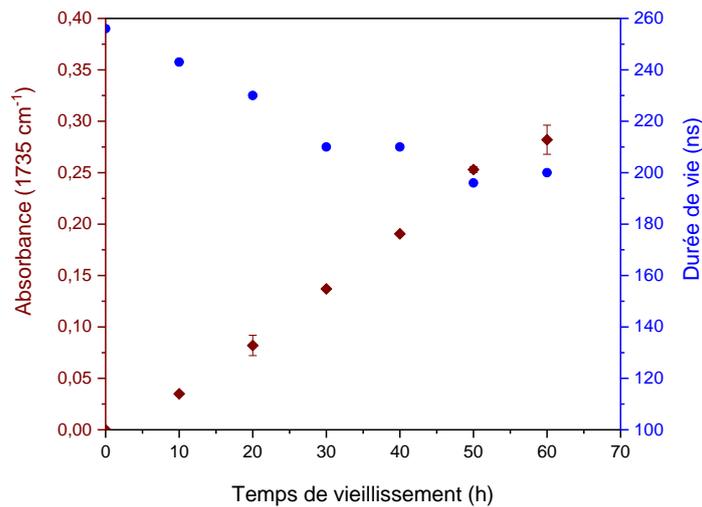
Cette diminution, faible, de la valeur de l'échelle Py pourrait être due à une différence entre le moment dipolaire de la PKHJ® avant vieillissement et le moment dipolaire des produits de dégradation polaire au cours du vieillissement. Mais la caractérisation des moments dipolaires reste à vérifier. La valeur de l'échelle Py dans les films de PKHJ® non irradiés est du même ordre de grandeur que dans le cas du méthanol (soit 1,30) (cf. Tableau I.2 du chapitre I).

### **B) Durée de vie d'émission de fluorescence du Pyrène dans les films de PKHJ® photooxydés**

Comme dans les films d'EPDM, la durée de vie d'émission de fluorescence du Pyrène dans les films de PKHJ® photooxydés a été mesurée (Figure V.22a) : on observe également une diminution de cette dernière avec le temps d'irradiation de la PKHJ®.



(a)



(b)

**Figure V.22 :** a) Durée de vie d'émission de fluorescence du Pyrène dans les films de PKHJ® (130  $\mu\text{m}$ ) au cours de la photooxydation, b) Superposition de l'accumulation des produits d'oxydation carbonylés ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) et de la durée de vie d'émission de fluorescence du Pyrène dans les films de PKHJ® (130  $\mu\text{m}$ ) photooxydés ( $\lambda_{\text{excitation}} : 355\text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{émission}} : 400\text{ nm}$ ).

L'accumulation des carbonyles au cours du vieillissement de la PKHJ® s'accompagne d'une diminution de la durée de vie d'émission de fluorescence du monomère Pyrène (Figure V.22b). Pour une absorbance des carbonyles de 0,082 correspondant à 20 heures d'irradiation, on observe une diminution de la durée d'émission de fluorescence de 26 ns (soit 256 ns avant irradiation et 230 ns après 20 heures d'irradiation). Les commentaires sont semblables à ceux effectués pour l'EPDM.

## Conclusion

Ce chapitre était consacré à l'utilisation du Pyrène comme sonde fluorescente pour caractériser la photooxydation de l'EPDM et la PKHJ®.

Nous avons dans un premier temps réalisé des essais dans plusieurs solvants de polarité différente. Les observations faites sont en accord avec ce que présente la littérature sur la polarité des solvants : l'échelle Py et la durée de vie d'émission de fluorescence du Pyrène varient avec la polarité du solvant.

Les essais de photooxydation des polymères (PKHJ® et de l'EPDM) montrent également la variation des propriétés de fluorescence du Pyrène avec l'accumulation des produits de photooxydation polaires au cours de l'irradiation, ce qui confirme, pour ce polymère apolaire (EPDM), l'augmentation de polarité résultant de la photooxydation.

En revanche, lorsque le polymère est initialement polaire, on n'observe que des faibles variations de l'échelle Py. Ceci peut être expliqué par un faible changement de polarité dans la PKHJ®, voire aucun changement. Ce résultat peut être rapproché des résultats rapportés au chapitre IV, qui montraient une absence de l'effet bathochrome du Prodan® caractéristique de la variation de polarité de la PKHJ®.

La caractérisation du moment dipolaire des polymères polaires au cours de la photooxydation reste encore à explorer.

### Références bibliographiques

- [1] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH Weinheim. (2002).
- [2] F.M. Winnik, *Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and in other organized media*, *Chem. Rev.* 93 (1993) 587–614.
- [3] A. Torikai, K. Suzuki, K. Fueki, *Photodegradation of polypropylene and polypropylene containing pyrene*, *Polym. Photochem.* 3 (1983) 379–390.
- [4] P. Hrdlovič, Š. Chmela, *Spectral characteristics of multifunctional probes based on pyrene in solution and in polymer matrices*, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 105 (1997) 83–88.
- [5] D.C. Dong, M.A. Winnik, *The Py scale of solvent polarities*, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 2560–2565.
- [6] D.S. Karpovich, G.J. Blanchard, *Relating the polarity-dependent fluorescence response of pyrene to vibronic coupling. Achieving a fundamental understanding of the py polarity scale*, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3951–3958.
- [7] L.D.C. Baldi, E.T. Iamazaki, T.D.Z. Atvars, *Evaluation of the polarity of polyamide surfaces using the fluorescence emission of pyrene*, *Dyes Pigments.* 76 (2008) 669–676.
- [8] D.R. Lide, *CRC Handbook of chemistry and physics*, 89th ed., CRC Press, 2008.
- [9] M. Yitzhak, *The Properties of Solvents*, Wiley.Com. (1999).
- [10] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data*, CRC Press, 1995.
- [11] D.S. Karpovich, G.J. Blanchard, *Relating the polarity-dependent fluorescence response of pyrene to vibronic coupling. Achieving a fundamental understanding of the py polarity scale*, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3951–3958.
- [12] Ş. Uğur, Ö. Pekcan, *Pyrene lifetimes for monitoring polymer dissolution: a fast transient fluorescence study*, *Polymer.* 41 (2000) 1571–1575.
- [13] † E. A. Prado, † S. B. Yamaki, \* T. D. Z. Atvars, \* O. E. Zimmerman, R.G. Weiss‡, *Static and Dynamic Fluorescence of Pyrene as Probes of Site Polarity and Morphology in Ethylene-co-(Vinyl Acetate) (Eva) Films*, (2000).



## **Chapitre VI**

# **Utilisation du naphthalène comme sonde d'architecture macromoléculaire**



## Introduction

Le développement des polymères réticulés est à mettre en relation avec une demande d'amélioration considérable des propriétés des matériaux, notamment des propriétés mécaniques, chimiques et des propriétés barrières [1]. La caractérisation de la densité de réticulation reste toujours un défi. Dans les polymères réticulés, cette grandeur est généralement mesurée par différentes techniques dont le taux de gonflement par analyse gravimétrique, la DMA (analyse mécanique dynamique), la PAS (Positron Annihilation Spectroscopy), ou de la spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) [2–7]. La méthode calorimétrique également appelée thermoporosimétrie, est aussi utilisée [8]. Elle permet de réaliser une analyse structurale des polymères et a été adaptée pour mesurer la taille des mailles dans des polymères réticulés [9–11]. Cependant, pour effectuer de telles mesures, le solvant doit pénétrer puis gonfler les mailles présentes dans le matériau. La difficulté de cette technique est liée au degré de gonflement que l'on peut atteindre avec un faible taux de diffusion du solvant [12]. Il a pour conséquence un faible taux de solvant confiné ce qui limite la sensibilité de la technique. La thermoporosimétrie est par conséquent appropriée aux polymères fortement réticulés, caractérisés par de grandes valeurs de gonflement. En général, cette technique est utilisée pour caractériser le phénomène de densification des réseaux, puisque pour confiner un solvant il faut la présence d'un réseau dans la matrice polymère [8]. La mesure de la fraction de gel est également utilisée pour évaluer la réticulation. Cette méthode présente aussi de nombreux inconvénients liés à l'utilisation même d'un solvant (interaction des solvants, extraction et polarité) [13,14].

Le but de ce chapitre est de mettre au point un nouveau protocole de caractérisation de l'architecture macromoléculaire au cours du vieillissement, pour cela nous nous sommes intéressés à la technique d'émission de fluorescence. De manière spécifique, il s'agira d'analyser l'évolution des propriétés d'émission de fluorescence d'excimère du naphthalène lors de la formation d'un réseau dans le polymère, modification résultant du vieillissement. Une comparaison sera ensuite établie avec la technique de thermoporosimétrie.

La première partie est consacrée aux essais de caractérisation par thermoporosimétrie de l'architecture macromoléculaire de deux polymères modèles réticulés au peroxyde de dicumyl : le polyéthylène réticulé (XLPE) et l'éthylène propylène diène monomère réticulé (XLEPDM). Il sera question de déterminer la distribution de taille de mailles dans les réseaux polymères considérés.

La deuxième partie est consacrée à la mise au point d'un protocole expérimental de caractérisation de réseaux polymères modèles (XLEPDM, XLPE) par émission de fluorescence d'excimère du naphthalène.

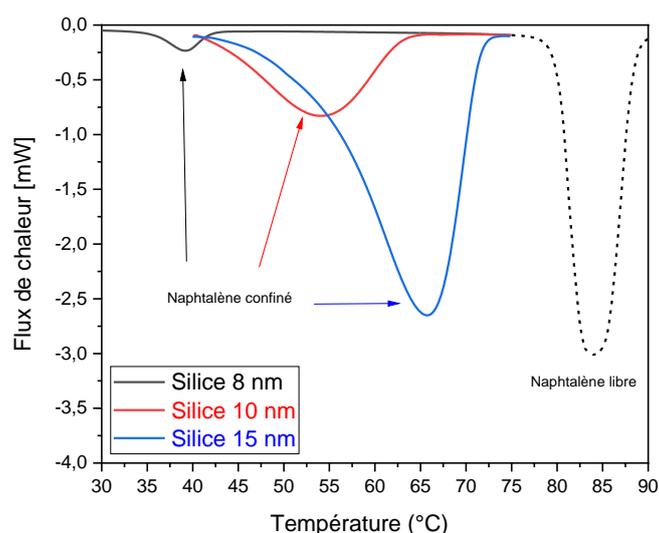
La troisième et dernière partie rapporte une étude comparative entre la technique d'émission de fluorescence et la thermoporosimétrie dans les films photooxydés d'EPDM.

## I. Caractérisation du réseau d'un polymère réticulé par thermoporosimétrie

Le naphthalène a été utilisé dans ce travail comme solvant pour les mesures de thermoporosimétrie. Son utilisation en thermoporosimétrie a déjà été rapporté par la littérature [8]. Ces travaux établissent une relation entre la distribution de taille de mailles dans un polymère réticulé et la température de cristallisation du naphthalène confiné dans ces dernières. L'idée est de déterminer les tailles de maille du réseau de polymères réticulés et donc la relation polymère/naphthalène (confinement ou non du naphthalène dans le polymère). L'objectif est aussi de déterminer le seuil de sensibilité de la technique de thermoporosimétrie utilisée pour la caractérisation des réseaux en terme de taux de réticulation.

### I.1. Calibration de la technique de thermoporosimétrie par la silice poreuse

La calibration a été réalisée sur gel de silice avec différentes tailles de pores. Un « mélange » gel de silice/naphthalène a été chauffé pendant 15 min à 95°C pour que le naphthalène diffuse dans le réseau poreux de silice (voire chapitre II techniques expérimentales). Dans cette étude, nous avons utilisé les températures de fusion du solvant. Les thermogrammes de trois échantillons de silice poreuse (8 nm, 10 nm et 15 nm) sont représentés par la Figure VI.1.



**Figure VI .1** : Thermogrammes des échantillons de silice poreuse imprégnée dans le naphthalène pur (pores : 8, 10, 15 nm).

La Figure VI.1 représente le thermogramme de fusion du naphthalène dans la silice poreuse. On observe deux pics de fusion du naphthalène. Un pic caractéristique du naphthalène confiné dans le réseau poreux (à plus basse température de fusion) et celui de la fusion du naphthalène libre (température de fusion entre 80 et 85°C). L'augmentation de la taille du réseau poreux de la silice est caractérisée par une variation de la température de fusion du naphthalène confiné (silice 8 nm  $T_f$  : 40°C, silice 10 nm  $T_f$  : 54 °C et silice 15 nm  $T_f$  : 65°C). On observe également une augmentation du flux de chaleur avec le rayon de pore de l'échantillon de gel de silice. L'échantillon de gel de silice de taille de pore 15 nm montre un pic de fusion avec une largeur à mi-hauteur plus grande : température de fusion du naphthalène confiné entre 45-70°C. Ce dernier est polydisperse (présence de pores de tailles différentes dans l'échantillon).

Selon Brun [10], la distribution des pores ou de la taille de mailles peut être calculée par l'équation VI.1 :

$$\frac{dV_p}{dR_p} = f(R_p) \text{ Équation (VI.1) [10]}$$

Avec  $R_p$  le rayon de pore,  $dV_p$  le volume élémentaire du solvant confiné qui subit la fusion.

L'expression analytique correspondante est donnée par l'équation VI.2.

$$\frac{dV_p}{dR_p} = K \frac{c Y(T) \Delta T^2}{(R_p W_a)} \text{ Équation (VI.2) [15]}$$

$W_a$  représente l'énergie apparente de fusion du solvant confiné,  $\Delta T$  la différence de température entre le pic de fusion du naphthalène confiné et celui du naphthalène libre.

La calibration a permis de trouver les modèles suivants :

$$W_a = W_0 \exp\left(\frac{-\Delta T}{c}\right) + A \text{ Équation (VI.3)}$$

$$R_p = t \exp\left(\frac{-\Delta T}{f}\right) + B \text{ Équation (VI.4)}$$

Avec  $B$  le rayon seuil de sensibilité de cette technique.

Les différentes constantes sont résumées dans le Tableau VI.1.

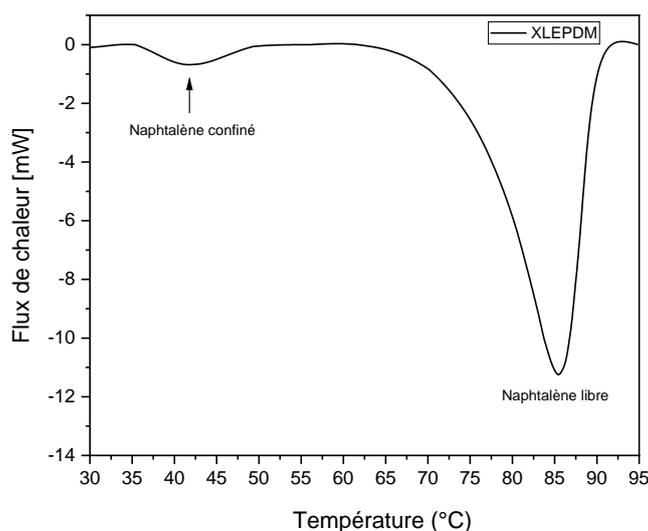
**Tableau VI.1** : Paramètres des modèles mathématiques de la variation de  $R_p$  en fonction de la température de fusion du naphthalène.

| Constante  | $W_0$ ( $J.cm^{-3}$ ) | $c$ ( $^{\circ}C$ ) | $A$ ( $(J.cm^{-3})$ ) | $t$ (nm) | $f$ ( $^{\circ}C$ ) | $B$ (nm) |
|------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|----------|---------------------|----------|
| Naphtalène | 3643                  | -4,3                | 9,7                   | 32,1     | -10,8               | 7,5      |

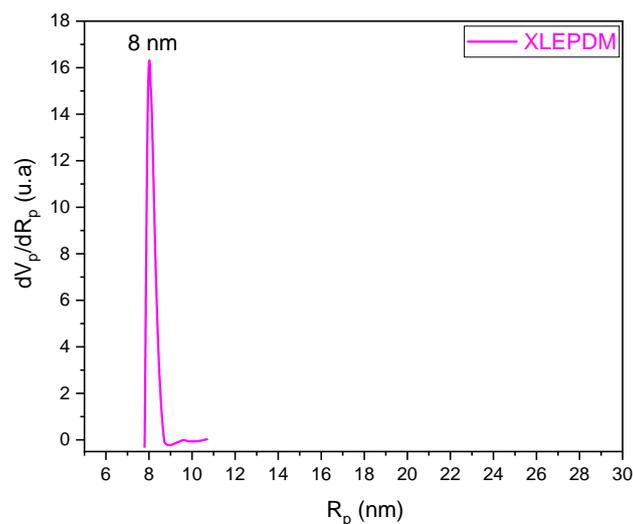
Le Tableau VI.1 montre un seuil de sensibilité de la technique à partir d'un rayon de pore de 7,5 nm. Mais aussi l'énergie apparente de fusion du solvant confiné doit au moins être de 9,7  $J.cm^{-3}$ .

## I.2. Caractérisation du réseau de XLEPDM par thermoporosimétrie

Les échantillons de XLEPDM étudiés ont une fraction de gel de 98% (épaisseur des films 920  $\mu m$ ). Le thermogramme a été enregistré dans les mêmes conditions expérimentales que celles du paragraphe I.1 (voire chapitre II techniques expérimentales) (Figure VI.2).

**Figure VI.2** : Thermogramme de XLEPDM gonflé dans le naphthalène pur (15 heures à 95 $^{\circ}C$ ).

La Figure VI.2 représente le thermogramme d'un échantillon de XLEPDM gonflé dans le naphthalène pur. On observe deux pics caractéristiques, un du naphthalène confiné et un du naphthalène libre, comme dans la silice poreuse (Figure VI.1). Le pic de fusion du naphthalène confiné dans la matrice de XLEPDM apparaît aux alentours de 40  $^{\circ}C$ . Le confinement du naphthalène dans l'EPDM témoigne de la présence d'un réseau réticulé dans le polymère ce qui confirme que l'EPDM est bien réticulé. Le calcul de la distribution de tailles de mailles dans le XLEPDM a été réalisé à partir des modèles d'équations obtenus lors de la calibration (équations 3 et 4) (Figure VI.3).

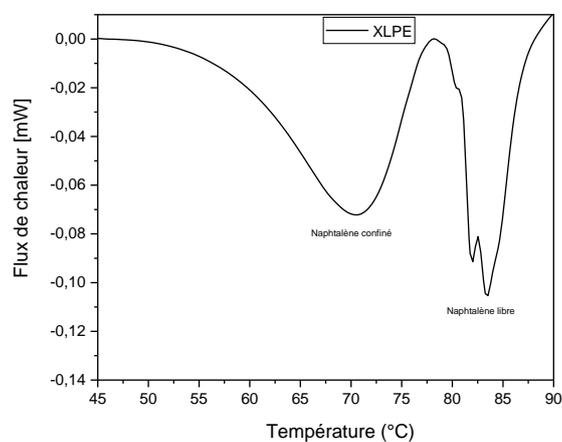


**Figure VI.3 :** Distribution de taille de mailles dans le XLEPDM.

La Figure VI.3 montre que la distribution de tailles de mailles dans le réseau réticulé de XLEPDM donne un rayon moyen centré à 8 nm (Figure VI.3). Ce résultat montre la présence d'un réseau très dense dans le XLEPDM. Il faut aussi remarquer que nous sommes à la limite de la caractérisation par thermoporosimétrie qui est de 7,5 nm (voir rayon seuil paragraphe I.1).

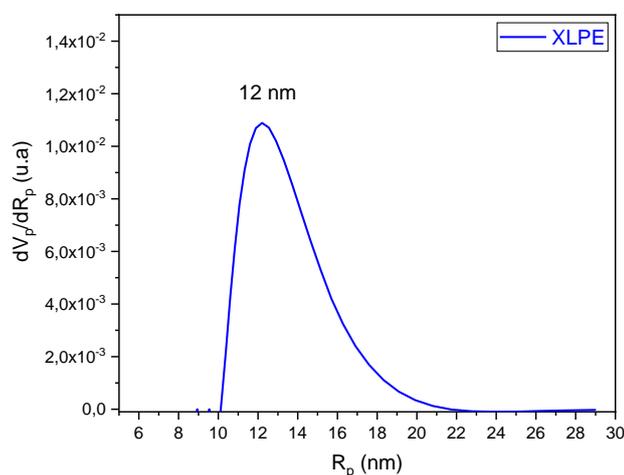
### I.3. Caractérisation du réseau de XLPE par thermoporosimétrie

Un deuxième essai a été réalisé sur le XLPE (560  $\mu$ m). Les échantillons utilisés ont une fraction de gel de 89%. La Figure VI.4 montre le thermogramme de XLPE gonflé dans le naphthalène pur (15 minutes à 95°C) (mêmes conditions expérimentales que celles du paragraphe I.1).



**Figure VI.4 :** Thermogramme de XLPE gonflé dans le naphthalène pur (15 minutes à 95°C).

Le pic de fusion du naphthalène confiné dans le XLPE est observé aux environs de 70°C (Figure VI.4) et le pic de fusion du naphthalène libre apparaît à une température proche de 85°C. La Figure VI.4 montre que le flux de chaleur relatif au naphthalène confiné est plus important dans le XLPE que XLEPDM. Ce résultat pourrait être expliqué par un gonflement plus important des films de XLPE que ceux de XLEPDM. La variation du volume poreux pourrait donc être plus grande dans le XLPE que le XLEPDM. Cela ne semble pas illogique car le PE est un polymère semi-cristallin et lors de la réticulation, on ne réticule que la partie amorphe (l'analyse par DSC du XLPE après réticulation montre encore la présence d'une cristallinité résiduelle) [16]. Par conséquent, par thermoporosimétrie, nous caractérisons les parties amorphes très réticulées et la semi-cristalline non réticulée. Un calcul de la distribution de rayon de mailles dans le XLPE a été réalisé (Figure VI.5).



**Figure VI.5** : Distribution de taille de mailles dans le XLPE.

La Figure VI.5 présente une distribution de taille de mailles centrée à 12 nm dans le réseau réticulé de XLPE.

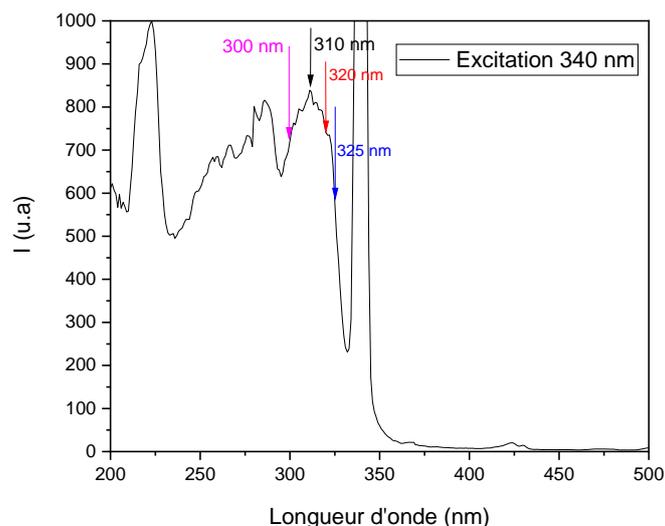
Les différents calculs montrent que le XLEPDM est caractérisé par une distribution fine et homogène de taille de mailles (cf. Fig. VI.3). En revanche, la matrice XLPE montre une large distribution de taille de mailles (Figure VI.5). Ceci peut être expliqué par une hétérogénéité de la réticulation dans le XLPE. Bien que le XLEPDM et le XLPE présentent une différence de seulement 9% de fraction de gel (XLEPDM : 98% et XLPE : 89%), les résultats de la thermoporosimétrie montrent que la taille des mailles dans le polymère XLPE est 50% plus large que celle de XLEPDM. Par conséquent, les mesures de fraction de gel ne permettent pas d'avoir une idée précise sur le réseau complet d'un polymère.

L'application de la technique de thermoporosimétrie a permis de montrer l'existence d'un réseau dans les polymères réticulés de XLPE et XLEPDM utilisés comme modèles dans ce travail. Elle se traduit par le confinement du naphthalène utilisé comme solvant dans les mailles du polymère réticulé.

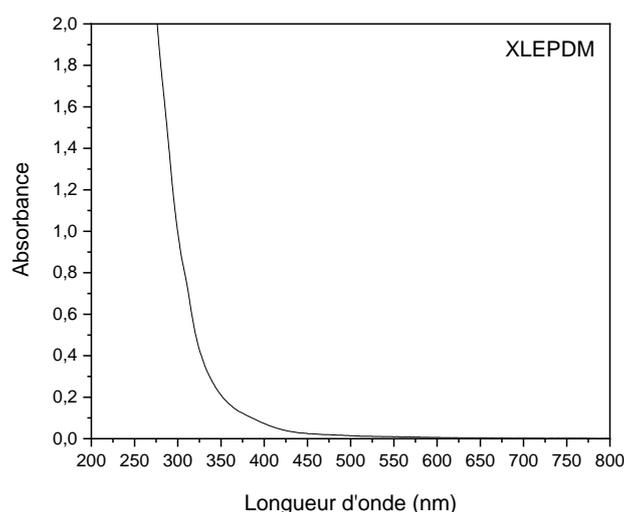
## **II. Caractérisation de l'architecture macromoléculaire par émission d'excimère du naphthalène**

L'objectif de cette partie était de mettre au point un protocole pour caractériser la formation d'un réseau dans un polymère au cours de la réticulation (par photooxydation). Le XLPE et le XLEPDM étudiés au paragraphe I ont été utilisés comme modèles de polymères réticulés. La littérature rapporte que l'excimère du naphthalène a une configuration « sandwich » avec une distance intermoléculaire comprise entre 0,325 et 0,34 nm [17]. La molécule de naphthalène a un diamètre moyen d'environ 0,85 nm, donc il y a suffisamment de place pour que deux unités de naphthalène puissent se trouver confinées dans les volumes de mailles décrits précédemment [18]. Itagaki a caractérisé le volume libre dans le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) par émission de fluorescence d'excimère [19]. Il explique que le confinement d'une sonde fluorescente dans un volume libre ne peut être possible que lorsque la sonde fluorescente est plus petite que le volume libre. Un réseau réticulé, défini par une distribution de taille de mailles, pourrait être caractérisé par la formation d'excimère d'une sonde telle que le naphthalène. Par contre, une absence d'émission d'excimère pourrait s'expliquer par une absence de réseau dans le polymère.

Pour travailler dans les conditions optimales d'émission de fluorescence, nous avons procédé à la détermination de la longueur d'onde d'excitation du naphthalène dans les polymères réticulés. Un essai d'introduction du naphthalène dans un film XLEPDM par trempage de ce dernier dans une solution du naphthalène/éthanol à faible concentration  $10^{-5}$  M a été réalisé. Le spectre d'excitation du naphthalène enregistré à la longueur d'onde d'émission de 410 nm ou à 340 nm est représenté par la Figure VI.6. L'absorption UV d'un film de XLEPM avant imprégnation a également été enregistrée (Figure VI.7).



**Figure VI.6 :** Spectre d'excitation du naphthalène dans le film de XLEPDM/naphthalène (émission 340 nm ou 410 nm).



**Figure VI.7 :** Spectre d'absorption UV d'un film de XLEPDM (920µm).

La Figure VI.6 représente les différentes bandes d'excitation du naphthalène (300 nm, 310 nm, 315 nm, 320 nm, 325 nm, etc...). La bande de longueur d'onde 340 nm représente la Rayleigh (Figure VI.7). D'après la Figure VI.7 le film XLEPDM est très absorbant pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm et diffuse entre 350 nm et 430 nm. Différents tests ont été réalisés pour des excitations à 300 nm, 310 nm, 315 nm, 320 nm et 325 nm. Seule l'excitation à 300 nm permet d'observer une émission de fluorescence notable du naphthalène dans le XLEPDM. La longueur d'onde d'excitation à 300 nm a donc été retenue pour nos analyses.

## **II.1. Caractérisation du réseau de XLEPDM par imprégnation dans différents solvants**

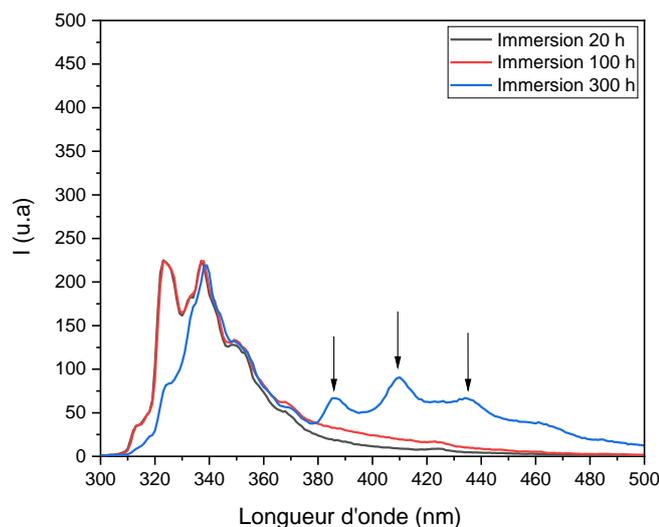
Le spectre d'émission de fluorescence du naphthalène a déjà été caractérisé en solution par Aladekomo *et al.* [20] en fonction de sa concentration. Le naphthalène présente principalement une émission de fluorescence avec une structure fine qu'on attribue au monomère ( $\lambda < 357$  nm) et une bande d'émission large non structurée qui caractérise l'excimère de naphthalène ( $\lambda > 357$  nm) [20]. La bande large d'émission d'excimère de naphthalène se forme à des concentrations relativement élevées en solution ( $10^{-1}$  M, 1 M, 2 M) (voir chapitre 1) [20,21].

Afin de caractériser la formation de l'excimère de naphthalène dans nos polymères modèles précédents, nous avons procédé à une imprégnation des films par voie solution. Cette méthode d'imprégnation de sonde dans le polymère a été développée dans le chapitre IV. Dans le même ordre d'idée, nous avons premièrement utilisé un alcool comme solvant d'imprégnation. Les alcools, comme dans le chapitre IV, doivent être des solvants du naphthalène mais par contre ne pas solubiliser les polymères étudiés.

### **II.1.1. Imprégnation de films XLEPDM dans des solutions de naphthalène/éthanol**

La solubilité du naphthalène a été évaluée dans le méthanol et l'éthanol. L'éthanol a été retenu car il offre une meilleure solubilité du naphthalène. Nous avons étudié cinq concentrations de naphthalène dans l'éthanol :  $5 \cdot 10^{-3}$  M,  $5 \cdot 10^{-2}$  M,  $10^{-1}$  M,  $4 \cdot 10^{-1}$  M et une solution saturée de concentration supérieure à 1 M.

Les films d'une épaisseur de 920  $\mu\text{m}$  de XLEPDM ont été trempés pendant des durées différentes d'immersion dans les solutions précédentes. Les bandes d'émission de fluorescence du naphthalène obtenues sont présentées par la Figure VI.8.

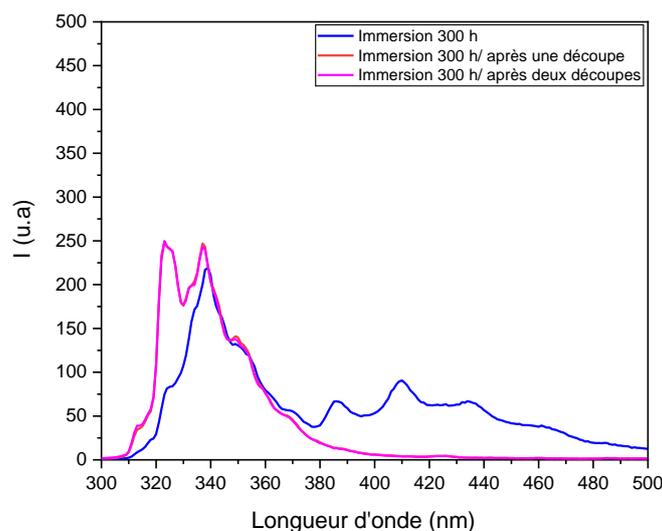


**Figure VI.8** : Spectres d'émission de fluorescence du naphthalène dans un film de XLEPDM (920  $\mu\text{m}$ ) imprégné dans la solution de naphthalène/éthanol à 1 M (saturée) en fonction du temps d'immersion.

Les spectres d'émission de fluorescence du naphthalène dans les films de XLEPDM imprégnés dans la solution de naphthalène/éthanol à la concentration supérieure à 1 mol/L (saturée) montrent une émission structurée ( $\lambda > 380$  nm) après 300 heures d'immersion (Figure VI.8). Cette observation est différente de celle faite par Aladekomo *et al* (paragraphe III.1) [20]. L'émission structurée aux grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 380$  nm) est attribuée au naphthalène à l'état cristallin [22]. Ce résultat sera plus détaillé dans le paragraphe II.3. A des temps d'imprégnation inférieurs à 300 heures, on observe uniquement l'émission de fluorescence attribuée au monomère du naphthalène.

Afin de vérifier si la formation de l'émission d'excimère de naphthalène pourrait être observée dans le réseau polymère, nous avons procédé à une caractérisation de l'émission de fluorescence du naphthalène dans le « cœur » du film imprégné pendant 300 heures dans la solution saturée.

Entre 5 et 10 % de l'épaisseur totale du film de XLEPDM/naphthalène ont été éliminés par découpe des deux faces du film à chaque essai. Les spectres d'émission de fluorescence du naphthalène enregistrés avant et après découpes successives sont représentés sur la Figure VI.9.



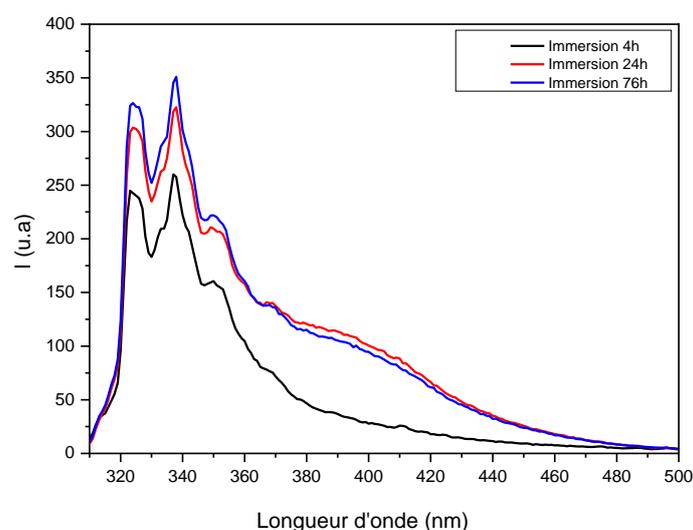
**Figure VI.9** : Spectres d'émission de fluorescence du naphthalène dans un film de XLEPDM (920  $\mu\text{m}$ ) imprégné dans la solution du naphthalène/éthanol 1 M saturée (temps d'immersion : 300 heures) avant et après deux séries de découpe du film imprégné.

La Figure VI.9 montre une disparition de la structure fine après découpe de surfaces des films imprégnés. La formation d'une structure fine à ( $\lambda > 380 \text{ nm}$ ) est donc liée à un dépôt de naphthalène à l'état cristallin sur la surface du polymère. Ce résultat montre également qu'une imprégnation dans l'éthanol ne facilite pas la « pénétration » de la sonde dans le polymère. L'absence de formation de l'émission d'excimère du naphthalène dans le « cœur » du polymère peut être expliquée par une très faible diffusion dans le film. Nous rappelons par ailleurs que cet essai a été réalisé dans une solution très concentrée et saturée, de plus les films ont été imprégnés pendant 300 heures (ce qui représente plus de 12 jours d'immersion).

Nous nous sommes proposés de faire les mêmes essais, mais dans les conditions de gonflement des films polymères réticulés par imprégnation dans un solvant dit de gonflement (bon solvant du polymère à l'état non réticulé). Le cyclohexane et le p-xylène ont été testés. Cependant, il a été démontré que le naphthalène avait une meilleure solubilité dans le p-xylène. Par conséquent, nous avons choisi le p-xylène comme solvant pour cette étude.

### II.1.2. Imprégnation de films XLEPDM dans une solution de naphthalène/p-xylène

Comme dans le cas précédent de l'éthanol, une solution très concentrée de naphthalène dans le p-xylène a été étudiée (concentration 2 M). Les films d'une épaisseur de 920  $\mu\text{m}$  de XLEPDM ont été trempés pendant différentes durées dans la solution considérée. Les spectres d'émission de fluorescence du naphthalène obtenus à différents temps d'immersion sont présentés sur la Figure VI.10.

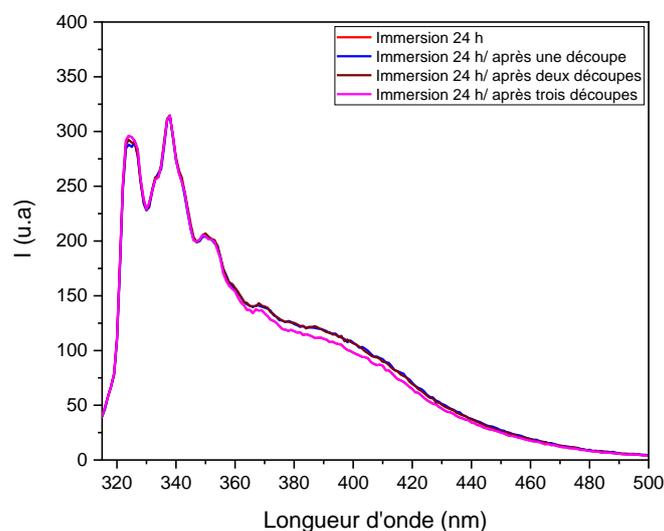


**Figure VI.10** : Spectres d'émission de fluorescence du naphthalène dans le film de XLEPDM gonflé dans le naphthalène/p-xylène de concentration 2 M en fonction du temps d'immersion (4, 24 et 76 heures).

La Figure VI.10 présente les spectres d'émission du naphthalène dans le XLEPDM pour trois temps d'immersion dans le naphthalène/p-xylène de concentration 2 M. Une imprégnation d'une durée de 4 heures permet d'observer uniquement l'émission de fluorescence de monomère du naphthalène. Cependant, après 24 heures de trempage, deux populations d'émission de fluorescence liées au monomère et à l'excimère du naphthalène sont observées [20]. Le film de XLEPDM imprégné pendant 76 heures montre également l'émission du monomère et de l'excimère du naphthalène (Figure VI.10).

Nous avons réalisé les tests de caractérisation de l'émission du naphthalène dans le « cœur » de XLEPDM par découpe des surfaces de films de XLEPDM comme précédemment. Entre 5 et 10% de l'épaisseur totale du film de XLEPDM/naphthalène ont été enlevées par découpe des deux faces du film à chaque essai. Les spectres d'émission de fluorescence du naphthalène

enregistrés avant et après découpe d'un film gonflé pendant 24 heures dans la solution de naphthalène/p-xylène de concentration 2 M sont représentés sur la Figure VI.11.



**Figure VI.11** : Spectre d'émission de fluorescence du naphthalène dans le film de XLEPDM imprégné pendant 24 heures et après 3 découpes successives (normalisés à 338 nm).

La Figure VI.11 montre que les tests de découpe des surfaces de film XLEPDM ne provoquent pas la disparition de la bande d'émission d'excimère du naphthalène. Ces essais par conséquent, montrent un confinement du naphthalène dans le réseau de mailles et dans le « cœur » du polymère. Nous pouvons en déduire que l'utilisation d'un solvant de gonflement du polymère réticulé est donc nécessaire pour une bonne diffusion du naphthalène dans le réseau du polymère.

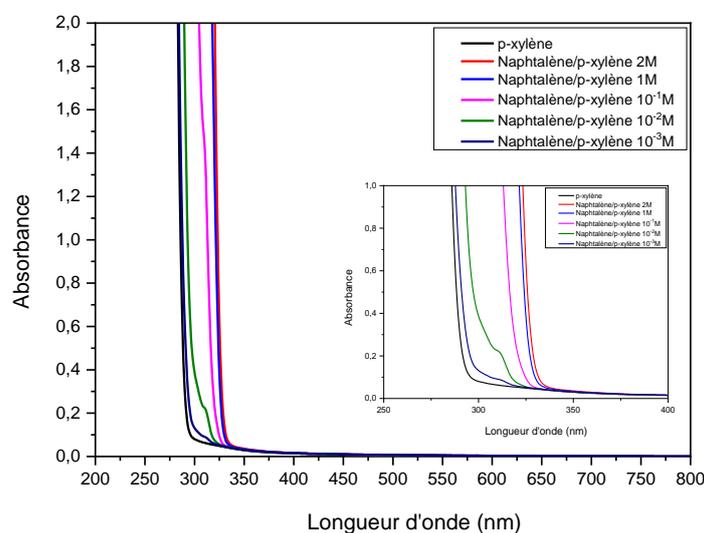
### II.1.3. Caractérisation de l'émission de fluorescence du naphthalène dans le p-xylène : seuil de formation d'excimère

L'utilisation du p-xylène comme solvant de gonflement de XLEPDM a permis dans le paragraphe II.1.2 de caractériser la formation d'excimère de naphthalène dans le réseau du polymère. Pour mettre en place un protocole de caractérisation du réseau, nous avons déterminé le seuil de formation de l'émission d'excimère de naphthalène dans le p-xylène.

Dans la littérature, les excimères de naphthalène ont été caractérisés dans le n-heptane et le cyclohexane [20,23]. Leur formation en général se définit principalement comme une conséquence de l'augmentation de la concentration en naphthalène dans les solvants considérés. Nous avons reproduit ces expériences en étudiant cinq concentrations différentes en naphthalène dans le p-xylène :  $10^{-3}$  M,  $10^{-2}$  M,  $10^{-1}$  M, 1 M et 2 M.

### A) Absorption UV du naphthalène dans le p-xylène

La Figure VI.12 présente les spectres d'absorption UV du naphthalène en fonction de sa concentration dans le p-xylène.

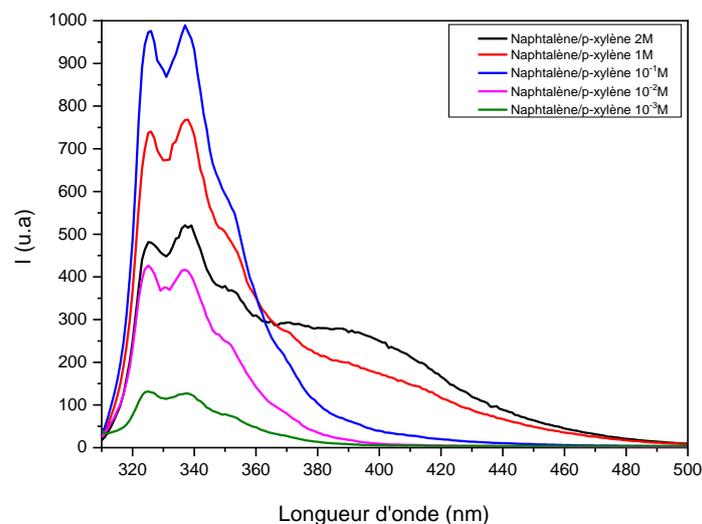


**Figure VI.12 :** Spectres d'absorption UV du naphthalène dans le p-xylène en fonction de sa concentration dans le p-xylène ( $10^{-3}$  M,  $10^{-2}$  M et  $10^{-1}$  M, 1 M et 2 M) (cellule 1mm).

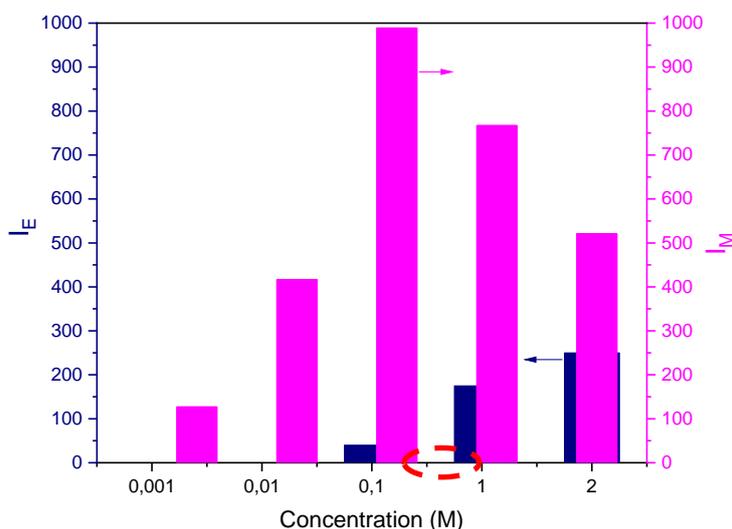
Le p-xylène absorbe à la longueur d'onde maximale approximative de 295 nm (Figure VI.12). La longueur d'onde limite d'absorption du naphthalène évolue de 315 nm à la concentration de  $10^{-3}$  M à 335 nm pour 2 M. En présence du naphthalène, l'absorbance augmente en fonction de la concentration de ce dernier.

### B) Emission de fluorescence du naphthalène dans le p-xylène

Les analyses d'émission de fluorescence du naphthalène en solution ont été réalisées dans une cellule de 1 mm et à la longueur d'onde d'excitation de 300 nm. Cette longueur d'onde a été choisie pour garder une homogénéité avec les analyses des films de polymères imprégnés (paragraphe II). Elle est située au-delà du domaine d'absorption du p-xylène (approximativement 295 nm). Ceci permet d'éviter une compétition pour l'absorption des photons d'excitation entre le p-xylène et la sonde fluorescente naphthalène. L'émission de fluorescence du naphthalène dans le p-xylène à différentes concentrations est présentée Figure VI.13.



(a)



(b)

**Figure VI.13 :** a) Spectres d'émission de fluorescence du naphthalène dans le p-xylène en fonction de sa concentration, b)  $I_E$  et  $I_M$  en fonction de la concentration en naphthalène dans le p-xylène ( $10^{-3}$  M,  $10^{-2}$  M et  $10^{-1}$  M, 1 M et 2 M).

Pour une concentration du naphthalène dans le p-xylène de  $10^{-3}$  M à  $10^{-1}$  M, l'émission de fluorescence du naphthalène est caractérisée par une émission structurée attribuée au monomère (320 nm et 350 nm) (Figure VI.13). Dans les solutions de concentration supérieure à  $10^{-1}$  M, on observe l'apparition d'une bande d'émission large non structurée centrée à 400 nm. Cette dernière est attribuée à l'émission de l'excimère du naphthalène [20]. La Figure VI.13b montre qu'à partir d'un seuil de formation d'excimère de naphthalène, l'intensité

d'émission de monomère diminue ( $I_{\text{Monomère à } 1\text{M}} < I_{\text{Monomère à } 10^{-1}\text{M}}$ ). Cette observation est en accord avec la littérature. La formation des dimères à l'état excité (excimères) se produit par contact entre une molécule excitée ( $M^*$ ) et une molécule à l'état fondamental ( $M$ ) (voir paragraphe II.2 chapitre I) [20,24]. Nous avons donc défini un ratio noté  $I_E/I_M$  pour suivre la formation de l'excimère de naphthalène en fonction de sa concentration dans le p-xylène.  $I_E$  représente l'intensité d'émission d'excimère ( $\lambda : 400 \text{ nm}$ ) et  $I_M$  l'intensité d'émission de monomère du naphthalène ( $\lambda : 338 \text{ nm}$ ).

**Tableau VI.2 :** Ratio  $I_E/I_M$  en fonction de la concentration du naphthalène dans le p-xylène.

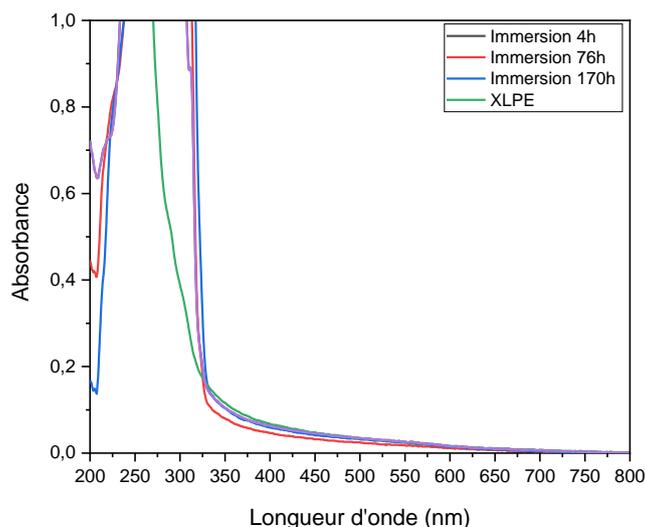
| Concentration | $10^{-3} \text{ M}$ | $10^{-2} \text{ M}$ | $10^{-1} \text{ M}$ | 1 M        | 2 M |
|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------|-----|
| $I_E/I_M$     | 0                   | 0                   | 0,04                | <b>0,2</b> | 0,5 |

Le Tableau VI.2 montre que le ratio  $I_E/I_M$  correspondant à la référence de concentration de naphthalène à partir de laquelle on observe une diminution de l'intensité de monomère de naphthalène est de **0,2** (pour une solution du naphthalène/p-xylène de concentration 1 M). La valeur de référence du ratio  $I_E/I_M$  choisie pour caractériser la formation d'excimère sera de **0,2**.

Nous avons ensuite appliqué cette méthodologie à la caractérisation du réseau réticulé de poly (éthylène) (XLPE).

#### II.1.4. Caractérisation du réseau de XLPE par imprégnation dans une solution de naphthalène/p-xylène

Les imprégnations de films de XLPE (560  $\mu\text{m}$ ) ont été réalisées dans la solution de naphthalène/p-xylène de concentration 2 M (comme dans le paragraphe II.1.2) à trois températures différentes : température ambiante, 50°C et 60°C. Le XLPE, à la différence de XLEPDM, gonfle dans le p-xylène à chaud [26]. Les films ont été imprégnés jusqu'à 300 heures de temps d'immersion (4 heures, 50 heures, 76 heures, 170 heures, 260 heures et 300 heures). Une caractérisation de l'absorption UV des films de XLPE imprégnés dans les différentes solutions a été réalisée. Nous avons observé une évolution importante de l'absorption liée au naphthalène pendant les 4 premières heures d'immersion, quelle que soit la température de la solution d'imprégnation. Mais aussi, il devient impossible de faire une différence entre les spectres d'absorption après 4 heures d'imprégnation (saturation) (Figure VI.14).

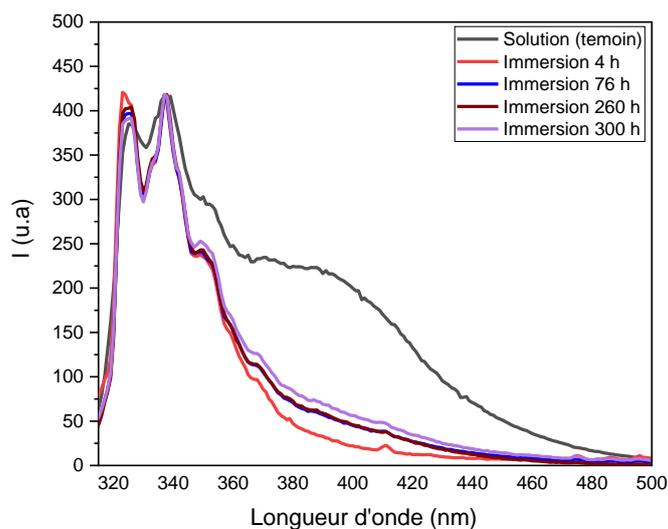


**Figure VI.14 :** Spectres d'absorption UV d'un film de XLPE imprégné dans la solution du naphthalène/p-xylène de concentration 2 M en fonction du temps d'imprégnation (4 heures, 76 heures et 170 heures).

La Figure VI.14 montre que l'absorption des films a une longueur d'onde limite à environ 340 nm. L'absorption du naphthalène dans les films de XLPE après 76 heures d'imprégnation ne présente pas une réelle différence avec celle obtenue après 170 heures. La « saturation » du spectre d'absorption du naphthalène dans les films après seulement 4 heures d'imprégnation ne permet pas de quantifier la quantité de naphthalène présent.

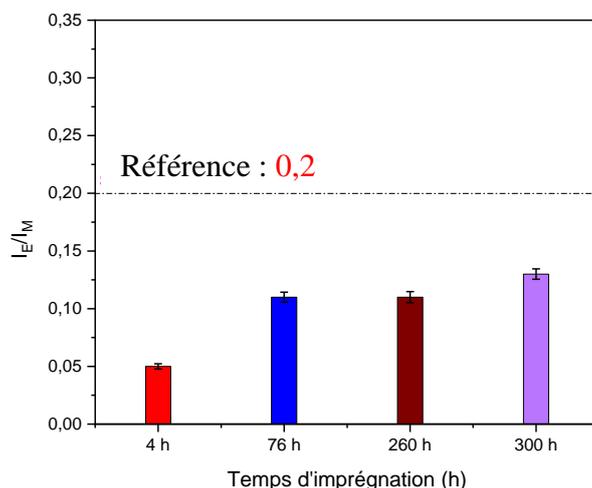
#### **A) Spectre d'émission de fluorescence du naphthalène dans le film de XLPE imprégné à température ambiante**

La Figure VI.15 présente une superposition des spectres d'émission de fluorescence du naphthalène dans le film de XLPE en fonction du temps de trempage, réalisé à la température ambiante (4 heures, 76 heures, 260 heures et 300 heures).



**Figure VI.15** : Spectres d'émission de fluorescence du naphthalène dans le film de XLPE imprégné à température ambiante et dans la solution de naphthalène/p-xylène à 2 M (normalisés à 338 nm) (temps d'immersion : 4, 76, 260 et 300 heures).

L'émission de fluorescence attribuée au monomère du naphthalène dans le film de XLPE imprégné est la seule bande observable après 300 heures d'imprégnation (plus de 12 jours d'imprégnation) (Figure VI.15). Nous avons déterminé le ratio  $I_E/I_M$  utilisé pour évaluer la formation d'excimère du naphthalène (voire paragraphe II.1.3) pour chaque temps d'immersion étudié (Figure VI.16).



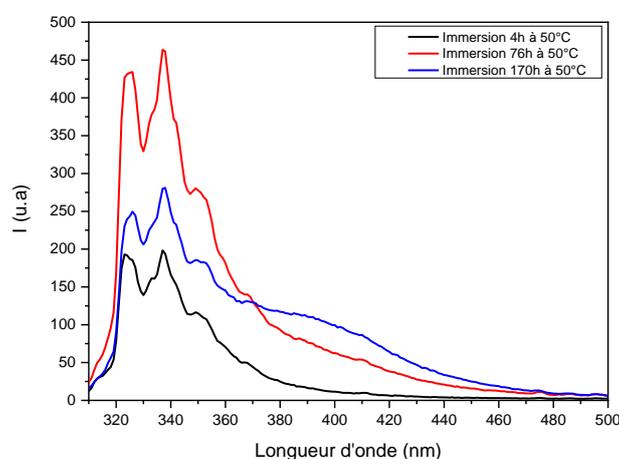
**Figure VI.16** : Histogramme traduisant l'évolution du ratio  $I_E/I_M$  en fonction du temps d'imprégnation de film de XLPE dans une solution du naphthalène/p-xylène de concentration 2 M.

La Figure VI.16 présente les histogrammes du ratio  $I_E/I_M$  de quatre temps d'immersion de films de XLPE et de la solution de naphthalène/p-xylène de concentration 1 M. Les résultats montrent une absence de formation d'excimère du naphthalène même après 300 heures

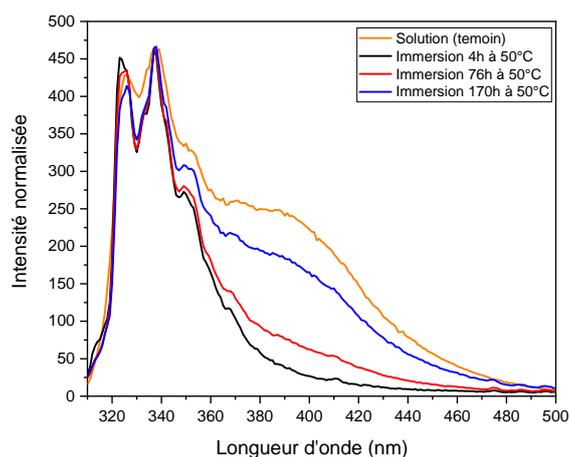
d'immersion des films dans la solution concentrée ( $I_E/I_M$  :  $0,1 <$  valeur de référence discutée dans le paragraphe II.1.3). Il est à noter que le ratio  $I_E/I_M$  après 300 heures d'immersion des films de XLPE présente la même valeur dans le « cœur » qu'à la surface de ce dernier.

### B) Spectre d'émission de fluorescence du naphthalène dans le film de XLPE imprégné à 50°C

Les spectres d'émission de fluorescence du naphthalène dans le film de XLPE imprégné dans la solution du naphthalène/p-xylène de concentration 2 M et à 50°C en fonction du temps d'immersion sont représentés sur la Figure VI.17.



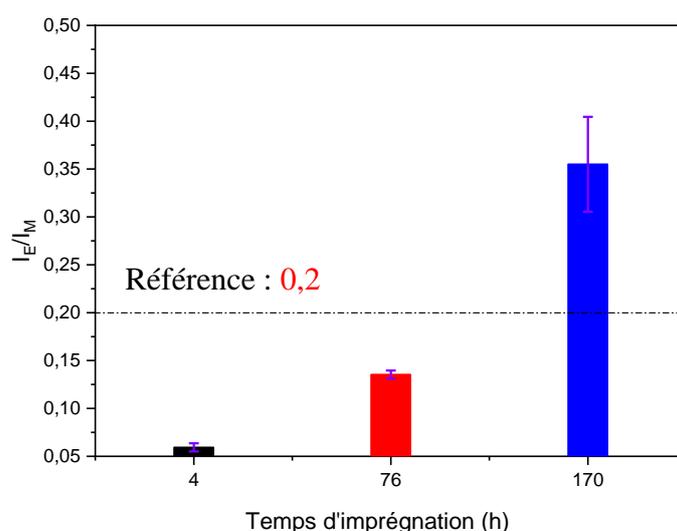
(a)



(b)

**Figure VI.17** : a) Spectres d'émission de fluorescence du naphthalène dans le film de XLPE en fonction du temps d'immersion dans la solution de naphthalène/p-xylène 2 M à 50°C (4, 76 et 170 heures de trempage) (non normalisés), b) Spectres normalisés à 338 nm.

La Figure VI.17a montre une augmentation de l'intensité d'émission de monomère du naphthalène entre 4 heures et 76 heures d'immersion. On observe ensuite une diminution de cette intensité après 170 heures d'immersion dans les conditions de chauffage à 50°C. Cette diminution de l'intensité d'émission de monomère du naphthalène a déjà été discutée au paragraphe II.1.3 Elle est liée à la formation de la bande d'émission d'excimère du naphthalène. Nous avons calculé le ratio  $I_E/I_M$  à chaque temps d'immersion de film XLPE dans la solution naphthalène/p-xylène de concentration 2 M et à 50°C (Figure VI.18).

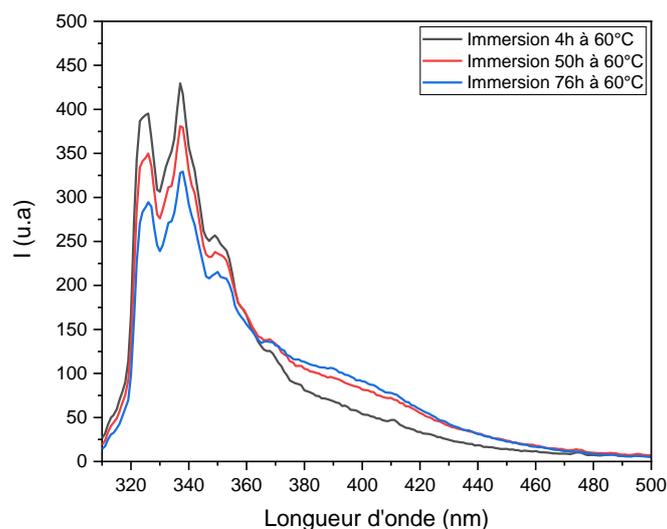


**Figure VI.18** : Histogramme traduisant l'évolution du ratio ( $I_E/I_M$ ) en fonction du temps d'immersion de films de XLPE dans une solution du naphthalène/p-xylène 2 M à 50°C.

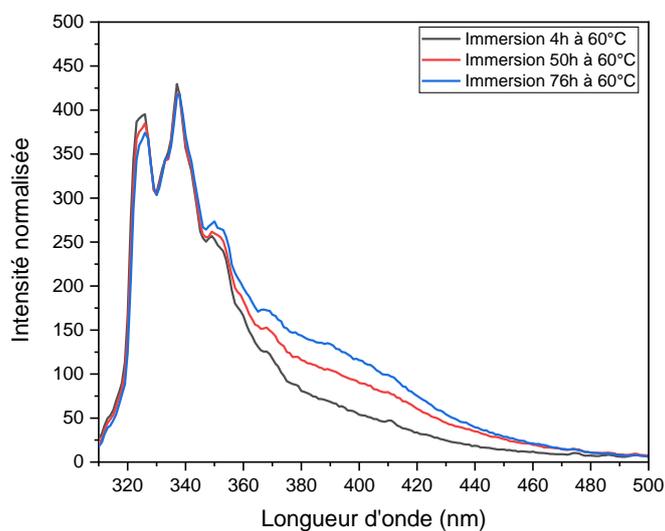
La Figure VI.18 montre une augmentation du ratio  $I_E/I_M$  en fonction du temps d'immersion. Contrairement aux résultats d'imprégnation dans les conditions ambiantes, une imprégnation dans une solution du naphthalène/p-xylène de concentration 2 M à la température de 50°C indique la formation d'excimère dans le réseau confiné de XLPE après 170 heures d'immersion ( $I_E/I_M : 0,4 < \text{référence} : 0,2$ ).

### C) Spectre d'émission de fluorescence du naphthalène dans le film de XLPE imprégné à 60°C

Les spectres d'émission de fluorescence du naphthalène dans le film de XLPE imprégné dans la solution de naphthalène/p-xylène de concentration 2 M et à 60°C en fonction du temps d'immersion sont représentés sur la Figure VI.19.



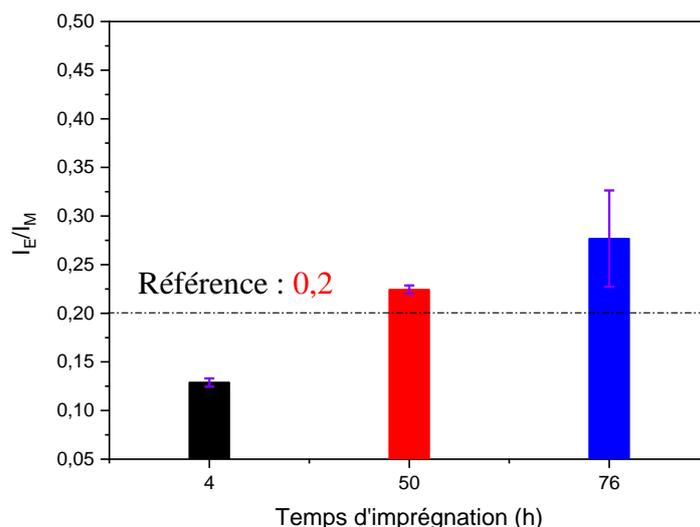
(a)



(b)

**Figure VI.19 :** a) Spectres d'émission de fluorescence du naphthalène dans le film de XLPE en fonction du temps d'imprégnation dans la solution du naphthalène/p-xylène 2 M à 60°C (4, 50 et 76 heures de trempage) (non normalisés), b) Spectres normalisés à 338 nm.

La Figure VI.19a montre une diminution de l'intensité d'émission de monomère du naphthalène entre 4 heures et 50 heures d'immersion. Cette diminution est plus importante après 76 heures de trempage. On observe aussi une évolution de l'intensité de la bande caractéristique de l'excimère du naphthalène centré à 400 nm (Figure VI.19b). Nous avons calculé le ratio  $I_E/I_M$  à chaque temps d'immersion comme dans les cas précédemment étudiés et le résultat est représenté sous forme d'histogramme (Figure VI.20).



**Figure VI.20** : Histogramme traduisant l'évolution du ratio ( $I_E/I_M$ ) en fonction du temps d'immersion de films de XLPE dans une solution du naphthalène/p-xylène 2 M à 60°C.

La Figure VI.20 montre une augmentation du ratio  $I_E/I_M$  en fonction du temps d'immersion. Contrairement aux résultats d'imprégnation dans les conditions précédentes (ambiante et à 50°C), une imprégnation dans une solution du naphthalène/p-xylène de concentration 2 M à la température de 60°C indique la formation d'excimère dans le réseau confiné de XLPE seulement après 50 heures d'immersion ( $I_E/I_M : 0,24 < \text{référence} : 0,2$ ).

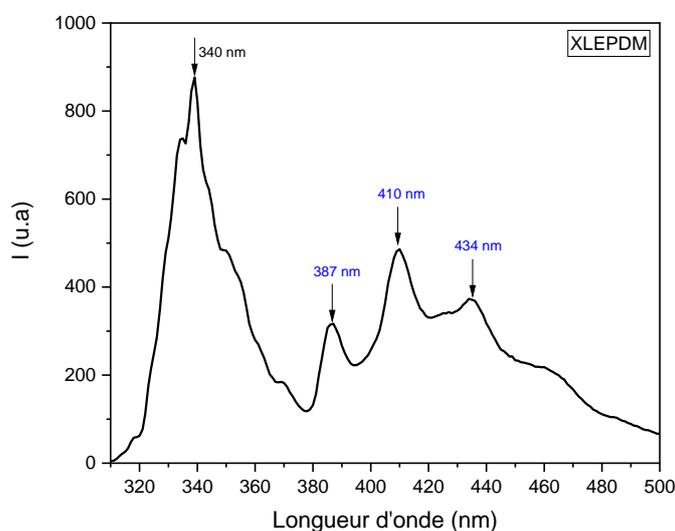
En conclusion, les conditions d'imprégnation du naphthalène dans les films polymères réticulés doivent se réaliser dans un solvant de gonflement de ces derniers.

Nous avons aussi évalué la possibilité de caractériser le réseau des polymères sans utiliser de solvant. L'approche utilisée est similaire à celle du paragraphe I pour les analyses de thermoporosimétrie. Elle consiste au trempage des films réticulés dans le naphthalène pur liquide (à 95°C) pendant un temps d'immersion suffisant pour faciliter le gonflement du polymère et la diffusion du naphthalène dans ce dernier.

## **II.2. Emission de fluorescence du naphthalène dans les films polymères gonflés dans le naphthalène pur (à 95°C)**

L'émission de fluorescence du naphthalène dans les films de polymères modèles (XLEPDM et XLPE) caractérisés par thermoporosimétrie au paragraphe I a été enregistrée. Nous avons choisi une longueur d'onde d'excitation du naphthalène à 300 nm pour avoir les mêmes conditions que dans le cas des analyses rapportées au paragraphe II.

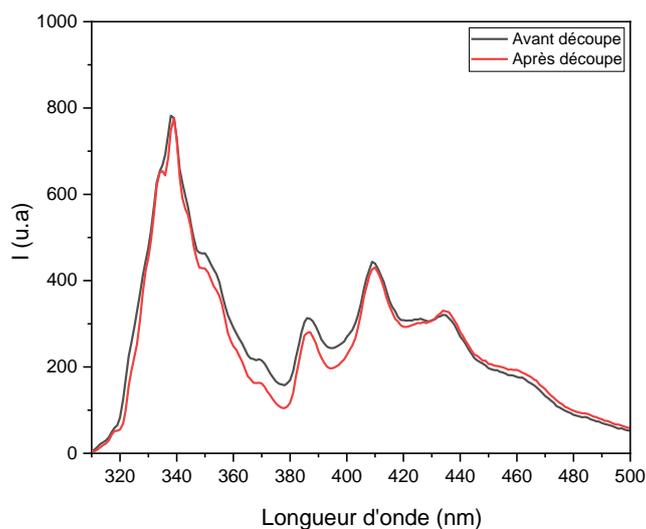
La Figure VI.21 présente le spectre d'émission de fluorescence du naphthalène dans le film de XLEPDM d'une épaisseur de 920  $\mu\text{m}$  gonflé dans le naphthalène pur (à 95°C).



**Figure VI.21 :** Spectre d'émission de fluorescence du naphthalène dans un film de XLEPDM gonflé dans le naphthalène pur à 95°C pendant 15 heures.

On observe principalement deux types de bandes d'émission de fluorescence. Le pic centré à la longueur d'onde de 340 nm est attribué au monomère de naphthalène [25]. L'émission structurée à 387 nm, 410 nm et 434 nm a été observée au paragraphe I.1.1 lors de la caractérisation par imprégnation dans une solution saturée de naphthalène dans l'éthanol. Nous l'avions présenté comme étant caractéristique de l'excimère de naphthalène. Cependant, sa configuration est différente de celle observée lors des différentes analyses dans le p-xylène. Cette émission structurée (387 nm, 410 nm et 434 nm) est attribuée à la présence d'anthracène. La littérature rapporte que l'anthracène est une impureté du naphthalène et qu'un rapport  $1:10^{-7}$  des concentrations respectives en naphthalène et en anthracène est suffisant pour observer l'émission de l'anthracène [22,27]. La très grande concentration en naphthalène est responsable du dépôt du naphthalène cristallin sur le polymère.

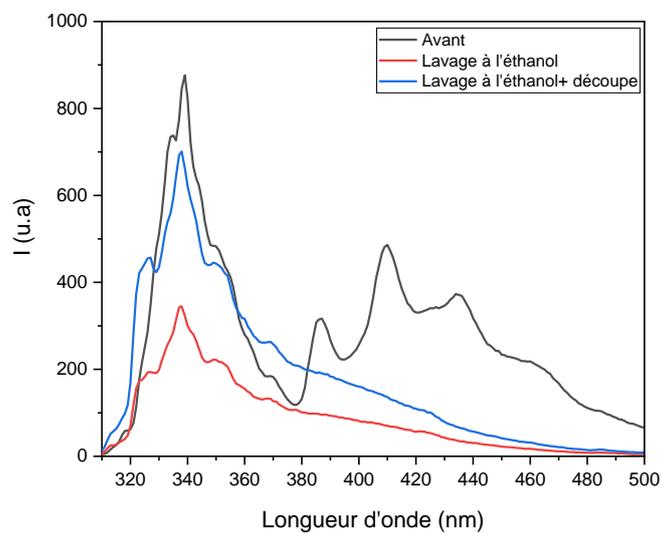
Nous avons analysé le « cœur » du film de XLEPDM en procédant à une découpe d'environ 10% de l'épaisseur de ce dernier. Le deuxième traitement consiste à laver le film polymère à l'éthanol (solvant du naphthalène). Le but est de voir si le naphthalène est réellement confiné dans les mailles de XLEPDM. Ceci se caractériserait par une émission d'excimère à cœur dans le film de polymère. L'émission de fluorescence du naphthalène à l'intérieur du film a été enregistrée (Figure VI.22).



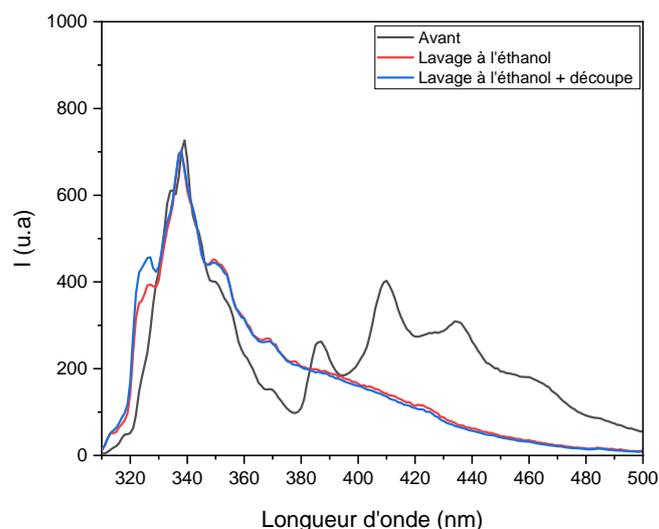
**Figure VI.22** : Spectres d'émission de fluorescence du naphthalène dans un film de XLEPDM/naphthalène avant et après découpe (normalisés à  $\lambda = 340$  nm).

La Figure VI.22 montre que les bandes d'émission de fluorescence du naphthalène dans la couche interne du film XLEPDM/naphthalène, sont identiques à celles obtenues à la surface du film.

Nous avons également enregistré l'émission de fluorescence du naphthalène dans un film de XLEPDM/naphthalène après lavage à l'éthanol et découpe (Figure VI.23).



(a)



(b)

**Figure VI.23 :** a) Spectres d'émission de fluorescence du naphthalène dans un film de XLEPDM/naphthalène (lavage à l'éthanol) (rouge) suivi de la découpe (bleu), b) Spectres normalisés à 338 nm.

La Figure VI.23 montre trois spectres d'émission du naphthalène dans le film de XLEPDM, un avant lavage à l'éthanol (noir), un après lavage à l'éthanol (rouge) et un du même film lavé suivi de la découpe des couches superficielles. Le lavage du film XLEPDM/naphthalène à l'éthanol provoque la disparition des bandes d'émission de fluorescence de l'anthracène qui masquent les bandes d'émission de l'excimère du naphthalène (Figure VI.23a). La disparition de l'émission de fluorescence d'anthracène fait apparaître une bande d'émission non structurée centrée à 400 nm : il s'agit de l'émission de l'excimère du naphthalène [20,28]. La découpe du film XLEPDM/naphthalène lavé montre une augmentation de l'intensité d'émission de fluorescence de monomère ainsi que celle de l'excimère et une absence complète des bandes d'émission d'anthracène. Le lavage et donc la dilution réduit significativement la concentration en impuretés d'anthracène dans le film. La présence d'excimère du naphthalène après lavage peut s'expliquer par le confinement de ce dernier dans le réseau de mailles de XLEPDM.

En conclusion, la méthodologie choisie est de procéder par imprégnation par voie solution dans le naphthalène/p-xylène de concentration 2M. Le ratio  $I_E/I_M$  doit être au moins de 0,2 qui est la valeur de référence choisie. L'excimère de naphthalène n'est pas caractérisé par une émission structurée.

Nous avons consacré la dernière partie de ce chapitre à une étude comparative entre la technique de thermoporosimétrie et l'émission d'excimère du naphthalène dans le cas de films d'EPDM photooxydés.

### III. Caractérisation de la formation d'un réseau dans l'EPDM au cours de la photooxydation

Les essais de vieillissement ont été réalisés sur des films d'EPDM d'une épaisseur d'environ 150  $\mu\text{m}$ . Nous avons choisi cinq temps d'irradiation : 0, 5, 10, 25, 30 et 50 heures.

#### III.1. Mesure de la fraction de gel de l'EPDM au cours de la photooxydation

Les analyses de fraction de gel de l'EPDM au cours de l'irradiation sont résumées dans le Tableau VI.3.

**Tableau VI.3** : Fraction de gel de l'EPDM (150  $\mu\text{m}$ ) en fonction du temps d'irradiation.

| Temps de vieillissement (h) | 0 | 5          | 10         | 25         | 30         | 50         |
|-----------------------------|---|------------|------------|------------|------------|------------|
| Fraction de gel (%)         | 0 | 27 $\pm$ 5 | 67 $\pm$ 1 | 86 $\pm$ 1 | 86 $\pm$ 1 | 75 $\pm$ 1 |

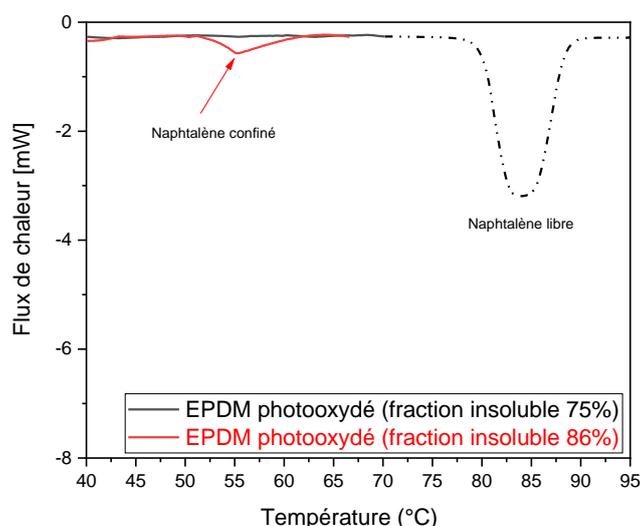
Le Tableau VI.3 montre une augmentation de la fraction de gel dans l'EPDM pendant les 25 premières heures d'irradiation. Par contre, on observe sa diminution au-delà de 30 heures d'irradiation : le mécanisme de coupures de chaîne devient ainsi prédominant sur la réticulation. La valeur de fraction de gel la plus élevée obtenue est de 86% (25 ou 30 heures d'irradiation). Cette valeur est inférieure à la fraction de gel de l'EPDM réticulé par le peroxyde de dicumyl (XLEPDM) étudié précédemment (fraction de gel XLEPM 98%).

#### III.2. Caractérisation du réseau dans l'EPDM au cours de la photooxydation par thermoporosimétrie

La littérature rapporte que la thermoporosimétrie s'applique essentiellement aux polymères à forte densité de chaînes réticulées (taux de gonflement élevé) (voire introduction de ce chapitre) [11,12]. Elle a été utilisée au paragraphe I pour caractériser les polymères modèles utilisés : XLEPDM et XLPE respectivement 98% et 89% de fraction de gel. L'objectif dans cette partie était de déterminer le seuil de sensibilité de cette technique dans un polymère d'EPDM photooxydé. De manière spécifique il s'agissait de déterminer la

fraction de gel seuil à partir de laquelle la formation d'un réseau dans l'EPDM photooxydé peut être caractérisée par thermoporosimétrie. Deux échantillons d'EPDM irradiés ont été étudiés : un échantillon d'EPDM photooxydé de fraction de gel de 86 % (25 heures d'irradiation) et un deuxième échantillon d'EPDM photooxydé avec une fraction de 75% (50 heures d'irradiation).

La Figure VI.24 représente le thermogramme de l'analyse thermique de ces échantillons en présence du naphthalène comme solvant de thermoporosimétrie.



**Figure VI.24 :** Thermogramme d'un film d'EPDM photooxydé gonflé dans le naphthalène pur de fraction de gel de 75% (50 heures d'irradiation) et d'un film d'EPDM photooxydé gonflé dans le naphthalène pur de fraction de gel de 86% (25 heures d'irradiation).

Le thermogramme du film d'EPDM photooxydé pendant 50 heures (fraction de gel 75 %) en présence du naphthalène, ne présente pas de pic de fusion lié au naphthalène confiné (Figure VI.24). Néanmoins, celui d'un film d'EPDM photooxydé pendant 25 heures de fraction de gel 86%, montre un faible pic de fusion du naphthalène confiné aux alentours de 50°C (Figure VI.24). L'absence de pic de fusion du naphthalène confiné dans l'EPDM photooxydé de fraction de gel de 75% peut être expliquée par une faible concentration de naphthalène dans les mailles comparativement au taux du naphthalène libre présent à la surface du film [11]. Le réseau n'est pas assez réticulé pour être analysé par thermoporosimétrie [29].

La distribution de taille de mailles du réseau de l'EPDM photooxydé (fraction de gel 86%), calculée à partir du modèle d'équation développé dans le paragraphe I.1, donne une valeur centrée à 9 nm. Le rayon de maille dans l'EPDM photooxydé n'est pas très différent de

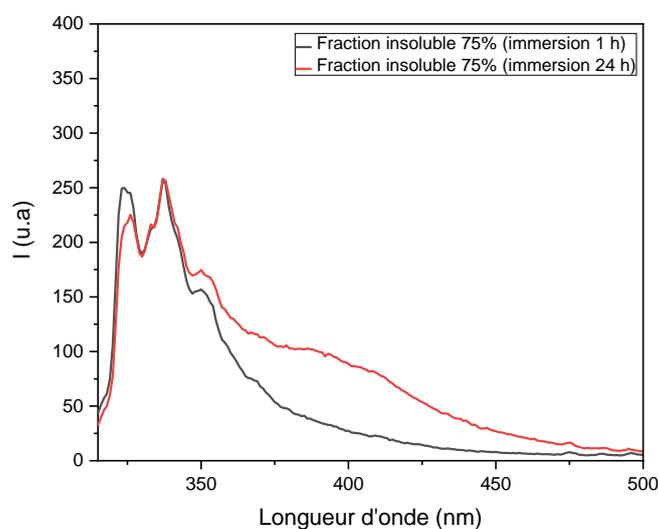
l'EPDM réticulé au peroxyde de dicumyle (rayon de maille centré à 8 nm). Cependant, la comparaison du flux de chaleur entre un échantillon d'EPDM photooxydé (86%) et de XLEPDM (98%) montre certainement un réseau plus homogène et plus important dans l'épaisseur du film.

La thermoporosimétrie a par conséquent un seuil de sensibilité proche de la fraction de gel de 85% dans les films d'EPDM photooxydés, ce qui est en corrélation avec la littérature [29,30].

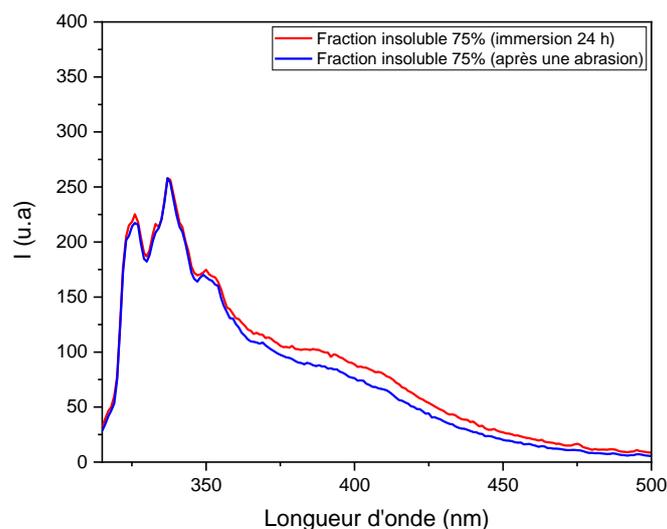
Nous avons réalisé une dernière série d'essais de caractérisation par la technique d'émission de fluorescence d'excimère sur les échantillons de fraction de gel inférieure à 86%.

### III.3. Caractérisation du réseau dans l'EPDM au cours de la photooxydation par émission d'excimère du naphthalène

Les essais d'imprégnations ont donc été réalisés sur les films d'EPDM photovieillis pendant 50 heures d'irradiation (fraction de gel de 75%) (Figure VI.25).



(a)



(b)

**Figure VI.25** : a) Spectres d'émission de fluorescence dans un film photooxydé d'EPDM (fraction de gel 75%) gonflé dans une solution du naphthalène/p-xylène 2 M (1 et 24 heures d'immersion) (normalisé à 338 nm), b) spectres d'émission du naphthalène avant et après abrasion de film imprégné pendant 24 heures (normalisé à 338 nm).

La Figure VI.25, montre l'émission d'excimère du naphthalène dans le film d'EPDM photooxydé après 24 heures d'immersion ( $I_E/I_M : 0,3 >$  à la valeur de référence de formation d'excimère  $0,2$  paragraphe II.1.2). L'analyse du « cœur » du film polymère après abrasion montre également une émission d'excimère due au confinement du naphthalène dans le réseau réticulé ( $I_E/I_M : 0,3 >$  à la valeur de référence de formation d'excimère  $0,2$ ). Cette approche par caractérisation de réseau par émission d'excimère du naphthalène montre une sensibilité dans les échantillons d'EPDM photooxydés pour une fraction de gel de 75%, donc une meilleure sensibilité que la caractérisation par thermoporosimétrie.

## Conclusion

Ce chapitre était consacré à la mise au point d'une nouvelle méthodologie basée sur l'analyse de l'émission d'excimère du naphthalène pour caractériser la création d'un réseau dans un polymère au cours de la photooxydation.

Deux types de matériaux ont été étudiés. Les premiers essais ont été réalisés sur des échantillons modèles de films d'EPDM et de PE réticulés au peroxyde de dicumyl caractérisés par des réseaux réticulés très denses. La formation de l'émission d'excimère du naphthalène a pu être établie par comparaison des rapports  $I_E/I_M$  dans le « cœur » des polymères étudiés et la solution de référence naphthalène/p-xylène de concentration 1 M. L'utilisation de l'approche par voie solution pour introduire une sonde fluorescente, déjà développée dans les chapitres précédents, montre que pour obtenir une meilleure diffusion du naphthalène dans les mailles du polymère réticulé, le solvant utilisé doit être un solvant de gonflement de ce dernier.

L'utilisation de la méthodologie développée dans les polymères modèles a ensuite permis de caractériser la modification de l'architecture macromoléculaire au cours de la photooxydation de l'EPDM. Cette technique montre un seuil de détection plus faible que celui de la thermoporosimétrie couramment utilisée pour la caractérisation des réseaux denses. Elle se révèle être très complémentaire des techniques dites de solubilité (fraction de gel, gonflement) qui sont très sensibles aux changements de polarité des matrices et peuvent par conséquent entraîner des interprétations erronées.

Cette approche peut être améliorée par l'utilisation de sondes qui possèdent une meilleure solubilité dans les polymères réticulés. Cela pourrait permettre de sonder les polymères à des fractions de gel encore plus faibles et qui ne sont pas forcément solubles dans un solvant. L'utilisation du Pyrène a été étudiée (chapitre V) et ce dernier offre également des perspectives pour être utilisé comme sonde avec formation d'excimère, qu'il serait possible d'utiliser dans les conditions de non gonflement du polymère.

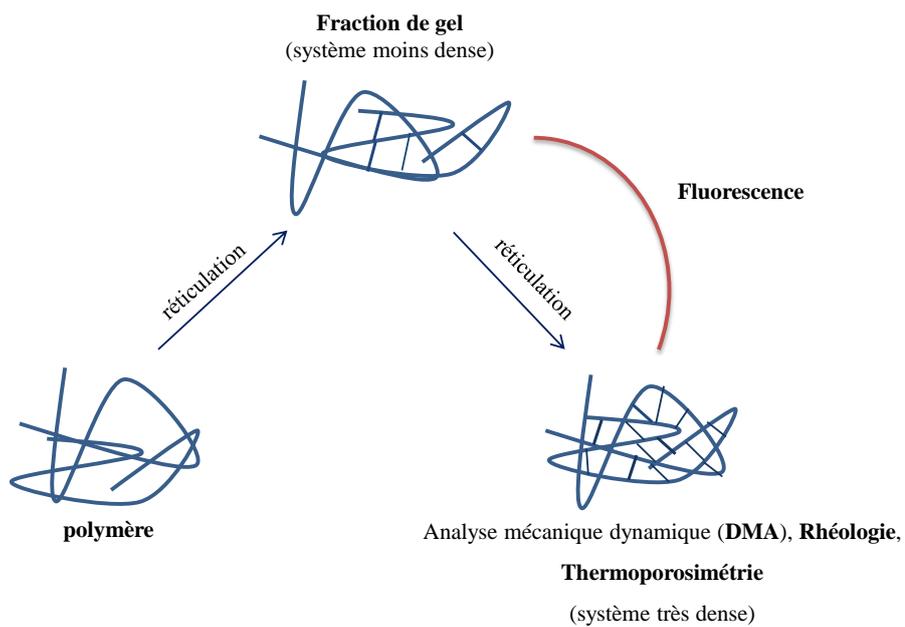


Schéma synoptique de la caractérisation de l'architecture macromoléculaire

## Références

- [1] J.-F. Larché, J.-M. Seynaeve, G. Voyard, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, Characterizing Mesh Size Distributions (MSDs) in Thermosetting Materials Using a High-Pressure System, *J. Phys. Chem. B*. 115 (2011) 4273–4278.
- [2] N. Boyard, M. Vayer, C. Sinturel, R. Erre, P. Levitz, Study of the porous network developed during curing of thermoset blends containing low molar weight saturated polyester, *Polymer*. 46 (2005) 661–669.
- [3] S. Shenoy, D. Woerdeman, R. Sebra, A. Garach-Domech, K.J. Wynne, Quantifying Polymer Swelling Employing a Linear Variable Differential Transformer: CO<sub>2</sub> Effects on SBS Triblock Copolymer, *Macromolecular Rapid Communications*. 23 (2002) 1130–1133.
- [4] P. Musto, G. Ragosta, M. Abbate, G. Scarinzi, Photo-Oxidation of High Performance Epoxy Networks: Correlation between the Molecular Mechanisms of Degradation and the Viscoelastic and Mechanical Response, *Macromolecules*. 41 (2008) 5729–5743.
- [5] M. Zeng, X. Sun, Y. Wang, M. Zhang, Y. Shen, B. Wang, C. Qi, A positron annihilation study on the microstructure of cyanate ester resin toughened by carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile rubber system, *Polymers for Advanced Technologies*. 19 (2008) 1664–1671.
- [6] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams, *Thermosetting Polymers*, CRC Press, 2002.
- [7] A.I. Sagidullin, I. Furó, Pore Size Distribution Measurements in Small Samples and with Nanoliter Volume Resolution by NMR Cryoporometry, *Langmuir*. 24 (2008) 4470–4472.
- [8] N. Billamboz, J.-M. Nedelec, M. Grivet, M. Baba, Cross-Linking of Polyolefins: A Study by Thermoporosimetry with Benzene Derivatives as Swelling Solvents, *ChemPhysChem*. 6 (2005) 1126–1132.
- [9] M.R. Landry, Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications, *Thermochimica Acta*. 433 (2005) 27–50.
- [10] M. Brun, A. Lallemand, J.-F. Quinson, C. Eyraud, A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry, *Thermochimica Acta*. 21 (1977) 59–88.
- [11] M. Baba, J.-L. Gardette, J. Lacoste, Crosslinking on ageing of elastomers: I. Photoageing of EPDM monitored by gel, swelling and DSC measurements, *Polymer Degradation and Stability*. 63 (1999) 121–126.
- [12] G. Mensitieri, M. Lavorgna, P. Musto, G. Ragosta, Water transport in densely crosslinked networks: A comparison between epoxy systems having different interactive characters, *Polymer*. 47 (2006) 8326–8336.
- [13] P.J. Flory, The Configuration of Real Polymer Chains, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 303–310.

- [14] P.J. Flory, Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 108–111.
- [15] M. Iza, S. Woerly, C. Danumah, S. Kaliaguine, M. Bousmina, Determination of pore size distribution for mesoporous materials and polymeric gels by means of DSC measurements: thermoporometry, *Polymer*. 41 (2000) 5885–5893.
- [16] G. Rapp, Analyse multi-échelle du vieillissement thermo-oxydant d'un mélange de polyéthylènes réticulés., (2018).
- [17] M. Kołaski, C.R. Arunkumar, K.S. Kim, Aromatic Excimers: Ab Initio and TD-DFT Study, *J. Chem. Theory Comput.* 9 (2013) 847–856.
- [18] L. Kosidowski, Naphthalene intercalation into molybdenum disulfide, in: n.d.
- [19] H. Itagaki, Free Volume of Poly(methyl methacrylate) Solids Revealed by Fluorescence Probe Method, *J. Photopol. Sci. Technol.* 4 (1991) 187–190.
- [20] J.B. Aladekomo, J.B. Birks, 'Excimer' fluorescence VII. Spectral studies of naphthalene and its derivatives, *Proc. R. Soc. Lond. A.* 284 (1965) 551–565.
- [21] N. Mataga, M. Tomura, H. Nishimura, Fluorescence decay times of naphthalene and naphthalene excimers, *Molecular Physics.* 9 (1965) 367–375.
- [22] J. Krausko, J.K. Malongwe, G. Bičanová, P. Klán, D. Nachtigallová, D. Heger, Spectroscopic Properties of Naphthalene on the Surface of Ice Grains Revisited: A Combined Experimental–Computational Approach, *J. Phys. Chem. A.* 119 (2015) 8565–8578.
- [23] A.A. Kazzaz, I.H. Munro, Naphthalene excimer emission, *Proc. Phys. Soc.* 87 (1966) 329.
- [24] G. Grabner, K. Rechthaler, B. Mayer, G. Köhler, K. Rotkiewicz, Solvent Influences on the Photophysics of Naphthalene: Fluorescence and Triplet State Properties in Aqueous Solutions and in Cyclodextrin Complexes, *J. Phys. Chem. A.* 104 (2000) 1365–1376.
- [25] G. Grabner, K. Rechthaler, B. Mayer, G. Köhler, K. Rotkiewicz, Solvent Influences on the Photophysics of Naphthalene: Fluorescence and Triplet State Properties in Aqueous Solutions and in Cyclodextrin Complexes, *J. Phys. Chem. A.* 104 (2000) 1365–1376.
- [26] G. Rapp, Analyse multi-échelle du vieillissement thermo-oxydant d'un mélange de polyéthylènes réticulés, Université Clermont-Auvergne, n.d.
- [27] H. Auweter, A. Braun, U. Mayer, D. Schmid, Dynamics of Energy Transfer by Singlet Excitons in Naphthalene Crystals as Studied by Time-Resolved Spectroscopy, *Zeitschrift Naturforschung Teil A.* 34 (1979) 761–772.
- [28] J.B. Birks, Excimers, *Rep. Prog. Phys.* 38 (1975) 903–974.

[29] M. Baba, J.-M. Nedelec, J. Lacoste, J.-L. Gardette, M. Morel, Crosslinking of elastomers resulting from ageing: use of thermoporosimetry to characterise the polymeric network with n-heptane as condensate, *Polymer Degradation and Stability*. 80 (2003) 305–313.

[30] J.-M. Nedelec, J.-P.E. Grolier, M. Baba, Thermoporosimetry: a powerful tool to study the cross-linking in gels networks, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 40 (2006) 191.



# **Conclusion générale**



La plupart des techniques de caractérisation de l'architecture macromoléculaire couramment utilisées à l'exemple de la fraction de gel et la thermoporosimétrie présentent des inconvénients. Leurs sensibilités dépendent de la densité de chaînes réticulées dans le polymère, mais aussi elles peuvent varier avec un changement important de polarité des matrices polymères. Ce qui par conséquent entraîne des interprétations erronées.

L'objectif de ce travail était donc de proposer une nouvelle approche pour caractériser l'impact de la photooxydation sur l'architecture macromoléculaire à travers les mesures de polarités et de caractérisation de réseau par sondes fluorescentes. Les polymères étudiés ont été choisis en fonction de leur polarité et de leur capacité à former un réseau au cours de la photooxydation.

Nous avons tout d'abord évalué la possibilité d'une caractérisation par irradiation de films polymères imprégnés de sonde fluorescente (carbazole).

Les résultats ont montré que le carbazole moléculaire utilisé comme sonde modifie la cinétique de dégradation des polymères étudiés. On a aussi remarqué que la présence du carbazole dans la matrice polymère dépend de la méthode de mélange avec le polymère et de la technique de vieillissement accéléré utilisée. Dans l'EPDM, les bandes d'absorptions IR et UV-visible du carbazole disparaissent à partir de quelques heures d'irradiation. Néanmoins, l'accumulation des photoproduits d'oxydation reste très élevée dans les films EPDM/carbazole par rapport aux films EPDM, montrant donc un effet pro-dégradant de la sonde. Dans la matrice PEO, on observe un « effet stabilisant » sur la cinétique de dégradation au-delà de 40 heures d'irradiation avec une cinétique d'oxydation ralentie.

Une deuxième partie a été consacrée à l'analyse de la polarité des polymères photooxydés. En adoptant une approche d'imprégnation par trempage, la polarité et sa modification dans les matrices d'EPDM, de XLPE (PE réticulé) et de PKHJ® a pu être caractérisée. Cette méthode appliquée à des polymères apolaires (EPDM et XLPE) montre une augmentation de l'intensité d'émission de fluorescence du Prodan® avec la photooxydation du polymère. On observe également un déplacement de 24 nm (de 400nm à 424 nm après 100 heures de vieillissement) de la longueur d'onde d'émission au maximum de fluorescence de la sonde. En revanche, dans le cas d'un polymère polaire comme la PKHJ®, la photooxydation n'induit pas de déplacement de longueur d'onde d'émission de Prodan® car le polymère étant polaire à la base, sa polarité varierait très peu ou pas pendant la photooxydation. Par ailleurs, la sensibilité

du Prodan® a été définie comme fonction de trois paramètres à savoir : la polarité, la basicité ou l'acidité d'un environnement donné.

Le Pyrène a également été utilisé comme sonde de polarité. Il a été démontré que la modification de la polarité avait une influence sur l'intensité des bandes vibrationnelles de ce dernier. Mais aussi, nous avons observé une diminution de la durée de vie d'émission de monomère en fonction de la formation des produits de photooxydation des polymères. Le choix d'un polymère polaire avant vieillissement a montré une absence ou faible variation de la polarité au cours de la photooxydation comme déjà vu dans le cas du Prodan®.

La dernière partie de cette étude a été consacrée à la caractérisation de l'architecture macromoléculaire de l'EPDM au cours de la photooxydation. Deux types de matériaux ont été étudiés. Les premiers essais ont été réalisés sur des échantillons modèles de films d'EPDM et de PE réticulés au peroxyde de dicumyl caractérisés par des réseaux réticulés très denses. La formation de l'émission d'excimère du naphthalène a pu être établie par comparaison des rapports  $I_E/I_M$  dans le « cœur » des polymères étudiés et la solution de référence naphthalène/p-xylène de concentration 1M. L'utilisation de l'approche par voie solution pour introduire une sonde fluorescente, montre que pour obtenir une meilleure diffusion du naphthalène dans les mailles du polymère réticulé, le solvant utilisé doit être un bon solvant dit solvant de gonflement de ce dernier.

L'utilisation de la méthodologie développée dans les polymères modèles a ensuite permis de caractériser la modification de l'architecture macromoléculaire au cours de la photooxydation de l'EPDM. Cette technique montre un seuil de détection plus faible que celui de la thermoporosimétrie couramment utilisée pour la caractérisation des réseaux denses. Elle se révèle être très complémentaire des techniques dites de solubilité (fraction de gel, gonflement) qui sont très sensibles aux changements de polarité des matrices et peuvent par conséquent entraîner des interprétations erronées.

Ces études ont permis de mettre au point des protocoles de caractérisation de l'évolution de la polarité, mais aussi de la modification de l'architecture macromoléculaire d'un polymère photooxydé. Le but de cette thèse, à savoir relier la variation de la polarité à la modification de la structure chimique du polymère et par la même de faire de la technique de fluorescence un outil de compréhension indispensable de la modification de l'architecture macromoléculaire, a été atteint. La validité de la technique de fluorescence a été prouvée par

---

des études comparatives de résultats des analyses de spectroscopie et d'analyses thermiques. Cela a été réalisé tant à l'échelle moléculaire qu'à l'échelle macromoléculaire.

En perspective, la caractérisation de l'architecture macromoléculaire par utilisation de sondes de mobilité moléculaire reste à approfondir. L'utilisation des sondes inorganiques ainsi que les sondes avec une meilleure diffusion et une meilleure solubilité dans les polymères est à explorer. Elle permettrait de baisser encore plus le seuil de détection du réseau dans les polymères très faiblement réticulés.



**Résumé :** L'objectif de ce travail est de proposer une nouvelle méthodologie basée sur l'utilisation des sondes fluorescentes pour caractériser l'impact du photovieillissement sur l'architecture macromoléculaire des matériaux polymères. Des sondes fluorescentes telles que le Prodan® et le pyrène, sensibles à des changements de polarité, ou le naphthalène présentant une fluorescence d'excimère ont été imprégnées dans des films de polymères avant et après photooxydation. La polarité et sa modification dans les matrices d'EPDM, de XLPE (PE réticulé) et de PKHJ® a pu être caractérisée. Une modification de l'intensité et un déplacement de la longueur d'onde au maximum d'émission du Prodan® a permis de caractériser la formation de photoproduits d'oxydation polaires dans les polymères. La fluorescence d'excimère du naphthalène dans un EPDM réticulé ou photooxydé a permis de caractériser la modification de l'architecture macromoléculaire au cours du vieillissement. Cette technique montre un seuil de détection plus faible que celui de la thermoporosimétrie couramment utilisée pour la caractérisation des réseaux denses. Cette technique utilisant une sonde fluorescente se révèle être très complémentaire des techniques classiques dites de solubilité (fraction de gel, gonflement...).

**Mots clés :** Sondes fluorescentes, photovieillissement, excimère, imprégnation, polarité, réseau de maille, architecture macromoléculaire.

**Abstract:** This work aimed to establish a new methodology based on the use of fluorescent probes to characterize and measure the impact of photoageing on the macromolecular architecture of polymer materials. Fluorescent probes such as Prodan® and pyrene, sensitive to changes in polarity, or naphthalene exhibiting excimer fluorescence have been impregnated in polymer films before and after photooxidation. The polarity and its modification in the matrices of EPDM, XLPE (cross-linked PE) and PKHJ® could be characterized. A modification of the intensity and a shift of the wavelength to the maximum emission of Prodan® made it possible to characterize the formation of polar oxidation photoproducts in polymers. The excimer fluorescence of naphthalene in a cross-linked or photo-oxidized EPDM made it possible to characterize the modification of the macromolecular architecture during ageing. This technique shows a lower detection threshold compared to the thermoporosimetry commonly used for the characterization of dense networks. This technique using a fluorescent probe proves to be very complementary to conventional techniques known as solubility (gel fraction, swelling, etc.).

**Keywords:** Fluorescent probes, photoageing, excimer, impregnation, polarity, mesh network, macromolecular architecture.