



HAL
open science

Vieillessement photochimique de mélanges NBR/PVC : influence de charges et additifs sur la stabilité

Clara Thoral

► **To cite this version:**

Clara Thoral. Vieillessement photochimique de mélanges NBR/PVC : influence de charges et additifs sur la stabilité. Matériaux. Université Clermont Auvergne, 2023. Français. NNT : 2023UCFA0126 . tel-04573944

HAL Id: tel-04573944

<https://theses.hal.science/tel-04573944>

Submitted on 13 May 2024

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.

UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE
ÉCOLE DOCTORALES DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité : Chimie des matériaux, nanomatériaux et procédés

Par **Clara Thoral**

Ingénieure SIGMA-Clermont

**VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIQUE DE
MELANGES NBR/PVC : INFLUENCE DE
CHARGES ET ADDITIFS SUR LA STABILITE**

Soutenue publiquement le 28 novembre 2023 devant la commission d'examen :

Président	Pascal WONG-WAH-CHUNG	Professeur des universités Université d'Aix Marseille
Rapporteurs	Emmanuel RICHAUD	Professeur des universités Arts et Métiers ParisTech
	Muriel FERRY	Ingénieur-Chercheur CEA
Directeurs de thèse	Sandrine THERIAS	Directeur de recherche CNRS
	Pierre-Olivier BUSSIERE	Professeur des universités SIGMA Clermont
Membre invité	Gerald SOULAGNET	Ingénieur Trelleborg Industrie SAS

Remerciements

Nombreux sont ceux à avoir écrit dans leurs remerciements combien la rédaction de ceux-ci était la partie la plus fastidieuse du manuscrit de thèse. C'est donc à mon tour d'en mesurer la difficulté. J'ai conscience que quelques mots sont très peu en comparaison de ce que m'ont apporté tous ceux qui m'ont accompagnée pendant ces trois ans de thèse et je leur suis infiniment reconnaissante pour ces échanges qui m'auront fait grandir.

En premier lieu, je souhaite remercier l'entreprise Trelleborg SAS d'avoir financé ce travail de recherche et plus particulièrement, Gerald Soulagnet, encadrant industriel de cette thèse. Je le remercie pour l'élaboration de ce sujet, pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce projet ainsi que pour sa disponibilité et sa curiosité scientifique. Je sais que le monde des élastomères est vaste et qu'il aurait fallu encore de nombreuses années pour répondre à toutes nos questions !

Naturellement, j'adresse également toute ma gratitude à mes encadrants ; à Sandrine Thérias pour ses conseils et nos discussions qui furent riches en apprentissage, et à Pierre-Olivier Bussière pour sa disponibilité, son soutien et son humour à toute épreuve. Merci pour le temps et l'intérêt que vous avez porté à ce projet.

Je remercie sincèrement les membres qui auront constitué mon jury de thèse ; Pascal Wong-Wah-Chung pour avoir présidé ce jury, Muriel Ferry et Emmanuel Richaud pour avoir accepté d'être rapporteurs. Merci à eux pour leurs questions et remarques pertinentes qui ont permis des discussions constructives autour de ce travail.

Je remercie également Steeve Collin et Nicolas Pichon du CNEP pour leur aide sur la réalisation de profils d'oxydation.

Ces trois ans de thèse ont aussi été l'occasion de croiser la route de nombreuses personnes et de partager des moments uniques. Je remercie donc l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer au sein de Trelleborg SAS, notamment Géraud pour avoir réalisé une bonne partie de mes échantillons et m'avoir transmis son savoir en matière de mélangeage mais également Thomas, Erwan, Aurélien, Sébastien, Aziz, ... pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont réservé.

Je pense également aux membres permanents de la thématique POPPI que je remercie pour leur bienveillance et leur gentillesse. Merci à David pour m'avoir accompagnée dans le vaste monde de l'AFM, pour sa patience et son aide précieuse. Merci également à Claire, pour son aide technique, mais surtout pour sa présence quotidienne, sa bonne humeur et pour son écoute bienveillante.

Une pensée particulière bien sûr, pour tous ceux qui ont rythmé mon quotidien ; Camille qui fut la première à me supporter comme co-bureau, qui aura été un vrai modèle de travail et de rigueur et avec qui j'ai partagé de nombreux fous-rires ; Nathan qui a ensuite eu la chance de pouvoir partager mon bureau, que j'ai appris à apprivoiser et qui a dû subir mes "blagues" bien souvent; Maël et ses mots taquins et dont la double personnalité se révèle en soirée ; Jean-Sébastien qui s'est très vite adapté à l'ambiance collective et qui a accepté de répondre à tous mes débats plus ou moins passionnant s; Alexis qui m'a laissé envahir son bureau de nombreuses fois quand j'en avais besoin et "last but not least", mes deux compères de bêtises et de galère; Emma et Loélia. Je les remercie toutes les deux pour nos discussions, pour nos rires et pour leur soutien infaillible, merci à Emma pour son optimisme constant, son franc-parler et pour son second degré inexistant (mais attendons de voir 2024

!) et merci à Loélia pour ses encouragements et pour avoir été un modèle de résilience. Je remercie aussi les stagiaires qui ont partagé quelques moments avec nous, je pense notamment à Florian (notre drama queen), Chloé Feybesse qui aura illuminé nos journées de son dynamisme, Chloé Ferran pour son sérieux et sa gentillesse, Virgile qui aura lutté en vain contre l'AFM et Mia pour sa contribution à mes résultats de DMTA. Enfin, merci à tous ceux que j'ai croisés en dehors de mon équipe et avec qui j'ai partagé de nombreux moments conviviaux, je ne prendrais pas le risque d'en oublier en vous citant tous mais merci à chacun d'entre vous d'avoir rendu ces années bien plus agréables.

Je tiens également à remercier tous mes amis en dehors du laboratoire, ceux avec qui je grandis depuis le lycée, qui m'accompagnent depuis la prépa ou encore depuis l'école d'ingénieur et qui m'auront tous donné l'occasion de souffler pour mieux repartir quand c'était nécessaire. Un merci spécial à Sarah, mon amie depuis toujours, avec qui j'ai vécu tant d'aventures et péripéties et à qui je nous en souhaite encore plein d'autres remplies de joies.

Enfin, un immense merci à ma famille, pour m'avoir accordé leur confiance, m'avoir guidé quand j'étais égarée et pour me soutenir quels que soient mes choix. Et je finirais par remercier Noam, qui aura supporté tous mes doutes et mes remises en question. Merci pour tout et bien plus encore.

SOMMAIRE

CHAPITRE 1. Etat de l'art

Partie A

1. Contexte et problématique industrielle	17
1.1. Le groupe Trelleborg et le monde des tuyaux	17
1.2. Le tuyau de pompe à essence	17
2. Le Nitrile butadiene rubber (NBR)	19
2.1. Généralités	19
2.2. Mise en œuvre	20
2.2.1. Mélangeage	20
2.2.2. Mise en forme	22
2.2.3. Vulcanisation.....	22
3. Le poly(chlorure de vinyle) (PVC)	24
3.1. Généralités	24
3.2. La plastification du PVC.....	25
4. Les mélanges de polymères et le cas du NBR/PVC	26
4.1. Théorie de miscibilité des polymères.....	26
4.2. Les mélanges NBR/PVC	27
4.3. Les charges carbonées	29
4.3.1. Le rôle de renfort des charges	29
4.3.2. Le noir de carbone	30
4.3.3. Le graphène	31

Partie B

1. La dégradation des polymères	34
1.1. Mécanisme de photo- et thermooxydation.....	34
1.1.1. Etape d'amorçage	34
1.1.2. Etape de propagation et de ramification.....	36
1.1.3. Etape de terminaison.....	36
1.2. Influence du vieillissement aux autres échelles.....	37
1.2.1. Modification de l'architecture macromoléculaire	37
1.2.2. Changement de l'aspect de surface : coloration	38
1.2.3. Perte de propriétés mécaniques et apparition de craquelures	39
1.3. Les stratégies de stabilisation	40
1.4. Le vieillissement artificiel accéléré.....	41
2. Vieillissement oxydatif du NBR	42
2.1. Mécanisme de dégradation du NBR.....	43

2.2. Dégradation hétérogène : effet DLO et profil de dégradation	45
2.3. Effet de la vulcanisation	46
3. Vieillessement photochimique et thermique du PVC.....	46
3.1. Déshydrochloruration	46
3.2. Oxydation	47
3.3. Mise en œuvre et stabilité thermique	50
3.2.1. Stabilisants Plomb.....	50
3.2.2. Stabilisants Etain.....	51
3.2.3. Stabilisants Métaux mixtes	51
3.2.4. Stabilisants organiques	52
4. Vieillessement photochimique et thermique de mélanges NBR/PVC	52
5. Influence des charges carbonées sur le vieillissement des polymères	55
5.1. Le noir de carbone vis-à-vis du vieillissement.....	55
5.2. Le graphène vis-à-vis du vieillissement.....	56

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

Introduction	61
1. Matériaux de l'étude	61
1.1. Polymères.....	61
1.1.1. Le Nitrile butadiene rubber (NBR)	61
1.1.2. Le Poly(chlorure) de vinyle (PVC).....	61
1.1.4. Résumé des formulations	62
1.2. Mise en œuvre de mélanges	64
1.2.1. Etapes sur mélangeur interne et cylindre.....	64
1.2.2. Etape de vulcanisation	65
1.3. Echantillonnage	65
1.3.1. Films et Plaques.....	65
1.3.2. Echantillonnage pour réaliser des profils de dégradation	66
2. Vieillessement accéléré	66
2.1. Vieillessement photochimique.....	67
2.1.1. Enceinte Suntest XLS+.....	67
2.1.2. Enceinte SEPAP 12-24	67
2.2. Vieillessement thermique	68
3. Analyses physico-chimiques.....	68
3.1. Analyses spectroscopiques	68
3.1.1. Spectroscopie IR (FT-IR).....	68

3.1.2.	Spectroscopie UV-visible	70
3.2.	Analyses thermiques	70
3.2.1.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	70
3.2.2.	Thermoporosimétrie	71
3.3.	Microscopie à force atomique (AFM)	72
3.3.1.	Principe de fonctionnement.....	72
3.3.2.	Courbes approche-retrait	74
3.3.3.	Peak-Force Quantitative Nanomechanical mode (Peak-Force QNM)	75
3.4.	Architecture macromoléculaire et propriétés mécaniques.....	75
3.4.1.	Taux de gonflement.....	75
3.4.2.	Dureté shore A	77
3.4.3.	Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)	77
3.4.4.	Traction	79
3.5.	Analyses optiques (disperGRADER).....	80

CHAPITRE 3. Etude de matériaux modèles

Introduction	82
1. La photooxydation du nitrile butadiène rubber (NBR) non réticulé.....	83
1.1. Analyse par spectroscopie UV-visible	83
1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge en transmission	84
1.3. Cinétique de photooxydation et influence du taux d'acrylonitrile (ACN) dans le NBR	87
1.4. Caractérisation de la formation d'un réseau réticulé	88
2. La photooxydation du polychlorure de vinyle (PVC)	89
2.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	89
2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge en transmission	90
2.3. Cinétique de photooxydation du PVC	93
3. Photooxydation d'un mélange NBR/PVC non réticulé	94
3.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	94
3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge en transmission	95
3.3. Cinétique de photo-oxydation du mélange NBR/PVC non réticulé et influence du taux de PVC.....	97
3.4. Taux de gonflement	98
3.5. Influence de la stabilisation thermique du mélange.....	99

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé (NBR/PVC-0)

Introduction générale	103
Introduction	104
1. Experimental	105
1.1. Materials.....	105
1.2. Sample preparation.....	106
1.3. Accelerated ageing and test conditions	106
1.3.1. Photoageing.....	106
1.3.2. Thermal ageing.....	107
1.4. Characterization techniques	107
1.4.1. UV–Vis spectroscopy	107
1.4.2. FTIR spectroscopy	107
1.4.3. Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA).....	107
1.4.4. Swelling measurements	108
1.4.5. Thermoporosimetry	109
1.4.6. Shore A Hardness measurement	110
1.4.7. Atomic force microscopy (AFM)	110
2. Results and discussion	110
2.1. Chemical modifications	110
2.1.1. Photoageing.....	112
2.1.2. Rate of photooxidation	116
2.1.3. Thermal ageing.....	117
2.1.4. Rate of thermooxidation.....	117
2.1.5. Photooxidation versus thermooxidation	118
2.1.6. Light absorption profile	119
2.2. Macromolecular architecture modifications	121
2.2.1. Swelling measurements	121
2.2.2. DMTA analysis.....	123
2.3. Degradation of functional properties	127
2.3.1. Shore A Hardness.....	127
2.3.2. Surface Aspect and DMT Modulus.....	128
2.4. Correlation.....	129
2.4.1. Photo-ageing.....	130
2.4.2. Thermal ageing.....	131

Conclusion	132
Conclusion générale	134

CHAPITRE 5. Etude de formulations NBR/PVC complexes

Introduction générale	136
Introduction	137
1. Experimental Materials	139
1.1. Accelerated artificial ageing	139
1.2. Characterisation techniques	140
1.2.1. UV-Visible spectroscopy	140
1.2.3. MicroFTIR profile	140
1.2.4. DMTA	140
1.2.5. Swelling Measurements	141
1.2.6. Atomic force microscopy	141
2. Results and discussion	142
2.1. Unfilled blends.....	142
2.1.1. FTIR analysis	142
2.1.2. Rate of oxidation	143
2.1.3. Swelling measurement.....	146
2.1.4. Depth oxidation profile	147
2.1.5. AFM analysis	149
2.1.6. Modulus profiling.....	150
2.2. Fillers and additives: Photooxidation in the presence of fillers and additives	152
2.2.1. Infrared spectroscopy analysis.....	152
2.2.2. Densification of the 3D network	154
2.2.3. Mechanical properties	156
2.2.4. Depth oxidation profile	158
Conclusion	160
Conclusion générale	161

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

Introduction générale	164
Introduction	166
1. Experimental	168
1.1. Materials	168

1.2. Sample preparation	168
1.3. Accelerated arterial ageing.....	169
1.4. Characterization techniques	169
1.4.1. FTIR spectroscopy	169
1.4.2. MicroFTIR profile	169
1.4.3. DMTA	169
1.4.4. Swelling measurements	170
1.4.5. Shore A Hardness measurement	170
1.4.6. DisperGRADER.....	170
2. Results and discussion	171
2.1. Infrared and UV-Visible spectroscopy	171
2.1. Mechanical properties and dispersion	172
2.2. Macromolecular architecture.....	176
2.1. Chemical modifications during photooxidation	178
2.1.1. Mechanism.....	179
2.1.2. Rate of oxidation and oxidation profiles	179
2.2. Macromolecular architecture and hardness changes	183
Conclusion	186
Supporting information	186
Conclusion générale.....	187
Conclusion générale et perspectives	189
Références bibliographiques	193

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Au fil des avancées techniques, les matériaux polymères ont connu un essor grandissant dans notre société. Leur déploiement massif résulte du large champ d'application de ces matériaux allant du secteur médical, au secteur agricole ou encore automobile. Aujourd'hui, les préoccupations de la communauté scientifique se tourne vers la durabilité de ces matériaux ; comment se dégradent-ils ? Comment limiter leur dégradation pour réduire leur impact environnemental ? Quelle stratégie de stabilisation employer ? Autant de questions auxquelles partenaires académiques et industriels tentent de répondre en multipliant les collaborations.

En effet, au cours de leur utilisation, les matériaux polymères sont soumis à divers facteurs environnementaux extérieurs ; les températures extrêmes, les agents chimiques, l'humidité, les radiations chimiques, le rayonnement UV ou encore l'oxygène. Ces facteurs agissent rarement de manière isolée mais plutôt en combinaison les uns des autres, ainsi on définit la photo-oxydation comme l'action conjuguée de l'oxygène et du rayonnement UV par exemple. Lorsqu'un matériau est exposé à ces différentes contraintes, cela entraîne nécessairement l'altération de ses propriétés physiques et chimiques. Les conséquences peuvent être variées, allant de la fissuration à la décoloration. Cela se traduit par une perte des propriétés dites « fonctionnelles » ou « d'usage », signifiant que le matériau ne remplira plus le cahier des charges qui lui était assigné. Comprendre comment les polymères réagissent à ces conditions et comment ils se dégradent au fil du temps et des contraintes est donc essentiel pour améliorer leur durabilité et leurs performances.

Ce travail de thèse est le résultat d'un partenariat entre l'entreprise Trelleborg Industrie SAS et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand autour de la dégradation du Nitrile Butadiene Rubber/Poly(Vinyl Chloride). Les mélanges NBR/PVC sont largement employés dans le secteur automobile pour réaliser des tuyaux flexibles, des joints ou encore des revêtements de câbles. Trelleborg SA les utilise notamment sous forme de flexibles pour le transport de carburant en milieu extérieur ce qui les expose particulièrement à la photooxydation. Ces tuyaux ont montré qu'en conditions d'usage des craquelures apparaissaient à leur surface, les rendant ainsi inutilisables. Les mélanges à base de caoutchouc sont particulièrement sensibles à ce phénomène notamment parce que lorsqu'ils s'oxydent, le mécanisme de réticulation entraîne une augmentation de la dureté de ces matériaux les rendant particulièrement sensible à la fissuration à cause d'effet de profil. Nous pouvons parler de profil de dégradation lorsque le critère suivi varie en fonction de l'épaisseur du matériau. Ces différences de propriétés entre la surface et le cœur d'un échantillon peuvent avoir plusieurs causes : la pénétration de la lumière ainsi que la diffusion de l'oxygène au sein du matériau jouent des rôles clé dans la photooxydation. Ces deux phénomènes vont être à l'origine d'une dégradation hétérogène de la matrice polymère.

Introduction générale

Pour comprendre comment les phénomènes sont corrélés les uns avec les autres, nous avons choisi d'appliquer une méthodologie multi-échelles sur des échantillons vieillis dans des conditions accélérées. En effet, ce choix nous permet de suivre les évolutions structurales, mais également macromoléculaires ou encore mécaniques à l'aide de multiples techniques de caractérisation. L'accélération des processus s'avère nécessaire pour pouvoir étudier les matériaux dans des délais raisonnables, tout en veillant à ce que cela reste en adéquation avec les phénomènes naturels. L'étude de matériaux complexes industriels présente des défis supplémentaires par rapport au suivi d'échantillons modèles, notamment en raison de la complexité de leur formulation ou géométrie. C'est pourquoi il est essentiel de développer des analyses variées et d'établir des corrélations entre les propriétés mesurées afin de décrire au mieux les processus de dégradation.

A travers cette étude nous nous sommes focalisés sur trois objectifs principaux :

- Mettre en évidence les corrélations qui existent entre les modifications structurales de nos mélanges et les pertes de propriétés fonctionnelles pour des mélanges vulcanisés complexes ;
- Appliquer ces modèles d'études à des formulations industrielles pour représenter au mieux les matériaux utilisés par le partenaire industriel ;
- Evaluer l'impact de charges telles que le noir de carbone, couramment utilisé ou du graphène, récemment décrit comme prometteur pour limiter la dégradation des matériaux.

Ce manuscrit s'articulera autour de six chapitres de façon à présenter la démarche expérimentale pour atteindre les objectifs décrits précédemment.

Le premier chapitre dresse un état de l'art non exhaustif des connaissances au sujet du vieillissement des matériaux élastomères diéniques ainsi que les brèves études sur le vieillissement de mélanges NBR/PVC. Une présentation des charges auxquelles nous nous sommes intéressés, à savoir le noir de carbone et le graphène, ainsi que leur influence sur le vieillissement sera également faite. Cette étude bibliographique montre que le vieillissement de mélanges caoutchoutiques est complexe et a fait l'objet de peu de recherche, tout comme la caractérisation aux différentes échelles de matériaux chargés vieillis.

Le second chapitre décrit les formulations étudiées, les procédés de mélangeage et de mise en forme ainsi que les différentes techniques de caractérisation choisies pour décrire nos matériaux.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude du mécanisme de dégradation des polymères composant nos mélanges, le NBR et le PVC ainsi que des mélanges modèles non réticulés. Dans un second temps, nous sommes passés à la caractérisation d'un mélange réticulé et avons mis en lumière les liens entre les modifications observées aux différentes échelles et l'apparition de craquelure. Pour cela, la

Introduction générale

thermoxydation du mélange est également traitée par comparaison. Ceci fait l'objet du quatrième chapitre.

Le cinquième chapitre porte sur l'étude d'un mélange non chargé réticulé mais avec une formulation plus complexe afin d'étudier l'influence d'un changement de système de vulcanisation mais surtout de l'incorporation d'un stabilisant thermique au sein du mélange. L'objectif étant de voir si un stabilisant capable de protéger le matériau lors de la mise en œuvre pouvait améliorer sa photosabilité. Par la suite, nous avons également introduit du noir de carbone au sein de ce mélange modèle et avons tenté de relier les diverses observations faites à celles obtenus pour des mélanges industriels à taux de noir de carbone variable.

Enfin, la dernière partie traite de l'ajout de graphène au sein du mélange et de la comparaison entre des composites avec graphène et noir de carbone vis-à-vis de la photooxydation. Le graphène a fait récemment l'objet de nombreuses études qui ont montré qu'il présentait un fort intérêt pour la stabilisation de matériau. Cependant, peu concernait le graphène dans des mélanges caoutchoutiques. Nous avons donc voulu tester son potentiel en tant que charge dans les mêmes conditions de mélangeage industriel que pour le noir de carbone.

CHAPITRE 1 :

ETAT DE L'ART

Partie A – Problématique et Matériaux

1. Contexte et problématique industrielle

1.1. Le groupe Trelleborg et le monde des tuyaux

En 1905, Henry Dunker crée l'entreprise Trelleborgs Gummifabriks AB à Trelleborg, en Suède. Rapidement, celle-ci devient l'un des leaders nordiques de la production de produits en lien avec le caoutchouc comme les pneus de voiture ou de vélo. Dans les années 90, alors que le groupe est en pleine expansion, une nouvelle stratégie se met en place, choisissant de se dédier au développement de matériau caoutchouc pour le secteur industriel. Pour cela, l'acquisition de sociétés lui permet de se placer en bonne position sur le marché mondial et pour son 100^{ème} anniversaire Trelleborg Gummifabriks AB devenu plus simplement Trelleborg AB au fil des ans, est l'une des industries mondiales les plus importantes ; une présence dans 40 pays et environ 21 700 employés. L'entreprise a continué son développement au travers de nouvelles acquisitions qui lui ont permis de s'implanter sur un grand nombre de secteurs. Aujourd'hui, Trelleborg AB se décrit comme le leader mondial de solutions polymères techniques et s'emploie à fournir des produits et solutions pour 14 secteurs différents, allant de domaine de l'agriculture en passant par le médical ou encore le secteur minier [1]. Pour cela, le groupe Trelleborg est organisé selon trois zones commerciale (Business area) : Trelleborg Industrial solutions, Trelleborg Sealing solution et Trelleborg Wheel systems. Celles-ci sont elles-mêmes sous catégorisées sous forme d'unités commerciales (Business Unit) [2]. Parmi celles-ci, se trouve Trelleborg Fluid Handling solution, chargée de proposer des solutions pour le transfert de pétroles et gaz pour des applications marines, ou encore le transfert de fluides pour des applications industrielles. Des tuyaux flexibles sont développés et fabriqués pour répondre à ces problématiques [3].

1.2. Le tuyau de pompe à essence

La conception de tuyaux flexibles repose sur un savoir-faire et une technologie que l'entreprise Trelleborg a développé au fil des années. Par « tuyau flexible » est entendu un tube flexible composé d'un tube intérieur, d'un renforcement et, en règle générale, d'un revêtement extérieur. La notion de « flexible » décrit un tuyau que l'on peut raccorder par l'une ou les deux extrémités de celui-ci (Norme ISO 8330:2022). En fonction des applications visées, les composants peuvent être modifiés, que ce soit pour les raccords ou encore les embouts.

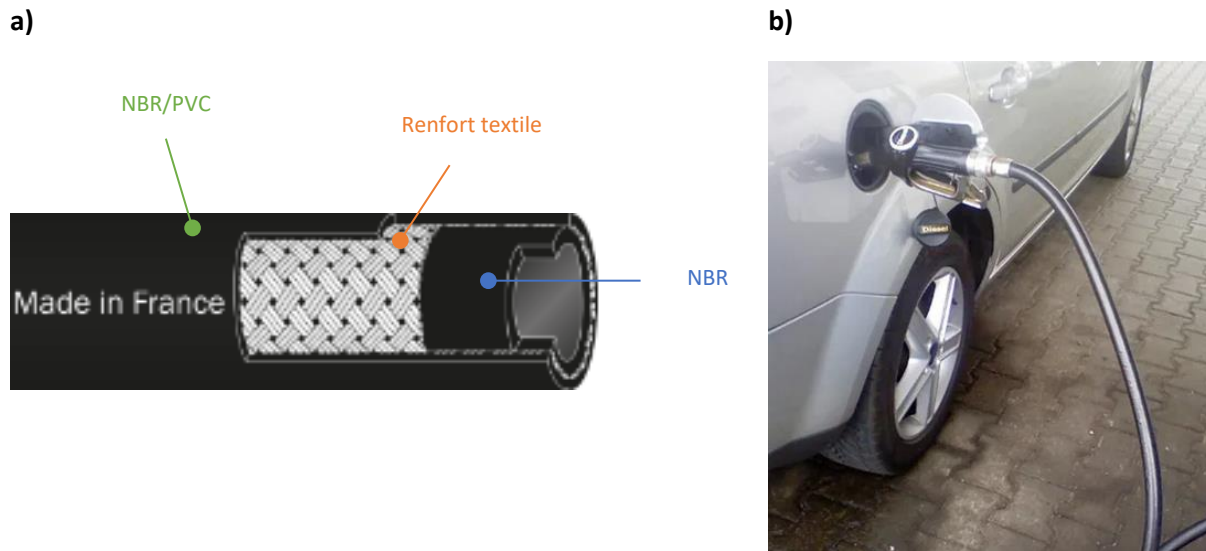


Figure 1. a) Schéma d'un tuyau de référence Volukler [4] et b) mise en application d'un tuyau Volukler [5]

Les travaux de cette thèse ont porté sur le mélange NBR/PVC utilisé pour équiper les pompes à essence et distribuer les carburants. Ces tuyaux sont composés d'un tube intérieur en NBR, choisi pour sa forte résistance à l'essence, renforcé par des fils textiles torsadés. Le revêtement utilisé est un mélange NBR/PVC, il est donc soumis à l'environnement extérieur. La Figure 1a est une représentation schématique de l'un de ses tuyaux, connu sous la référence Volukler chez Trelleborg.



Figure 2. Photographie d'un tuyaux usés qui présente des craquelures visibles

La problématique soulevée par l'équipe de développement matériaux Trelleborg autour de ces tuyaux est née d'un constat : lors de l'utilisation de tuyaux faits de mélange NBR/PVC des craquelures apparaissent en surface. Au vu de l'environnement particulièrement ensoleillé dans lequel certains tuyaux sont utilisés, l'équipe s'est demandé quelle pouvait être l'influence de cette exposition sur les matériaux. La formation de craquelures sur les tuyaux est un défaut majeur qui mène à leur fin de vie de façon prématurée puisqu'elles traduisent une perte des propriétés d'usage, elle n'est donc pas

acceptable. L'objectif pour l'entreprise est alors de comprendre ce qui mène à cette perte de propriétés fonctionnelles, quels sont les changements, toutes échelles confondues, et comment les caractériser ? Comment améliorer les formulations ? Quels rôles jouent les différents constituants d'une formulation sur la dégradation ? Quels sont les paramètres que nous pouvons maîtriser pour éviter ou ralentir cette dégradation ? Les études menées dans cette thèse se sont attachées à répondre à ces questions.

2. Le Nitrile butadiène rubber (NBR)

2.1. Généralités

Le *Nitrile butadiène rubber* (NBR), ou également appelé caoutchouc nitrile fut breveté pour la première fois en 1934 par les chimistes allemands Erich Konrad et Eduard Tschunkur et est particulièrement utilisé parce qu'il est résistant aux carburants [6]. Ce composé, faisant partie de la famille des élastomères, est synthétisé par polymérisation radicalaire en émulsion et est un copolymère statistique formé de monomères acrylonitriles et d'unités butadiènes, représenté sur la Figure 3 [7]. C'est un polymère amorphe.

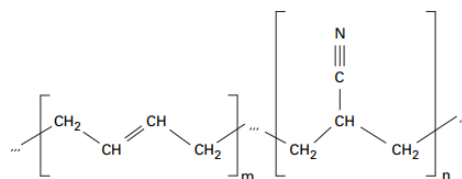


Figure 3. Schéma de la structure du Nitrile butadiène rubber

Les groupements nitriles étant polaires, cela permet au polymère d'avoir une résistance importante aux huiles minérales, fuels et graisses. A l'inverse, il est très sensible aux substances polaires telles que les cétones et esters avec lesquelles il aura de fortes interactions. Les parties butadiènes, apportent quant à elle la souplesse, même à basse température. Les différents grades de NBR proposés sur le marché ont un taux d'acrylonitrile compris entre 18 et 50% ; selon les applications visées, les industriels peuvent ajuster ce paramètre. En effet, cela va avoir un impact direct sur la température de transition vitreuse du matériau et donc sur les possibilités d'utilisation. Un NBR possédant un taux élevé d'acrylonitrile aura alors une transition vitreuse proche de l'ambiante, ce qui en restreint les applications. Actuellement, les grades les plus employés sont ceux dont le taux d'acrylonitrile se situe entre 28 et 40% ; à bas taux d'acrylonitrile, le copolymère est plutôt utilisé pour des adhésifs ou des joints. A plus haut taux, il sera employé pour des tuyaux transportant des carburants et des équipements hydrauliques [6,8].

2.2. Mise en œuvre

Afin de répondre aux exigences du cahier des charges, les produits à base d'élastomères sont généralement réticulés, on les associe alors à des agents de réticulation. L'ensemble des composants utilisés forme ce qu'on appelle une formulation, que chaque industriel ajuste selon les objectifs visés. Les élastomères sont mis en œuvre selon trois grandes étapes : le mélangeage, la mise en forme et la réticulation de la matrice. Lorsque la réticulation est faite à l'aide de soufre, on parle de vulcanisation [9].

2.2.1. Mélangeage

L'étape de mélangeage consiste à introduire tous les composants d'une formulation au caoutchouc brut, aussi appelé « gomme ». Avant d'ajouter le reste des ingrédients de la formulation, la plastification de l'élastomère est nécessaire ; celle-ci consiste à mastiquer l'élastomère par échauffement, cisaillement et oxydation de la matière. Lorsque l'élastomère est suffisamment plastifié, il est alors possible d'incorporer le reste de la formulation. L'objectif étant de disperser et d'homogénéiser le plus possible les composés, cela ayant un impact sur les propriétés finales du matériau obtenu. Pour cela, le choix du mélangeur est primordial, sachant que l'on en distinguera deux types dans ce chapitre : les mélangeurs internes et les mélangeurs ouverts.

2.2.1.1. *Mélangeur interne (Type Banbury)*

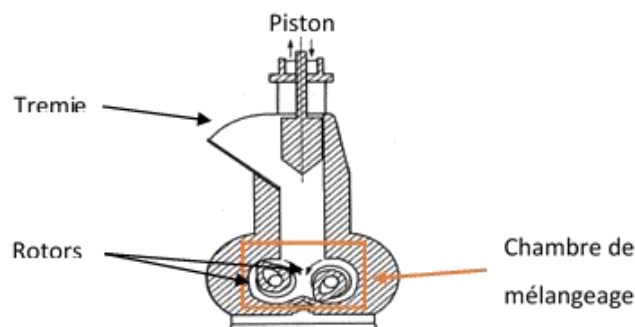


Figure 4. Schéma d'un mélangeur interne

Les mélangeurs internes (Figure 4) sont tous bâtis selon le même modèle, à savoir : une chambre dans laquelle la matière va être mélangée et où l'on trouve des rotors ayant un mouvement rotatif contraire. Deux zones de cisaillement sont distinguées, visant à rendre l'état de dispersion et de distribution des ingrédients maximal au sein du mélange [10] :

- la zone située entre l'extrémité des rotors et la paroi de la chambre et dans laquelle une action dispersive s'exerce,
- la zone située au centre de la chambre entre les deux rotors dans laquelle une action distributive s'exerce.

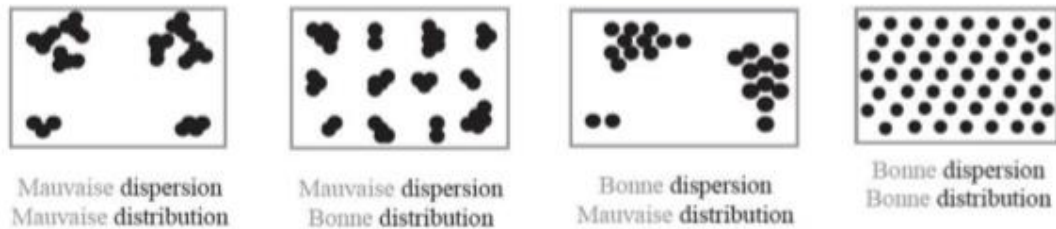


Figure 5. Schéma des phénomènes de dispersion et de distribution [10]

La Figure 5 décrit les phénomènes de dispersion et de distribution et permet de comprendre pourquoi il est important de combiner les deux effets pour avoir une meilleure répartition des composés au sein du matériau.

Par la suite, la chambre est mise sous pression par l'abaissement d'un piston vertical, augmentant ainsi la vitesse d'incorporation des ingrédients. La vitesse des rotors est réglable grâce à un tableau de commande extérieur mais augmenter la vitesse entraîne également une augmentation de la température dans la chambre. Un système de refroidissement dans lequel circule de l'eau froide permet ainsi de limiter l'échauffement. La température est contrôlée grâce à un thermocouple situé en surface interne de la chambre. Le mélange est ensuite évacué par la trappe de déchargement et nécessite généralement d'être repris sur mélangeur ouvert afin d'incorporer certains ingrédients réactifs aux hautes températures (agents de réticulation) et de le refroidir.

2.2.1.2. Mélangeur ouvert (Outil à cylindre)

Un mélangeur ouvert est constitué de deux cylindres parallèles ayant un sens de rotation inverse, des vitesses de rotation différentes et un écartement ainsi qu'une température réglable. La gomme est écrasée entre ces deux cylindres, comme décrit en Figure 6, ce qui va progressivement créer un bourrelet de caoutchouc plus ou moins important, selon l'écartement choisi. La reprise se fait à une température bien moindre que dans la chambre du mélangeur interne, de manière à refroidir le mélange et permettre l'incorporation d'agents de vulcanisation sans craindre une réaction non désirée [7].

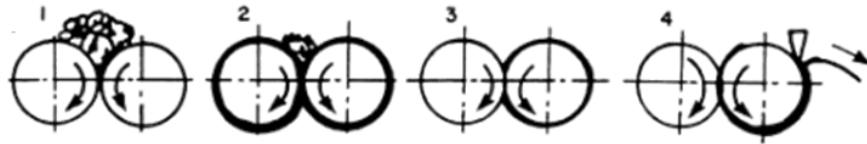


Figure 6. Schéma des étapes de mélangeage sur outil à cylindre (mélangeur ouvert) : 1) mélange placé entre les deux cylindres, 2) écrasement du mélange et formation d'un bourrelet de caoutchouc, 3) homogénéisation du mélange et mise à l'épaisseur désirée, 4) Sortie du mélange

2.2.2. Mise en forme

Afin de donner au matériau sa forme finale, différents procédés de mise en forme existent ; l'extrusion, le moulage, et le calandrage sont parmi les plus répandus.

- L'extrusion : consiste à faire passer la matière au sein d'une machine à vis le long de laquelle il est possible d'appliquer des gradients de température. Cette technique est particulièrement utilisée pour fabriquer des profilés de type tuyaux, joints, câbles, ... ;
- Le moulage : avec une presse et un moule une pression définie est appliquée afin de donner la forme voulue au mélange d'élastomère de manière irréversible. Il est possible de réaliser des moulages par compression, par transfert ou encore par injection, selon l'objet à fabriquer ;
- Le calandrage : le mélange est laminé entre des cylindres dont l'écartement et la température sont contrôlés. Cela permet d'avoir des plaques de quelques millimètres.

2.2.3. Vulcanisation

Les élastomères sont des matériaux particuliers : majoritairement amorphes et constitués de longues chaînes enchevêtrées les unes dans les autres dont la cohésion est due à des liaisons d'énergies faibles type Van Der Waals. Cela leur confère d'étonnantes propriétés, notamment celles d'être « caoutchoutiques » et « collants » à température ambiante. Cet état limite fortement leur utilisation, c'est pourquoi pour contrer l'écoulement des chaînes et le comportement viscoélastique qui en découle, un processus de vulcanisation a été mis au point en 1839 par Goodyear. Le principe consiste à créer des liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires tout en leur laissant suffisamment de mouvement pour que l'élastomère conserve sa souplesse. On parle alors de la formation d'un réseau tridimensionnel et de nœuds de réticulation qui sont représentés en Figure 7. Ainsi, lorsqu'il sera soumis à une déformation, les forces de rappel s'exerçant lui permettront de retrouver sa forme initiale [11,12].

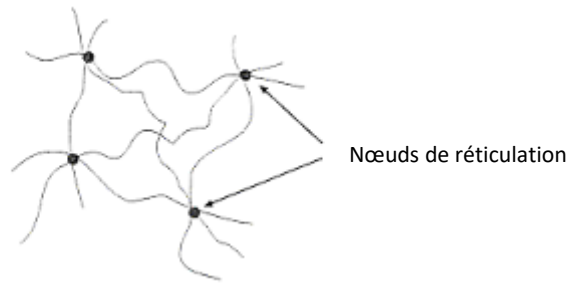


Figure 7. Schéma d'un réseau réticulé et des nœuds de réticulation [12]

Pour que cette réaction ait lieu, il est nécessaire d'apporter de l'énergie au système, généralement en le chauffant, et d'avoir des sites réactifs (*i.e.* des doubles liaisons ou des insaturations) ainsi qu'un agent de vulcanisation, c'est une réaction irréversible. Le système de vulcanisation le plus utilisé est composé de soufre S_8 en présence d'activateur et accélérateur de vulcanisation. Pour que le soufre puisse agir, il faut qu'il soit en présence d'insaturations, ce qui le rend efficace pour les élastomères diéniques (NR, NBR, EPDM, ...). Des ponts soufrés sont créés entre deux macromolécules par réaction sur les doubles liaisons, l'emploi d'activateur et accélérateur est nécessaire car sans cela, la réactivité du soufre est particulièrement lente et son rendement faible. Lors de la réaction de réticulation, des ponts de différentes longueurs peuvent se former, cela ayant une incidence sur la densité de réticulation de l'élastomère et donc sur son comportement final. Les différents types de ponts sont décrits en Figure 8. Le système dit « classique » permet de créer des ponts polysulfures et d'avoir de bonnes propriétés mécaniques et dynamiques tandis qu'un système « efficace » apportera une meilleure tenue en vieillissement mais impactera les propriétés mécaniques. Un compromis, « semi efficace » avec création de ponts disulfures est souvent recherché si les attentes concernant le produit final le permettent [11,13,14].

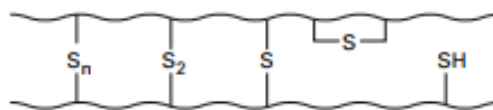


Figure 8. Schéma des différents ponts soufrés pouvant se former lors de l'étape de vulcanisation [14]

Parmi les activateurs les plus rencontrés, il y a l'oxyde de zinc (ZnO) utilisé en combinaison avec l'acide stéarique. Leur réaction va donner lieu à un sel de zinc qui en réagissant avec les accélérateurs de vulcanisation est capable de former un complexe activant le soufre. Les accélérateurs se distinguent quant-à-eux de par leur vitesse d'action. Il existe des accélérateurs « lents » (1,3-diphénylguanidine (DPG)), « rapides » (disulfure de mercaptobenzothiazyle (MBTS), N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide (CBS)) et « ultra-accélérateurs » (Disulfure de tétraméthyle thiurame (TMTD), carbamates de zinc).

3. Le poly(chlorure de vinyle) (PVC)

3.1. Généralités

Dans la seconde partie du 19^{ième} siècle, les polymères synthétiques connaissent un essor conséquent ce qui pousse la communauté scientifique à s'affranchir de leurs défauts, notamment leur faible tenue à l'eau, au feu ou encore au soleil, et à les perfectionner. C'est alors en 1912 qu'un processus de fabrication du polychlorure de vinyle (PVC) est mis au point, même si déjà un siècle auparavant des recherches en faisaient mention. A ce moment-là, le PVC vient répondre à plusieurs problèmes industriels, notamment les surproductions d'acétylène et de chlore. Les enjeux sont importants mais les complications également puisqu'il s'avère particulièrement difficile à mettre en œuvre : les producteurs se retrouvent face à un matériau fragile et surtout instable vis-à-vis de la température et du rayonnement UV. Des recherches ont alors été menées afin de pallier ces difficultés et ont entraîné le développement de plastifiants et stabilisants entre autres [15,16].

Aujourd'hui, le polychlorure de vinyle est l'un des matériaux plastiques le plus produit et utilisé, derrière le polyéthylène, il représente 20% de la production de plastique mondiale [17]. Ses applications sont diverses et variées et il se retrouve dans de nombreux produits du quotidien tels que nos profilés de fenêtres, nos revêtements de sols ou encore nos emballages [16].

Si à l'origine, il était fabriqué par réaction entre de l'acétylène et du chlore, le PVC est dorénavant produit par réaction entre de l'acide chlorhydrique et de l'éthylène en présence d'oxygène. La polymérisation est ensuite une polymérisation radicalaire, le plus souvent en suspension. Il appartient à la famille des polymères thermoplastique et est considéré comme amorphe, ou très faiblement cristallin. Son monomère est représenté sur la Figure 9 suivante.

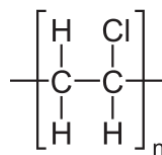


Figure 9. Schéma de la structure du poly(chlorure de vinyle)

Si les applications du PVC sont aussi diverses c'est parce qu'il est résistant aux chocs et à de nombreux agents chimiques. Il présente aussi de bonnes propriétés diélectriques et de retardateur de flammes. Cependant non formulé, il reste un matériau très rigide, sa dureté Shore A est notamment comprise entre 30 et 80 unités. Cette rigidité s'explique par la forte attraction qui réside entre les atomes de chlore et les atomes d'hydrogène de chaînes proches [17]. Pour pouvoir utiliser le PVC dans des applications qui nécessitent plus de souplesse, on lui ajoute alors des plastifiants. C'est pour cette

raison qu'il existe en réalité plusieurs gammes de PVC allant du PVC plastifié, au PVC semi-rigide et rigide.

3.2. La plastification du PVC

La plastification du PVC permet de réduire les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaire du PVC, lui conférant ainsi plus de souplesse. Cela se traduit notamment une baisse de sa transition vitreuse, un module élastique et une contrainte à rupture plus bas que pour un PVC non plastifié [18,19]. Pour plastifier un PVC, il est possible de le modifier chimiquement, c'est ce qu'on appelle une plastification interne. Cependant, la méthode privilégiée par les industriels est la plastification dite externe.

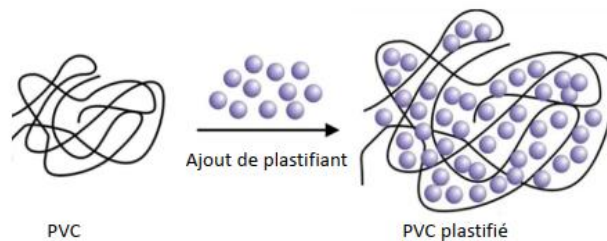


Figure 10. Plastification du PVC [20]

Plusieurs théories autour du mécanisme de la plastification ont émergé, parmi celles-ci on trouve notamment [18,19,21]:

- La plus répandue, celle de lubrification : elle postule que le plastifiant va réduire les forces de liaison entre les différentes chaînes moléculaire et agir en tant que solvant pour le polymère (Figure 10);
- la théorie des gels, selon laquelle le plastifiant pourrait briser les liens qui existent entre les chaînes du réseau polymère et qui ne seraient pas permanents. On parle alors de solvation, désolvation de ces zones et cela expliquerait la meilleure efficacité des plastifiants qui sont libres d'agir sur différents sites ;
- la théorie du volume libre qui part du principe que même à la température absolue de 0 K, un polymère dispose en partie d'espaces entre les molécules (volume libre) qui permettent des mouvements de la maille. Les moyens dont peuvent agir le plastifiant sont multiples : diminution de la masse moléculaire par augmentation du nombre de groupes terminaux, augmentation de la longueur des chaînes par plastification interne, augmentation de la possibilité de mouvement des chaînes...

4. Les mélanges de polymères et le cas du NBR/PVC

Les mélanges de polymères sont des matériaux composés de deux, ou plus, polymères qui sont physiquement mélangés ensemble. Le développement de ces matériaux devient significatif dans les quarante dernières années car ils présentent un large choix de propriétés et performances qui vont au-delà de celles des polymères seuls et permettent notamment de répondre à des attentes parfois contradictoires [22–24].

Combiner des polymères existants afin d'obtenir un produit intéresse particulièrement le monde industriel puisque cela a également un intérêt économique : les dépenses nécessaires à la recherche et au développement de ces matériaux sont moins importantes. A titre d'exemple, le HNBR (hydrogenated NBR) a été mis au point pour pallier la faible tenue du NBR à l'oxydation et améliorer sa durabilité. Cependant, cet élastomère présente aujourd'hui encore un coût trop important pour de nombreux industriels qui préfèrent alors choisir d'associer le NBR à d'autres polymères (tels que l'EPDM, le PVC, ...) pour améliorer leurs produits. Cela leur permet également de limiter les coûts de production en conservant leurs procédés de production même s'il s'avère qu'en pratique cela nécessite des ajustements [25].

De plus, Les mélanges de polymères peuvent être catégorisés selon deux grandes familles en fonction de leur morphologie : les mélanges miscibles et les mélanges immiscibles. Un mélange miscible est un mélange composé d'une seule phase homogène. Les propriétés finales et le comportement d'un mélange sont directement liés à la composition chimique du mélange mais également de sa morphologie [26].

4.1. Théorie de miscibilité des polymères

Le comportement des phases d'un mélange polymère est l'un des paramètres clé ; si la plupart des mélanges sont immiscibles initialement, obtenir un mélange miscible ou *compatible* reste l'objectif de nombreuses études. La formation d'une seule phase est la meilleure façon d'avoir un mélange intéressant, les propriétés thermiques et mécaniques deviennent alors dépendantes du ratio de ses composants, ce qui les rend facilement ajustables et favorise les synergies [24,25]. En pratique, les polymères sont rarement parfaitement miscibles, il existe en réalité un large spectre sur lequel un mélange peut être miscible ou immiscible mais également partiellement miscible, présenter des micro-hétérogénéités et cela peut varier en fonction de sa composition ou de la manière dont il a été mis en œuvre. On parle aussi de compatibilité/incompatibilité lorsque l'on cherche à stabiliser la dispersion d'une phase de polymère A dans un polymère B d'un mélange immiscible et pour faire référence à

l'homogénéité des propriétés finales d'un matériau. Il n'y a pas besoin qu'il y ait interpénétration des chaînes, contrairement à la miscibilité.

L'intérêt pour ces mélanges étant croissant, mettre au point des modèles afin de prédire le comportement des polymères lors du mélangeage présente un vrai enjeu. La miscibilité est principalement régie par la thermodynamique des mélanges et est influencée par différents facteurs : la structure chimique des polymères, ou des interactions spécifiques qu'il pourrait y avoir entre eux. Pour former une seule phase, il est nécessaire que les composés aient des propriétés similaires ; des polymères de polarités proches ont de grande chance d'être miscibles car les forces d'adhésion seront plus importantes par exemple [23].

4.2. Les mélanges NBR/PVC

Si aujourd'hui de nombreux mélanges polymères sont commercialisés, le mélange NBR/PVC fut l'un des premiers à être disponible sur le marché. Il a été montré qu'ajouter du NBR au PVC permettait de plastifier le PVC sans être sujet à la migration du plastifiant. Le PVC qu'on ajoute au NBR est censé améliorer sa tenue à l'ozone, au vieillissement thermique ou encore aux composés chimiques [27,28]. Il est cependant intéressant de se demander si ces améliorations sont dues à une vraie synergie entre le NBR et le PVC ou si elles peuvent être liées à des effets de dilution, notamment lorsqu'il est question de protéger le NBR de l'oxydation [29].

Dans leurs travaux, K.E. George *et al.* [30] ont cherché à déterminer la méthode optimale de mélanger du NBR et du PVC à l'état fondu en fonction de la composition et la température de mélangeage. Ils souhaitaient notamment éviter la dégradation des polymères qui peut survenir lorsque l'on travaille aux hautes températures, qui sont pourtant nécessaires pour faire fondre les composés. Ils ont donc préparé des mélanges NBR/PVC sur un plasticorder Brabender, un mélangeur interne de laboratoire, sur lequel la vitesse de rotation des rotors est gardée constante à 30 rpm et le temps de mélangeage est fixé à 5,5 min. Ils ont observé que pour une fraction massique de 20 %, une température de 145 °C est la plus adaptée ; en dessous, le PVC n'est pas parfaitement fondu tandis qu'au-dessus, cela génère de la dégradation. Ces résultats, valables dans des conditions expérimentales précises, permettent tout de même d'appréhender les difficultés de mélangeage qui peuvent survenir lors de cette première étape.

Dans la littérature, le mélange est décrit comme miscible, partiellement miscible et parfois immiscible selon les techniques d'analyses employées ainsi que la composition du copolymère NBR [27,31–33]. En se basant uniquement sur les paramètres de solubilité des deux polymères, Coleman *et al.* [34] ont estimé qu'il existait une fenêtre allant de 35 à 42% d'acrylonitrile dans le NBR pour que le

mélange NBR/PVC soit miscible. Une étude expérimentale menée par Zakrzewski [35] montre que les mélanges peuvent être miscible pour des taux d'acrylonitrile dans le NBR allant de 23 à 45%.

Pour expliquer cette miscibilité, il est important de souligner que le PVC est tout d'abord un fort accepteur d'électrons, cela lui permet alors d'interagir avec le NBR dont les groupements nitriles sont des groupements nucléophiles. Ces interactions spécifiques vont permettre de créer des liaisons faibles et de rendre le mélange totalement ou partiellement miscible [27]. La miscibilité des mélanges NBR/PVC est généralement constatée par des mesures de transition vitreuses réalisées par DMTA ou DSC. En effet, cette propriété répond à la loi des mélanges de Fox, elle varie donc en fonction des ratios de chacun des constituants [36] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad \text{Éq. 1}$$

Dans cette relation, T_g désigne la transition vitreuse du mélange, T_{gi} et w_i sont respectivement la transition vitreuse et la fraction massique des constituants i .

N.R. Manoj *et al.* [31] ont étudié des mélanges NBR/PVC préparés à l'état fondu sur un plasticorder, à 180°C, à 60 rpm pendant 6min et contenant plusieurs ratios en NBR et en PVC. Le NBR utilisé contient 34% d'acrylonitrile. Les résultats obtenus pour l'analyse de ces mélanges sont reportés dans le Tableau 1 et illustrent bien le fait que le mélange est miscible dans la plupart des configurations testées, exception faite du le mélange 25/75 pour lequel l'analyse par DSC montre trois transitions vitreuses. Les auteurs attribuent cela à la présence de micro-hétérogénéités détectées uniquement par DSC car l'appareil serait plus sensible.

Tableau 1. Transition vitreuse (en °C) obtenue par calorimétrie (DSC) et analyse dynamique mécanique (tan δ), résultats issus des travaux de N.R. Manoj *et al.* [31]

Echantillon	T _g obtenue par	
	DSC	tan δ
NBR	-32	-19.2
75/25 NBR/PVC	-20.6	-7.2
50/50 NBR/PVC	1.2	22.6
25/75 NBR/PVC	8.6, 39, 71.5	56.7
PVC	83	98.6

Des résultats similaires ont été observés par M.C. Senake Perera et son équipe [32] pour un mélange NBR/PVC (50/50) à base de NBR possédant 34% d'unité acrylonitrile et préparé à l'état fondu également. Les analyses de transitions vitreuses par DMTA ne montrent qu'une seule transition dont la température est située entre les valeurs de celles des polymères purs. C.B. Wang *et al.* [33], ont quant à eux travaillé avec des NBR possédant deux taux différents d'acrylonitrile : 31 et 44%, qu'ils ont

mélangé à du PVC selon différents ratios. Ils observent des similarités avec les auteurs cités précédemment pour le mélange NBR31/PVC, quelle que soit la composition du mélange. Néanmoins, le mélange NBR44/PVC est décrit comme partiellement miscible puisque deux transitions vitreuses sont observées, à la fois par analyse DSC et par analyse DMTA. La transition à plus basse température est proche de celle du NBR pur et ne varie pas en fonction du taux de PVC ; ils concluent alors à la formation d'une phase riche en NBR tandis que la seconde transition vitreuse serait révélatrice d'une phase miscible hétérogène. Des images obtenues par microscopie électronique en transmission (TEM) montrent elles aussi clairement la présence des deux phases.

4.3. Les charges carbonées

À l'état initial, les élastomères ont un comportement plastique qui est traité par le procédé de vulcanisation afin qu'ils acquièrent des propriétés élastiques. Afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques, des charges peuvent également être incorporées à la formulation, on parle alors de charges de renfort.

4.3.1. Le rôle de renfort des charges

Pour qu'une charge exerce un effet renforçant, la morphologie ainsi que les propriétés physico-chimiques qu'elle possède vont être des paramètres clés. Parmi leurs caractéristiques intrinsèques importantes il y a notamment la taille de particule, la surface spécifique et l'activité de surface [37,38].

- La structure et taille de particule : la taille des particules a une influence, plus elle est faible, plus cela améliore la dispersion des charges dans la matrice. La formation d'une structure à grande échelle est également nécessaire pour générer un effet renforçant, une forme irrégulière des agrégats facilite aussi la dispersion. On distingue trois échelles de structures, selon la taille des éléments, qui sont représentées Figure 11. Dans un premier temps des particules primaires sont formées, aussi appelées « nodules » (15-300 nm). Elles vont rapidement s'agglomérer et former des agrégats (80-500 nm) et enfin des amas de taille plus conséquente appelés agglomérats (jusqu'à 100 µm). Ce sont les forces attractives de type Van Der Waals qui permettent aux agglomérats de rester assemblés [39–41].

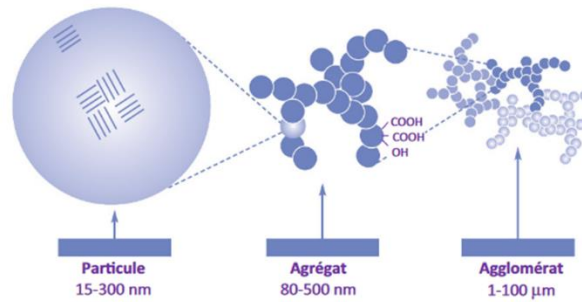


Figure 11. Schéma des différentes échelles de particules [40]

- La surface spécifique : la surface spécifique, représentant la surface disponible pour un contact entre la matrice et la charge. Elle définit également la porosité de la charge, sachant que la taille des chaînes élastomériques est de l'ordre macroscopique, une porosité de taille inférieure limitera la pénétration des pores par les chaînes et donc les interactions,
- L'activité de surface : elle joue un rôle prépondérant dans les interactions charge-charge et charge-élastomère et fait intervenir de phénomènes divers comme des interactions de Van Der Waals. Les groupements chimiques que l'on peut trouver à la surface des charges sont responsables de ces interactions. A titre d'exemple, à la surface du noir de carbone des groupements polaires (-OH) sont généralement présents, ce qui peut favoriser les réactions chimiques avec les élastomères polaires (NBR).

En plus de ces caractéristiques propres à la charge, l'état de dispersion et de distribution des charges est très important. Plus celui-ci va être bon, plus la charge jouera un rôle de renfort.

Les mécanismes régissant l'effet de renfort ne sont pas encore parfaitement élucidés. Dans le cas de charges de taille nanométrique et pour des fractions volumiques en mélange conséquentes on parle généralement d'un renforcement par réseau de charges. On considère alors que la probabilité que vont avoir les charges d'entrer en contact n'est plus négligeable. Ce réseau est à l'origine de l'amélioration des propriétés globales. L'activité de surface de la charge prend alors de l'importance puisqu'elle va régir les interactions charges—charges ainsi que charges-élastomères. Les interactions charges/élastomères vont gouverner l'organisation du polymère autour de la charge, formant une zone que l'on appelle « bound rubber ».

4.3.2. Le noir de carbone

Le noir de carbone est un matériau constitué de carbone élémentaire obtenu industriellement soit par combustion (noir de fumée, noir tunnel, noir de fourneau) soit par décomposition thermique (noir thermique) d'hydrocarbures ou gaz naturels. Selon le procédé, des propriétés bien spécifiques ainsi

que des structures différentes sont obtenues. A l'origine, utilisé comme pigment pour les encres, le noir de carbone est aujourd'hui massivement utilisé par l'industrie du caoutchouc (90% [42]), pour le renfort de divers produits et particulièrement des pneumatiques.

Afin de rendre simplifier la classification des différents grades de noir de carbone, une nomenclature spécifique a été éditée par l'organisme de normalisation ASTM afin de reprendre ses caractéristiques. Cette classification est composée de quatre caractères ; une lettre suivie de trois chiffres :

- La première lettre indique l'influence du noir de carbone sur la réticulation du matériau (N : normale, S : ralenti la vitesse). Généralement, les noirs de carbone issu du procédé au fourneau sont classés N tandis que cet du procédé tunnel seront classés S,
- Le premier chiffre fait référence à la granulométrie du noir de carbone allant de 1 (fine) à 9 (grossière), celle-ci étant liée à la surface spécifique de noir de carbone,
- Enfin, le deuxième et troisième chiffre sont des numéros d'ordre, déterminés de façon arbitraire [13,14].

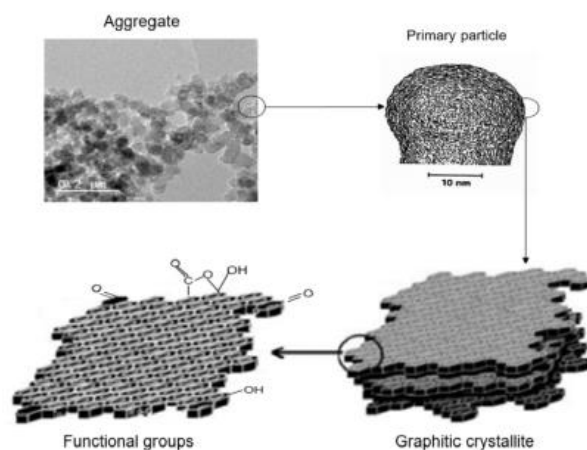


Figure 12. Structure du noir de carbone et chimie de surface [38]

4.3.3. Le graphène

Le graphène est un matériau en deux dimensions, idéalement parfaitement plat, qui forme le graphite lorsqu'on en empile plusieurs couches, des nanotubes de carbones lorsqu'on l'enroule ou encore des fullerènes lorsqu'il est sous forme de sphères. Il est composé d'atomes de carbones, reliés entre eux par des liaisons simples C-C σ .

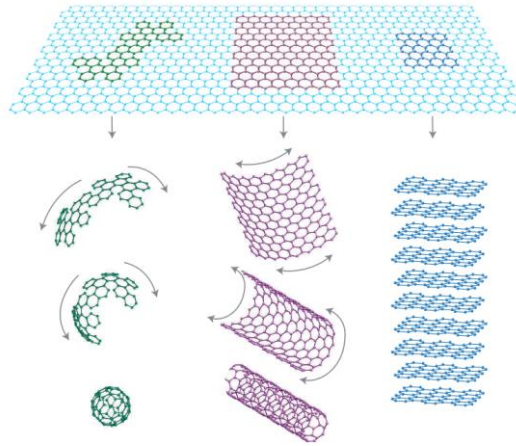


Figure 13. Représentation des différentes dimensions du graphène [43]

Dans le cadre du développement de nouvelles formules et toujours dans le but de l'amélioration des propriétés des matériaux, le graphène a été testé comme charge dans les élastomères. C'est un bon candidat en tant que tel car il possède un module d'élasticité d'environ 1 TPa, une conductivité thermique importante ou encore une large surface spécifique, permettant ainsi de l'utiliser pour diverses applications [44].

En même temps que l'intérêt grandissant pour le graphène, différentes méthodes de préparation ont vu le jour. L'objectif étant, d'obtenir du graphène sans défaut, à bas coûts et d'une manière qui puisse être adapté à l'industrialisation. On peut donc citer :

- L'exfoliation mécanique : consiste à décoller les couches de graphène formant du graphite à l'aide d'un ruban d'adhésif. Cette méthode permet d'avoir un graphène de bonne qualité mais il n'est pas possible de l'adapter à une production industrielle, elle est donc réservée à la recherche,
- L'exfoliation en phase liquide : consiste à mettre du graphite dans un solvant organique et de l'exposer à des ultrasons afin de faciliter l'exfoliation. La méthode est coûteuse, est difficilement transposable à plus large échelle et n'est pas respectueuse de l'environnement à cause de l'utilisation de solvants organiques,
- L'exfoliation thermique : consiste à soumettre le graphène à un choc thermique. La méthode est très utile quand il est nécessaire de produire une grande quantité de graphène,
- La déposition de vapeur chimique (CVD) : consiste à déposer les réactifs sous forme de gaz dans un substrat de nickel. A haute température, les hydrocarbures à la surface du métal vont se décomposer, en entrant en contact avec les gaz une réaction va alors se produire, conduisant à la formation du graphène.

De plus, il a été démontré que dans certains matériaux une faible quantité de graphène suffit à obtenir des matériaux hautes performances, ce qui le rend d'autant plus intéressant [44]. Verghese *et al.* [45] ont incorporé du graphène dans du NBR et ont comparé les propriétés mécaniques du composites à celles obtenues avec un même taux de noir de carbone. Le mélangeage s'est fait à l'état fondu pour représenter au mieux le mélangeage industriel. Ils ont alors pu constater une amélioration importante des propriétés mécaniques, amélioration qui surpasse celle avec le noir de carbone. En effet, même à faible taux (1 phr) ils ont observé que la contrainte à rupture était augmentée de 65% contre une réduction de 35% avec la même quantité de noir de carbone. Cela vient de la grande surface spécifique du graphène, qui permet d'avoir plus de points de contact avec la matrice polymère. Une étude publiée par D. Frasca *et al.* [46] sur le même type de composite (NBR/Few Layer of Graphene avec un ratio de 7 :1) est pourtant en contradiction avec ces résultats. En effet, les analyses sur la contrainte à rupture et de l'allongement à rupture du composite ne montrent pas d'amélioration par comparaison avec le NBR pur, la présence de groupements polaires réduisant les interactions entre le polymère et le graphène. Une augmentation de la dureté et des augmentations du module d'Young sont cependant constatés.

Cependant, comme pour toute charge, il est important de souligner que la capacité du graphène à améliorer un matériau est liée à sa dispersion au sein de celui-ci. La méthode de préparation de composites élastomères/graphène va donc jouer un rôle dans les propriétés finales du matériau [47]. La voie de préparation la plus adaptée au monde industriel est celle à l'état fondu : le graphène est introduit dans la matrice élastomère fondue en appliquant des forces de cisaillement. Les désavantages de cette méthode sont de devoir chauffer la matière ce qui peut entraîner la dégradation du matériau ainsi que l'application de forces de cisaillement importantes pouvant conduire à la rupture des feuillets de graphène. De plus, contrairement à d'autres voies de préparation, elle mène au plus mauvais état de dispersion [44,47].

Partie B – Vieillessement

1. La dégradation des polymères

Dans leurs conditions d'usages, les matériaux polymères sont exposés à diverses agressions extérieures qui vont mener à leur dégradation au cours du temps. Cette dégradation est un problème majeur puisqu'elle est irréversible et s'accompagne généralement d'une perte des propriétés fonctionnelles des matériaux.

Parmi les différents facteurs environnementaux, le rayonnement UV, la chaleur ainsi que l'oxygène sont les principaux responsables de la dégradation. L'action combinée de l'oxygène avec les deux autres facteurs donnent lieu à des mécanismes de photooxydation et thermooxydation. L'objectif de cette thèse était d'étudier la photooxydation de mélanges NBR/PVC, cependant la thermooxydation de ces matériaux nous a également intéressé à titre de comparaison lorsque nous avons constaté des différences de comportements entre un matériaux photooxydé et un matériau thermooxydé.

1.1. Mécanisme de photo- et thermooxydation

Les mécanismes de photo- et thermooxydation sont des mécanismes radicalaires en chaîne ; des étapes d'amorçage, de propagation et de terminaison se succèdent, comme le décrit la Figure 14.

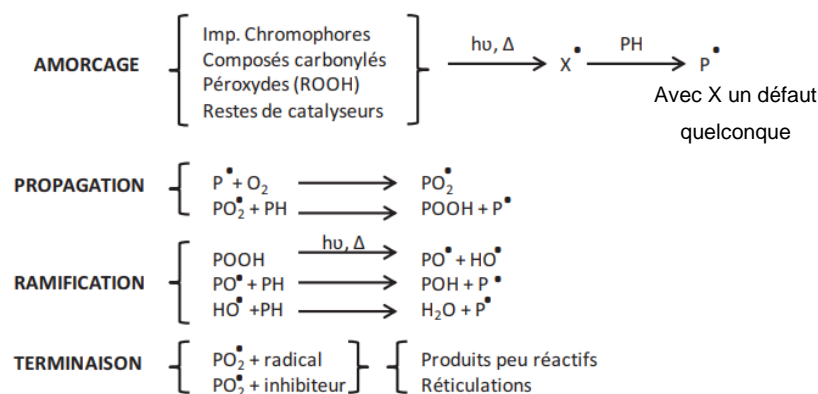


Figure 14. Schéma du mécanisme radicalaire en chaîne de dégradation des polymères

1.1.1. Etape d'amorçage

Afin d'amorcer la dégradation, il est nécessaire qu'un radical libre se forme. Dans le cas de la **photodégradation** cela se produit par l'absorption d'un photon, ce qui mène à la transition électronique de la molécule, produisant deux états excités. Afin de retrouver une certaine stabilité, ces

états excités vont entraîner la rupture d'une liaison et la formation des premiers radicaux libres (Figure 15) [48].

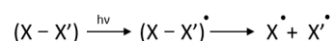


Figure 15. Mécanisme de rupture de liaison menant à la formation d'un radical libre après absorption d'un photon

La condition *sine qua none* pour que la réaction se produise est que le polymère soit capable d'absorber le rayonnement UV. A la surface de la Terre, nous considérons que seules les radiations comprises entre 295 et 400 nm sont responsables de la photodégradation des polymères. Or, la majorité des liaisons telles que C-C, C-H, O-H ou encore C-Cl qui composent les matériaux polymères n'absorbent pas à ces longueurs d'onde données. Seuls les groupements cétones, aldéhydes, les doubles liaisons ou encore les groupements aromatiques sont considérés comme des chromophores et peuvent donner lieu à des réactions de dégradation directes. L'origine de l'absorption du rayonnement solaire par les polymères réside donc essentiellement dans la présence de défauts au sein de leur structure. Ces défauts peuvent être notamment issus de la mise en œuvre des matériaux ou de leurs conditions de stockage par exemple [40–44].

Une fois formé, le radical libre va alors arracher un hydrogène labile de la chaîne macromoléculaire et entraîner l'apparition d'un macroradical P• (Figure 16).

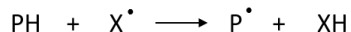


Figure 16. Mécanisme de formation du macroradical P•

Dans le cas de la **thermoxydation**, cette première étape n'est pas parfaitement connue. Il semblerait que ce soit également la présence d'un radical issu d'un groupement extrinsèque au polymère qui l'amorce, mais elle peut également découler de l'homolyse d'une liaison carbone-carbone (Figure 17a) ou bien d'une réaction thermodynamique (Figure 17b). G. Scott [49] décrit également une hypothèse selon laquelle l'oxygène attaque directement le polymère (Figure 17c). Cependant, ces réactions ne se produisant qu'à hautes températures, elles n'expliquent pas la dégradation constatée lors de la mise en œuvre des polymères.

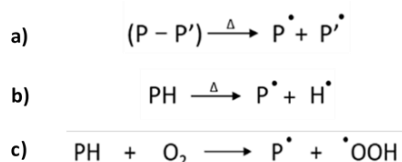


Figure 17. Réaction a) d'homolyse carbone-carbone, b) thermodynamique, c) attaque directe de l'oxygène

Que ce soit sous l'effet du rayonnement UV, de la chaleur ou même d'une combinaison des deux effets, l'étape d'amorçage de la dégradation d'un polymère mène à la formation d'un macroradical alkyle $P\bullet$. Celui-ci sera le point de départ de l'étape de propagation, en réagissant avec l'oxygène

1.1.2. Etape de propagation et de ramification

L'étape de propagation démarre par la formation du radical peroxy $POO\bullet$ par réaction du macroradical $P\bullet$ avec l'oxygène. Le radical peroxy va alors arracher un atome d'hydrogène afin de générer de nouveau un macroradical $P\bullet$ ainsi qu'un hydroperoxyde ($POOH$). Les hydroperoxydes sont des espèces qui ne sont stables ni thermiquement, ni photochimiquement. Leur décomposition donne lieu à deux nouvelles espèces : les radicaux alkoxy ($PO\bullet$) et hydroxyle ($HO\bullet$) qui seront les précurseurs de produits d'oxydation secondaires. Les macroradicaux alkoxy vont réagir soit par recombinaison/réaction avec un atome d'hydrogène labile soit par β -scission et former des alcools et cétones aliphatiques en réagissant avec l'oxygène [50].

Parmi ces différents produits, les groupements cétones et aldéhydes jouent un rôle particulier lorsqu'il s'agit de **photooxydation** puisqu'ils sont photosensibles. Leur photolyse se fait selon deux réactions appelées Norrish I et Norrish II. La réaction de Norrish I entraîne la formation d'acides carboxyliques stables et Norrish II mène à la formation d'un composé intermédiaire cyclique puis à sa décomposition en bout de chaîne et groupements carbonyles de bout de chaîne. En résumé, l'étape de propagation est à l'origine des deux radicaux alkoxy ($PO\bullet$) et hydroxyle ($HO\bullet$) responsables de la formation de produits d'oxydation tels que des cétones, des aldéhydes, des alcools ou encore des acides carboxyliques. Ces composés, particulièrement reconnaissables en spectroscopie infrarouge sont donc des produits de choix pour suivre l'oxydation d'un matériau. De plus, ces réactions sont majoritairement à l'origine de modifications notables de l'architecture macromoléculaire puisqu'on observe des scissions de chaînes, la formation de ponts de réticulation, ou encore la perte de petites molécules (eau, monoxyde de carbone...).

1.1.3. Etape de terminaison

L'étape de terminaison est une recombinaison des radicaux les uns avec les autres afin de générer des espèces stables. Cela peut notamment donner lieu à des processus de réticulation.

1.2. Influence du vieillissement aux autres échelles

La photo- et thermooxydation d'un polymère conduit à des changements significatifs de sa structure chimique. De ces modifications il peut alors résulter la décoloration du matériau, le jaunissement, la perte de propriétés mécaniques ou encore l'apparition de craquelures sous contrainte.

1.2.1. Modification de l'architecture macromoléculaire

Les principaux effets visibles à l'échelle macromoléculaire sont les coupures de chaînes ainsi que la formation de ponts de réticulation. Il n'est pas toujours possible de savoir quel mécanisme va prédominer la dégradation, c'est notamment dépendant des conditions de dégradation, de la morphologie ou de la cristallinité du matériau étudié [51].

Les coupures de chaînes entraînent la diminution de la masse molaire en poids (M_w) et l'augmentation de l'indice de polydispersité (I_p) puisque la longueur des macromolécules va diminuer mais leur nombre augmenter, comme le montre la Figure 18a [50].

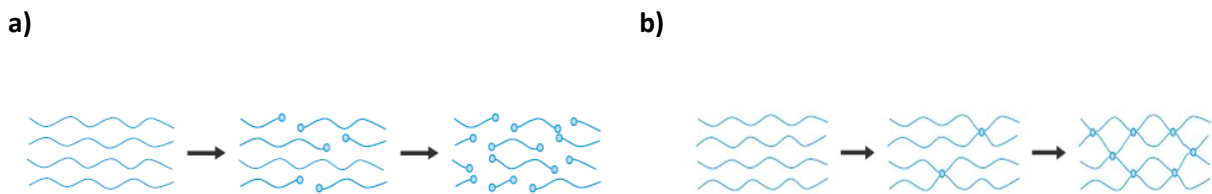


Figure 18. a) Mécanisme de coupures de chaînes et b) de réticulation [52]

La formation de ponts de réticulation va, à l'inverse, entraîner l'apparition d'un réseau tridimensionnel au sein du polymère et une densification de ce réseau s'il était déjà réticulé par agents chimiques (Figure 18b). A l'inverse des réactions de coupures de chaînes, il en résulte une augmentation de la M_w . Dans le cas des élastomères, il a été plus souvent montré qu'il y avait "une prédominance" du mécanisme de réticulation, entraînant une augmentation de leur dureté et de leur module dans des conditions de vieillissement oxydatif [51].

Que le mécanisme de scission de chaîne ou de réticulation prédomine la réaction de dégradation d'un matériau, cela aura une influence directe sur les propriétés mécaniques. En effet, ces effets vont impacter la mobilité des chaînes macromoléculaires, ce qui sera visible en suivant les évolutions de transition thermique du matériau.

Si l'on s'intéresse à la transition vitreuse ($T_{g(\text{network})}$), d'après la loi de Fox-Flory [36] nous savons que :

$$T_{g(network)} = T_{g(linear)} - \frac{k}{M_n} \quad \text{Éq. 2}$$

où $T_{g(linear)}$ est la limite asymptotique à la transition vitreuse atteinte pour une masse molaire théorique infinie, k une constante dépendant du polymère et M_n est le poids moléculaire moyen en nombre du polymère.

Cette loi traduit bien le fait que la diminution de M_n entraîne l'augmentation de la transition vitreuse et inversement. Or on sait que la transition vitreuse d'un matériau est directement liée à sa mobilité de chaîne, plus celle-ci étant élevée, plus il faut fournir de l'énergie au système traduisant une mobilité moindre. Cela signifie une augmentation de la densité de réticulation du réseau [51].

Les variations de transition vitreuse ou de masse molaire moyenne peuvent être suivies par des techniques de DMTA, DSC ou même SEC dans le cas de polymère non réticulés.

1.2.2. Changement de l'aspect de surface : coloration

La dégradation du polymère peut mener à l'apparition de produits chromophores qui vont absorbés dans le visible. Ces produits sont généralement des structures insaturées et hautement conjuguées. Le jaunissement, qui est un phénomène souvent visible à l'œil nu, est lié à l'augmentation de l'absorbance à 400 nm qui est facilement mesurable par spectroscopie UV-visible. L'un des exemples les plus marquants est le jaunissement du PVC qui découle de sa déshydrochloruration et la formation de longues séquences conjuguées, comme décrit dans la partie de ce chapitre consacré à la dégradation du PVC [53]. Le jaunissement de matériaux élastomère a également été observé, notamment lors de l'étude du polybutadiène comme le montre la Figure 19.

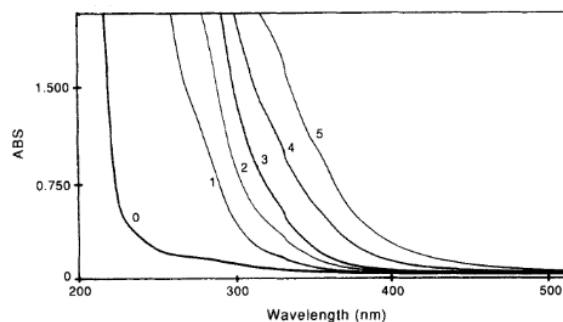


Figure 19. Evolution de spectres UV-visible du polybutadiène photooxydé ($\lambda > 300$ nm) [54]

1.2.3. Perte de propriétés mécaniques et apparition de craquelures

En surface des polymères, un phénomène d'apparition de micro-craquelures peut survenir au cours de vieillissement. Cela a été observé par A. Sathaye *et al.* [28] lors de l'étude de réaction d'ozonolyse sur des mélanges NBR/PVC par exemple. Ces craquelures sont visibles à l'œil nu et sont attribuées à la dégradation de la partie élastomère du mélange.

Sur un EPDM chargé et vulcanisé, M. Guzzo *et al.* [55] ont également pu mettre en évidence ce phénomène lors de la photooxydation d'EPDM. Selon eux, l'addition de charges crée un stress supplémentaire car l'oxygène ne peut diffuser au sein du système. Cela entraîne alors une dégradation localisée en surface et l'apparition de micro-craquelures.

De manière plus générale, X. Colin *et al.* [56] ont étudié le lien entre les craquelures et l'oxydation de composites organiques. L'oxydation des matériaux est globalement restreinte à la surface des matériaux du fait de la capacité de diffusion de l'oxygène qui est conditionnée par la perméabilité du polymère, sa réactivité chimique, sa géométrie ou encore aux conditions de vieillissement (dose d'irradiation, température, ...). Cette oxydation va alors entraîner des changements en termes de propriétés mécaniques au travers de mécanismes comme les scissions de chaînes ou de la réticulation. Il est donc attendu que la couche oxydée se fissure spontanément lorsqu'elle atteint un certain degré d'oxydation. Initialement, le polymère est décrit comme homogène puis au cours de son oxydation, à un temps t_s , il devient hétérogène (profil de dégradation), une couche d'oxydation s'étant formée à la surface. A un instant t une craquelure apparaît spontanément, elle peut alors se propager jusqu'à traverser entièrement la couche oxydée et atteindre le cœur du matériau qui n'était pas dégradée. Par la suite, cela fait un nouveau point où l'oxydation peut s'amorcer et cela entraîne la propagation de la craquelure au sein du polymère. Un deuxième modèle est également proposé où la craquelure apparaît, crée un point de faiblesse vis-à-vis de l'oxygène et va progresser à la même vitesse que l'oxydation, de manière continue.

4.4. Les stratégies de stabilisation

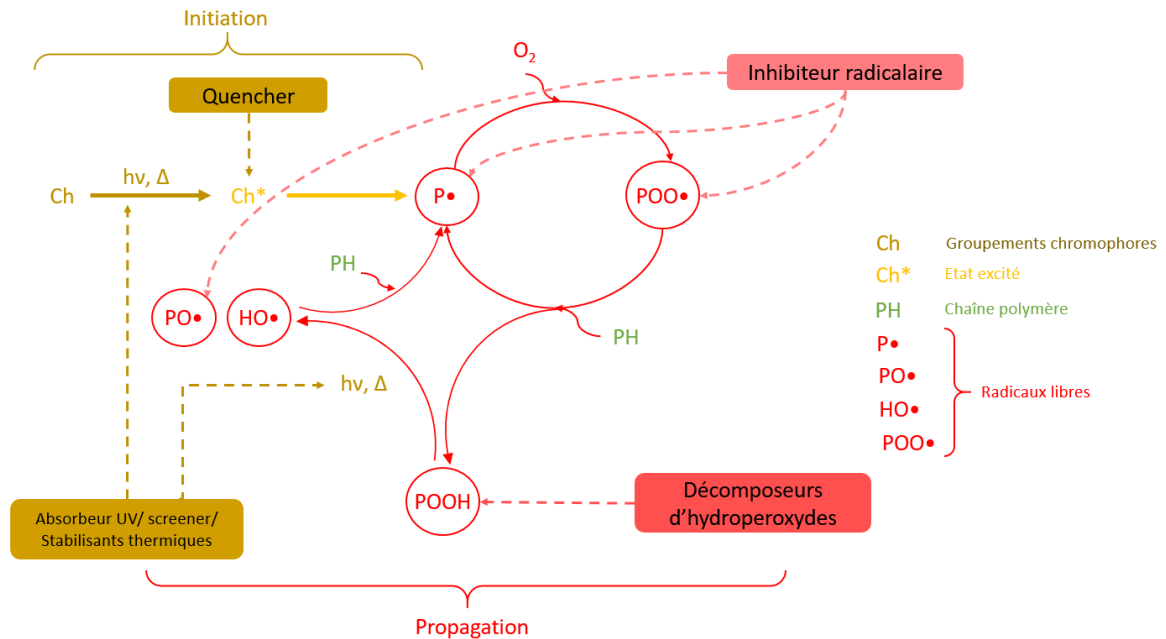


Figure 20. Schéma des mécanismes d'action de différents stabilisants (Adapté de [57])

Afin de limiter les effets du vieillissement sur les polymères, les industriels se sont employés à mettre au point des stratégies de stabilisation. Les stabilisants développés agissent à différentes étapes de la dégradation et sont représentés en Figure 20.

La première étape étant l'amorçage de la réaction de dégradation, il est possible d'utiliser des absorbants UV, des espèces permettant de faire écran (screener), des quenchers ou encore des stabilisants thermiques afin de limiter la formation d'espèces dégradantes à cette étape [57,58].

- Les absorbants UV vont, comme leur nom l'indique, absorber les radiations UV et empêcher la formation de radicaux primaires. Ce sont des composés possédant des groupements chromophores au sein de leur structure. Leur mécanisme d'action est généralement basé sur l'isomérisation intramoléculaire des groupes aromatiques. Ils ont l'avantage de pouvoir être utilisés dans la masse mais ils ont tendance à migrer à la surface du matériau, ce qui peut engendrer des modifications de l'aspect de surface [58],
- Les screeners sont des revêtements externes opaques aux rayonnements UV ils ont notamment permis de résoudre les problématiques de vieillissement du polycarbonate de bisphénol A. Des pigments métalliques sont généralement utilisés pour créer ces revêtements, comme le TiO_2 ou le ZnO qui sont ajoutés à un vernis,
- Les quenchers sont des espèces qui vont permettre de désactiver les états excités grâce à un transfert d'électrons,

- Les stabilisants thermiques ont pour objectif de protéger le polymère, notamment lors de la mise en œuvre, face à la chaleur. Ce sont typiquement des composés inorganiques et métalliques.

On parle ensuite d'espèces antioxydantes pour les espèces qui agissent sur la deuxième étape de la dégradation, l'étape de propagation. On distingue deux catégories de produits, les inhibiteurs radicalaires et les décomposeurs d'hydroperoxydes.

- Les inhibiteurs de radicaux vont réagir en donnant un atome d'hydrogène aux radicaux libres formés ce qui les rend, de fait, inactifs. Parmi les plus utilisés on trouve les phénols encombrés ou les amines aromatiques mais aussi les Hindered Phenols et Hindered Amine Light Stabilizers (HALS), qui ont notamment la capacité de se régénérer et de réagir deux fois,
- Les décomposeurs d'hydroperoxydes vont permettre de les transformer en espèces non réactives, empêchant la formation des radicaux secondaires alkoxy et hydroxy.

4.5. Le vieillissement artificiel accéléré

Afin de répondre aux contraintes de temps qui s'appliquent tant dans le monde académique que dans le monde industriel, il a été nécessaire de déployer des méthodologies d'accélération des essais de vieillissement. Le vieillissement artificiel a alors été développé pour pallier ces problèmes de durée, permettant d'accentuer les effets se produisant en photo- et thermooxydation.

L'importance de ces tests réside en la représentativité des mécanismes de dégradation que l'on cherche à reproduire, c'est pourquoi les conditions de test sont fondamentales et doivent être maîtrisées. En photooxydation, de nombreuses sources lumineuses peuvent être utilisées, ainsi que des filtres, afin de sélectionner les longueurs d'ondes voulues, l'objectif étant toujours de se rapprocher le plus possible de l'émission solaire. En ce sens, les faibles longueurs d'onde (< 295 nm) sont systématiquement filtrées puisqu'elles génèrent des réactions chimiques qui ne se produisent pas en conditions naturelles. Le même constat s'applique lorsque les températures de thermooxydation utilisées sont trop élevées [59]. Il convient ensuite d'être prudent lorsque l'on souhaite comparer les phénomènes observés en conditions accélérées et en conditions naturelles, notamment dans les choix des critères de suivi de la dégradation.

Des appareils spécifiques pour le vieillissement artificiel accéléré ont vu le jour, comme la SEPAP 12/24, utilisés pour la photooxydation des matériaux. L'enceinte SEPAP 12/24 est composée d'une tourelle en rotation, placée au centre de quatre lampes à vapeur de mercure filtrées afin de couper les longueurs d'ondes inférieures à 295 nm. La température en surface des échantillons est également contrôlée et la consigne est fixée à 60 °C, l'élévation de température permettant d'accélérer les

réactions. Les essais de thermooxydation sont réalisés dans des étuves en convection naturelle où la température est parfaitement connue grâce à des sondes de précision.

2. Vieillessement oxydatif du NBR

Depuis qu'il a démontré son intérêt, le NBR a fait l'objet de travaux divers, notamment pour comprendre son mécanisme de dégradation et améliorer sa durée de vie. En effet, faisant partie de la famille des élastomères diéniques, le NBR présente une faible tenue au vieillissement oxydatif. Un nombre important d'étude se sont intéressées à sa dégradation sous l'effet de la température [60–67] mais peu portent sur les effets de la lumière [68–71], même si les deux présentent des similitudes.

T.A. Skowronski *et al.* [71], font partie des premiers à avoir travaillé sur le sujet de la photooxydation du NBR. Dans leurs travaux, ils ont étudié à l'irradiation à courte longueur d'onde (254 nm) du NBR ayant des taux d'acrylonitrile variant de 21,7 à 41,6 % et ont ainsi montré l'influence du taux d'acrylonitrile sur la dégradation du copolymère. Cela a permis de mettre en évidence le fait que la photooxydation se faisait préférentiellement sur les séquences polybutadiènes et qu'elle engendrait la formation d'espèces carbonyles et hydroxyles comme le montre la Figure 21.

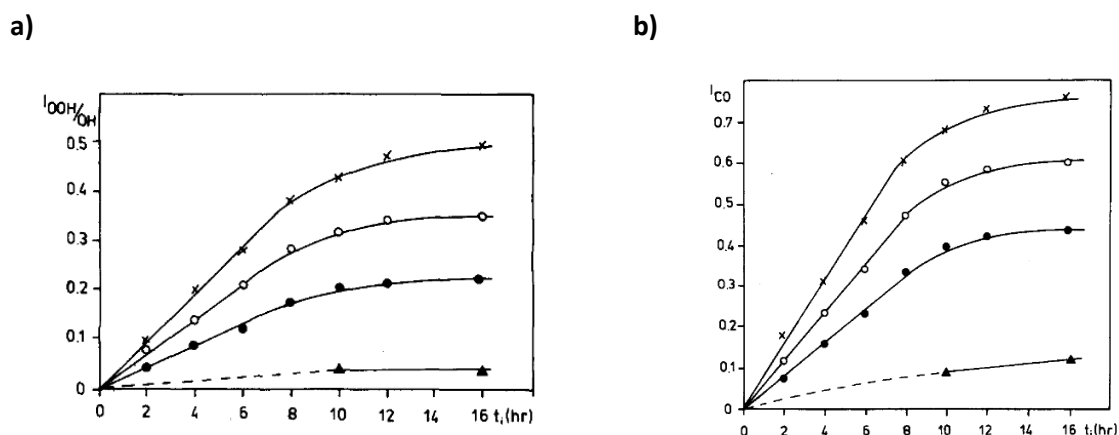


Figure 21. Cinétique de formation de groupes (a) : hydroperoxy/hydroxyles and (b) : carbonyles. Les polymères présentés sont les suivants (▲) le polyacrylonitrile pur, (○) le NBR-I (21.7% d'ACN), (●) le NBR-II (41.6% d'ACN) et (X) le polybutadiène pur soumis à irradiation UV ($\lambda = 254$ nm) dans l'air. [71]

Ces conclusions sont également celles auxquelles parviennent C. Adam *et al.* [68], lorsqu'ils étudient la photooxydation de NBR non réticulés irradiés à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm ainsi que G. Scott *et al.* [72], dans leur étude sur le vieillissement photooxydatif de divers mélanges à base de polybutadiène. Les liaisons C-H et C-C en position allylique étant de faibles énergies, elles possèdent une forte réactivité [70].

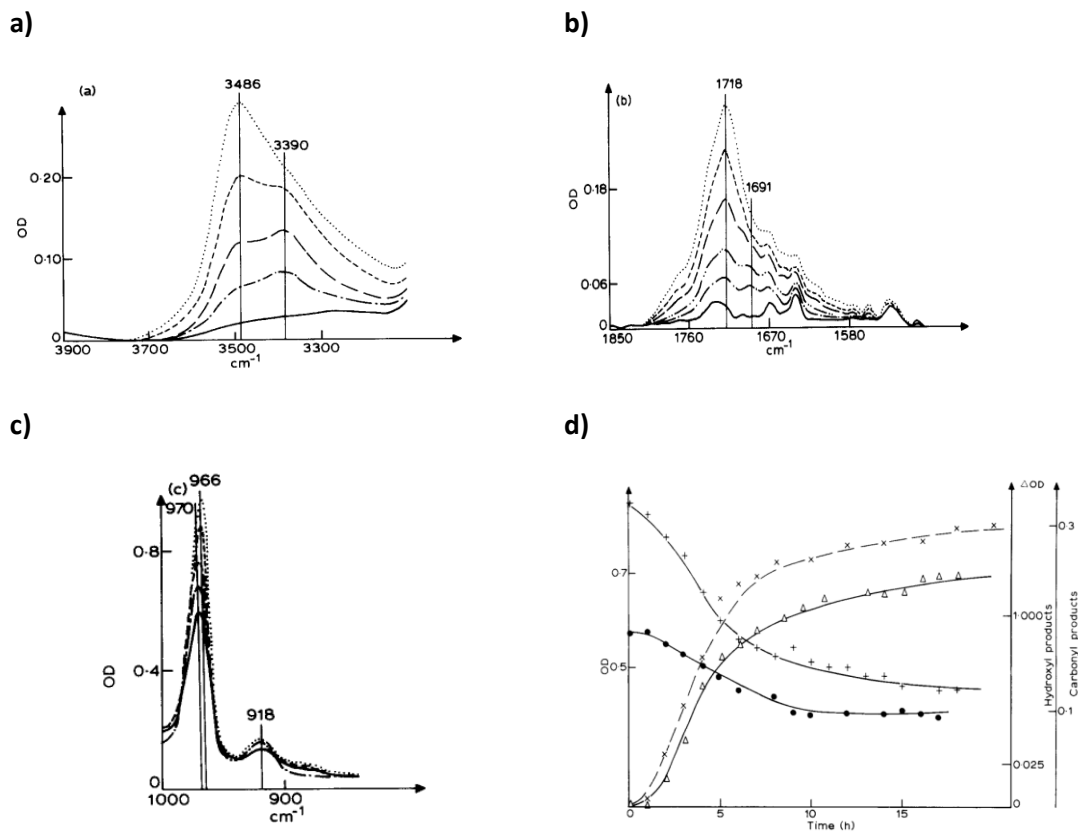


Figure 22. Changements des spectres infrarouge lors de l'irradiation ($\lambda > 300$ nm) de film NBR. (a) : Région des hydroxyles, (b) : région des carbonyles, (c) : Région des insaturations ($1000-900$ cm^{-1}) pour différents temps de vieillissement. (d) : Cinétique de formation de photoproduits et consommation des doubles liaisons en fonction du temps pour un film de 12 μm . Les produits suivis sont : (X) produits hydroxyles, (Δ) produits carbonyles, (+) 966 cm^{-1} (1-4) et (\bullet) 918 cm^{-1} (1-2) [68]

Les études portant sur le vieillissement thermique du NBR ont mené aux mêmes résultats ; des suivis par spectroscopie infrarouge ont permis de mettre en évidence le fait que les liaisons CN ne varient pas de manière significative au cours du vieillissement tandis que les doubles liaisons sont particulièrement touchées [63,65]. Basé sur ces observations, le mécanisme de dégradation proposé est donc celui du polybutadiène qui a déjà fait l'objet de nombreuses recherches [54,73–75].

2.1. Mécanisme de dégradation du NBR

Ce mécanisme est décrit comme une réaction radicalaire en chaîne. Il a été montré que lorsque de l'énergie est apportée au polymère, sous forme de chaleur ou de rayonnement UV, des espèces radicalaires se formaient, comme vu précédemment (Figure 14). Ces radicaux libres vont arracher les atomes d'hydrogènes les plus labiles, soit ceux en α d'une double liaison et permettre ainsi l'apparition du radical alkyle. Par réaction avec l'oxygène, cela va engendrer la formation du radical peroxyde ($\text{POO}\bullet$) qui arrachera également un hydrogène pour former un hydroperoxydes (POOH). Ces espèces

n'étant pas stables thermiquement et photochimiquement, elles se décomposeront en radicaux alkoxy et hydroxyles, considérés comme précurseurs des produits d'oxydation.

Les réactions ayant lieu par la suite ont été décrites en détail par M. Piton *et al.* [54] Il apparaît que le radical alkoxy est impliqué dans plusieurs réactions :

- Réaction 1 : formation d'un pont éther par attaque sur une insaturation de la structure du polymère. Les polyéthers étant particulièrement sensibles à la lumière, ils ne s'accumuleront pas au cours du photo-vieillessement,

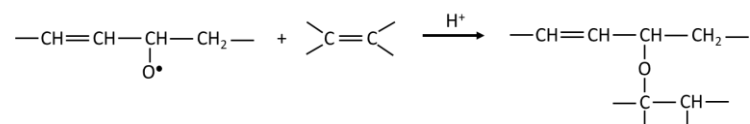


Figure 23. Réaction de formation d'un pont éther par attaque sur une insaturation

- Réaction 2 : formation d'alcools insaturés par arrachement d'un hydrogène en α d'une double liaison,

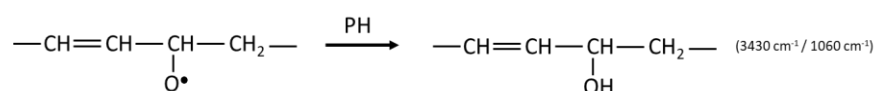


Figure 24. Réaction de formation d'alcools insaturés par arrachement d'un hydrogène labile

- Réaction 3 : formation d' α,β -cétones insaturées par réaction cage avec un radical hydroxyle. Les cétones étant réactives à la lumière, par réaction de Norrish elles donneront lieu à des acides carboxyliques insaturés,

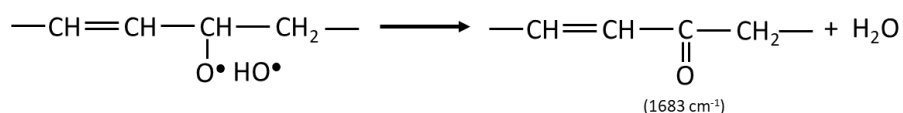


Figure 25. Réaction de formation α,β -cétones insaturées par réaction cage

- Réaction 4 : formation d'aldéhydes insaturés par rupture β entre deux carbones. Ces aldéhydes seront oxydés à leur tour en acides insaturés.

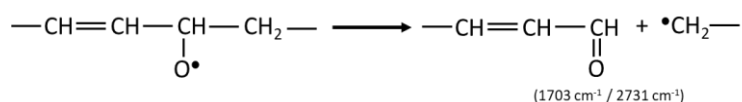


Figure 26. Réaction de formation d'aldéhydes insaturés par rupture β entre deux carbones

Les produits finaux observés sont des alcools saturés, des esters ainsi que des acides carboxyliques, générés par réaction de saturation des produits intermédiaires. Des produits types lactones sont également détectés par spectroscopie infrarouge puisqu'un épaulement est visible à $\sim 1775 \text{ cm}^{-1}$. De plus, la diminution de l'absorbance des bandes d'insaturations est constatée et est liée à la formation

de cétones, alcools et acides saturés, d'époxydes et surement d'un réseau tridimensionnel de plus en plus dense [54,63,65,73,75]. Deux voies sont envisagées : la réaction 1 est une première proposition et il a également été proposé la réaction directe d'un radical alkyle sur la chaîne polymère entraînent la formation d'une liaison C-C [54] (Figure 27).

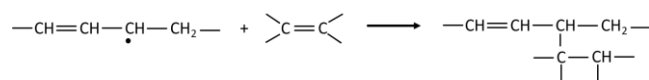


Figure 27. Réaction de réticulation par réaction d'un radical alkyle avec la chaîne polymère

2.2. Dégradation hétérogène : effet DLO et profil de dégradation

C. Adam *et al.* [68,73], M. Celina *et al.* [76] ainsi que F. Delor-Jestin *et al.* [69] ont montré que la dégradation au sein de polymères diéniques n'est pas homogène. En effet, grâce à des techniques de microscopie couplées à un spectromètre infrarouge (micro-FTIR) mais aussi de mesures de module, ils ont pu constater que le NBR présentait un profil de dégradation qu'il soit vieilli thermiquement ou photochimiquement. Dans le cas où il est soumis à irradiation, nous savons d'ores et déjà que la dégradation est conditionnée à l'absorption de la lumière par le matériau. Ainsi, si seule une partie de l'échantillon absorbe, cela limite les réactions à cette zone. De plus, il a été établi que le vieillissement des unités polybutadiènes contenues dans le NBR entraînait une réticulation de la matrice polymère. Cela a généralement pour effet de diminuer la capacité de diffusion l'oxygène du milieu et donc de limiter l'oxydation. La conséquence de ce phénomène est une différence de propriétés entre la partie vieillie oxydée qui sera en surface et le cœur du matériau qui sera non vieilli. A titre d'exemple, la couche oxydée est estimée à une quarantaine de microns par C. Adam *et al.* [68] pour un NBR non réticulé irradié. Par la suite, pour l'étude de nos matériaux, il sera important de prendre en compte ces effets de profil puisque c'est ce qui semble à l'origine de la formation de craquelures.

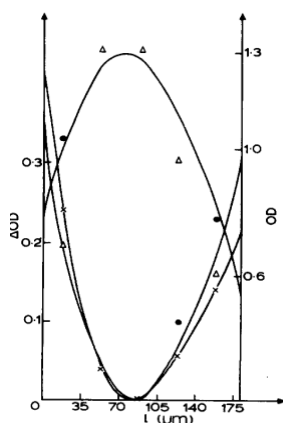


Figure 28. Profil de concentration d'un film NBR photooxydé 96h. l est l'épaisseur de la coupe. Sont représentés (X) les produits hydroxyles, (●) les produits carbonyles et (Δ) la bande à 966 cm^{-1} (1-4 trans) [68]

2.3. Effet de la vulcanisation

Si la plupart des études portent sur le comportement de NBR non réticulés, quelques-unes se sont intéressées au vieillissement de matériaux vulcanisés. F. Delor-Jestin *et al.* [69] ont ainsi travaillé sur le vieillissement photochimique et thermique de NBR réticulés et non réticulés, de formulation plus ou moins complexe. Dans ses travaux de thèse, G. Mertz [77] a également comparé la photooxydation de matériau SBS vulcanisés et non vulcanisés. Il en résulte que la vulcanisation n'a pas ou peu d'impact sur les mécanismes de photo et thermooxydation. Les mêmes produits formés sont observés et engendrent des modifications à l'échelle macromoléculaire similaires.

3. Vieillissement photochimique et thermique du PVC

La dégradation du PVC continue de faire débat du fait de sa complexité, même si le monde scientifique semble être tombé d'accord sur les grandes étapes : les défauts de structures du PVC apparaissant lors de sa mise en œuvre initient la dégradation entraînant une réaction de déshydrochloruration ainsi que son oxydation lorsqu'il est en contact avec de l'oxygène.

3.1. Déshydrochloruration

La réaction de déshydrochloruration présentée en Figure 29 est généralement décrite comme une réaction radicalaire mais la littérature fait aussi mention de réaction de type ionique ou moléculaire [78,79]. Dans tous les cas, celle-ci se déroule selon trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. L'origine de la phase d'amorçage semble résider dans la présence de défauts de structure de la chaîne polymère apparus lors de l'étape de polymérisation. L'étape de propagation mène à la formation des polyènes conjugués et plusieurs terminaisons ont été envisagées : recombinaison de radicaux, réticulation ou encore oxydation. Quelle que soit la source d'énergie qui initie la dégradation, photochimique ou thermique, cela engendre l'élimination d'un atome d'hydrogène et la libération d'un chlore labile sous forme d'acide chlorhydrique (HCl), on parle d'élimination *zip* car la réaction va se propager le long de la chaîne. La formation d'HCl mène à la formation d'une double liaison en α du chlore suivant, le rendant par la même occasion instable. Une réaction auto-catalytique se déclenche alors, due à la présence de HCl qui s'accumule. Cela mène à la formation de séquences de polyènes conjugués (Figure 29a) qui seront à l'origine du jaunissement du PVC (Figure 29b) puisque ce sont des espèces absorbantes dans le domaine du visible [78,80,81].

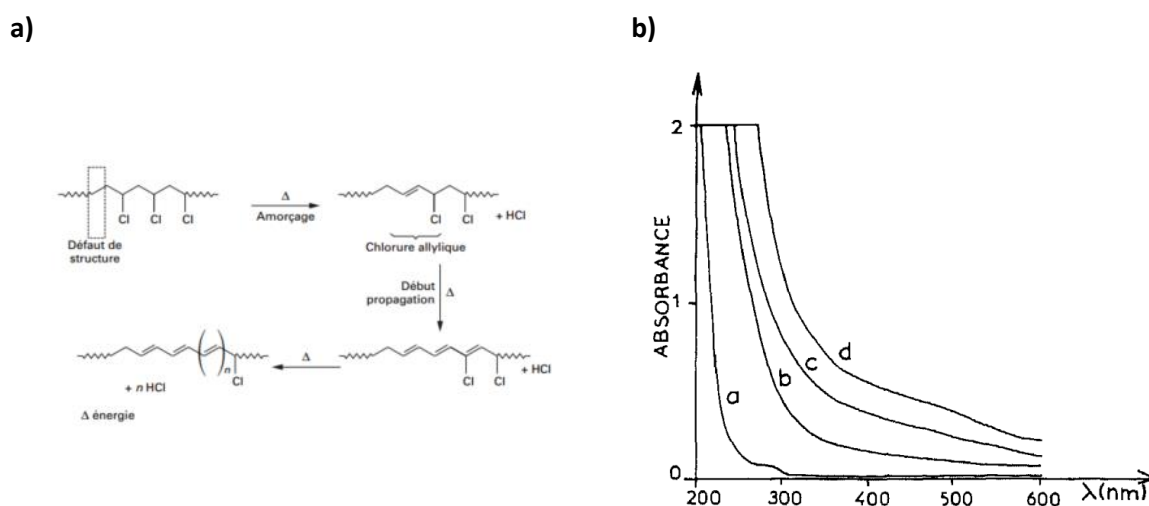


Figure 29. (a) : Mécanisme de déshydrochloruration du PVC [82] et (b) : changements observés sur le spectre UV du PVC irradié à $\lambda > 300$ nm [83]

Même si l'oxygène n'a pas d'influence sur l'amorçage de la déshydrochloruration du PVC, son influence sur la réaction n'est à ce jour pas totalement résolue. Pour certains chercheurs, la présence d'oxygène catalyserait la réaction en augmentant le nombre de sites labiles [84,85]. On sait néanmoins que l'oxygène a un effet décolorant sur le PVC en réagissant avec les séquences de polyènes conjugués qui sont photosensibles [80,86].

3.2. Oxydation

L'oxydation du PVC suit le schéma classique de l'oxydation des polymères. L'oxygène va réagir avec les espèces instables générées par le rayonnement UV ou une température élevée et former des radicaux. Généralement, il est observé que la photo et thermo-oxydation des polymères impliquent des mécanismes similaires et donc des produits finaux identiques. Dans le cas du PVC, J.-L. Gardette *et al.* [86] ont montré que les produits carbonylés formés en condition photo ou thermooxydatives diffèrent d'après les analyses réalisées par spectroscopie infrarouge.

Dans le cas du mécanisme de **photooxydation** (après étape amorçage), il y a formation de deux types de radicaux alkyl ($P\bullet$) qui deviendront des radicaux peroxydes ($POO\bullet$) par réaction avec l'oxygène puis des hydroperoxydes ($POOH$) par attaque d'un atome d'hydrogène présent sur la chaîne polymère (Figure 30) [53,87–89].

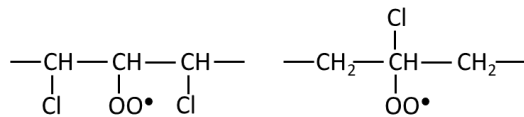


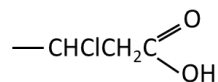
Figure 30. Radicaux peroxydes se formant par réaction avec l'oxygène

L'homolyse de la liaison O-O donnera naissance aux radicaux alkoxydes responsables de la production de groupes hydroxyles et carbonyles caractérisés par des bandes d'absorbance dans la zone 1900-1500 cm^{-1} . Les principales réactions dans lesquelles sont impliqués les radicaux alkoxydes sont décrites ci-dessous.

- PO-Réaction 1 : formation d'un chlorure d'acyle (1785 cm^{-1}) par β -scission,



- PO-Réaction 2 : formation d'acide β -chlorocarboxylique (1720 cm^{-1}) par hydrolyse de l'acide formé en réaction 1



- PO-Réaction 3 : formation d'une α, α' -dichlorocétone (1745 cm^{-1}) par réaction cage avec le radical hydroxyle. Les cétones étant réactives à la lumière, par réaction de Norrish elles donneront lieu à des acides carboxyliques.

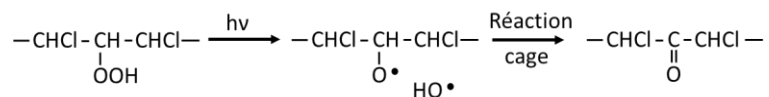
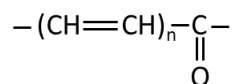


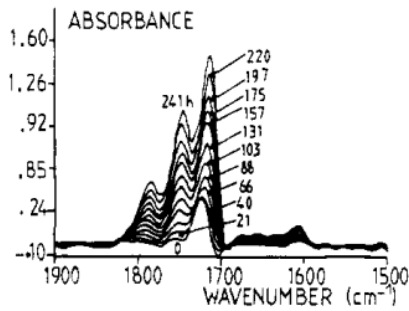
Figure 31. Réaction cage responsable de la formation de α, α' -dichlorocétone

- PO-Réaction 4 : formation de formation de cétones conjuguées ($1605/1690 \text{ cm}^{-1}$) par réaction cage.



La formation de ces produits d'oxydation peut facilement être suivie par spectroscopie infrarouge et donnée lieu à des cinétiques de dégradation comme le montre la Figure 32.

a)



b)

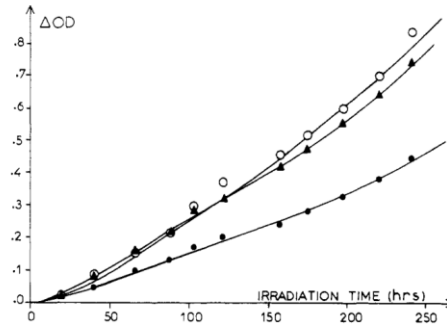
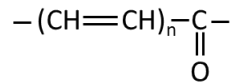


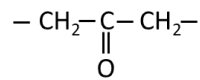
Figure 32. (a) Spectres infrarouge lors de l'irradiation d'un film de PVC en SEPAP 12/24 ($\lambda > 300$ nm) et (b) absorptions mesurées à (\circ) 1718 cm^{-1} , (\blacktriangle) 1745 cm^{-1} et (\bullet) 1785 cm^{-1} [53]

Concernant la thermooxydation du PVC, la chaleur va être à l'origine de la formation de polyènes conjugués. L'oxydation engendre ensuite l'apparition d'hydroperoxydes et les réactions qui en découlent sont décrites comme suit [86]

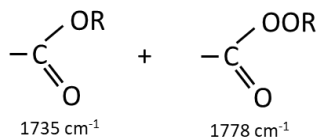
- TO-Réaction 1 : formation d'alcools par captation d'un atome d'hydrogène après décomposition des hydroperoxydes,
- TO-Réaction 2 : formation de cétones conjuguées ($1605/1690\text{ cm}^{-1}$) par réaction cage,



- TO-Réaction 3 : formation de cétones saturées (1725 cm^{-1}) par saturation des cétones obtenues en réaction 2,



- TO-Réaction 4 : formation d'esters (1735 cm^{-1})/peresters/lactones (1778 cm^{-1}) par réactions des cétones obtenues en réaction 3 avec des radicaux PO ou POO.



3.3. Mise en œuvre et stabilité thermique

Comme nous l'avons vu dans les généralités évoquées précédemment, la mise en œuvre du PVC a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. En cause, sa dégradation rapide lorsqu'il est soumis à haute température, température cependant nécessaire à sa mise en œuvre. Il est donc pratiquement impossible de l'utiliser tel quel et il nécessite l'emploi de stabilisants thermiques afin d'éviter de le dégrader pendant les étapes de fabrication. Au vu des différents mécanismes lors de sa dégradation, un bon stabilisant doit endosser plusieurs rôles, parmi lesquels [82] :

- Empêcher ou ralentir sa dégradation en inhibant la formation de HCl libre,
- Bloquer le développement des doubles liaisons,
- Capter le HCl libre pour éviter de catalyser sa dégradation,
- Bloquer les radicaux formés qui vont oxyder le matériau.

Comme aucun stabilisant n'est actuellement capable de remplir chacune de ces fonctions, ils sont généralement employés en combinaison afin de jouer sur des effets de synergie. Des co-stabilisants organiques ou inorganiques peuvent également être ajoutés au mélange afin d'améliorer l'efficacité de la stabilisation. Les grandes familles de stabilisants sont les stabilisants à base de plombs et à base d'étain, les savons métalliques et les stabilisants organiques. Leur mode d'action est similaire et consiste en la substitution d'un chlore labile afin de former un carboxylate stable ainsi qu'un sel de chlore.

3.2.1. Stabilisants Plomb

Les stabilisants au plomb étaient les plus employés dans le monde car ils sont particulièrement efficaces pour stabiliser le PVC ; ils réagissent comme indiqué sur la Figure 33, en substituant un chlore labile mais ils vont également capter le HCl libre grâce à leur forme basique.



Figure 33. Substitution du chlore labile dans le PVC par un sel de plomb

Leur utilisation entraîne aussi une meilleure tenue aux rayonnements UV du fait de l'aspect pigmentaire du plomb. Néanmoins, il n'est plus possible d'utiliser des produits à base de plomb en Europe depuis 2015, en raison de leur caractère toxique [82].

3.2.2. Stabilisants Etain

Les stabilisants étain et particulièrement leur forme mercaptan (Figure 34), sont les plus efficaces des stabilisants thermiques du PVC et ne nécessitent pas l'emploi de co-stabilisant pour atteindre un haut niveau de stabilisation. On peut également les trouver sous forme carboxylate, qui présente des propriétés intéressantes en termes de tenue au UV, contrairement aux formes mercaptans qui engendrent des dérivés soufrés photosensibles et nécessitent donc l'emploi de pigments ou de stabilisants UV par la suite [82,90].

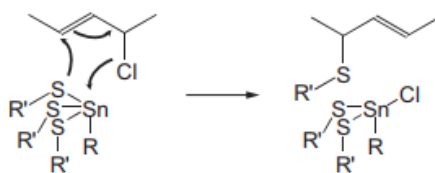


Figure 34. Substitution du chlore labile du PVC par un stabilisant mercaptostannique

Les stabilisants à base d'étain sont eux aussi en capacité de substituer un chlore labile de la chaîne PVC et de piéger le HCl libre et tout comme le plomb, l'étain étant un métal lourd, son utilisation est de plus en plus réglementée. Un certain nombre de produits, sont bannis depuis 2015 en Europe, comme par exemple les composés dibutyl qui étaient beaucoup utilisés pour stabiliser le PVC à long terme [90].

3.2.3. Stabilisants Métaux mixtes

L'un des éléments le plus efficace pour stabiliser thermiquement le PVC est le zinc car il est capable de substituer les chlores labiles. Il est donc souvent trouvé sous forme stéarate, laurate ou oléate. Cependant, la réaction d'un carboxylate de zinc avec du PVC entraîne la formation d'une espèce pro-dégradante, un sel de chlore comme montré en Figure 35, qui est connu pour catalyser la dégradation du PVC étant un acide de Lewis [82]. Afin de limiter cet effet, il est donc nécessaire d'utiliser un mélange de sels métalliques, d'où l'apparition de stabilisant de type Cd/Zn, Ba/Zn et Ca/Zn. Dans le cas d'un stabilisant de type sels métalliques mélangés, par exemple Ca/Zn ; le carboxylate de zinc va réagir avec le chlore instable de la chaîne macromoléculaire et former un acide de Lewis, comme observé sur la Figure 35. Cet acide va alors à son tour réagir avec le carboxylate de calcium formant un chlorure de calcium et régénérant le carboxylate de zinc. On parle de réaction de Frye and Horst [91–93].

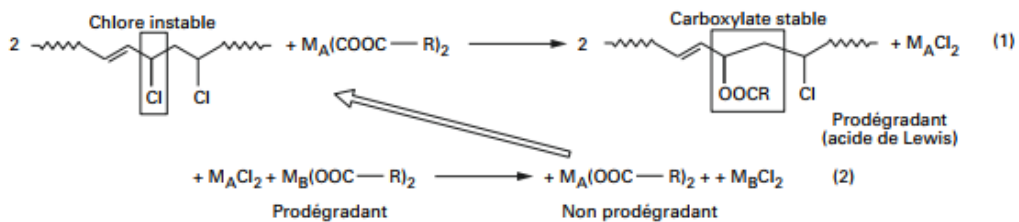


Figure 35. Mécanisme de stabilisation du mélange de sels métalliques

Au vu des nouvelles restrictions européennes, les mélanges possibles deviennent de plus en plus limités ; le cadmium n'est plus autorisé depuis 2015 par exemple et seules les formes stéarate et octoate sont encore utilisées pour le contact alimentaire. Pour aller dans le sens des réglementations, l'emploi du calcium est de plus en plus encouragé, du fait de la faible exo-toxicité de cet élément, même si son efficacité est moindre, ce qui nécessite de le combiner à divers co-stabilisants afin d'atteindre de bonnes performances.

3.2.4. Stabilisants organiques

L'émergence de stabilisants organiques est directement liée aux problématiques réglementaires liées à l'utilisation de métaux lourds dans le PVC. Ce sont généralement des mélanges de plusieurs espèces chimiques qui permettent d'atteindre le même niveau de protection que les autres types de stabilisants. Des mélanges industriels sont aujourd'hui commercialisés à base d'aminouracile, de pyrrolidine et de produits mercaptans, et des recherches continuent d'être menées pour trouver de nouveaux composés d'intérêt [82,94–96].

4. Vieillessement photochimique et thermique de mélanges NBR/PVC

Dans la littérature, les études portant spécifiquement sur le vieillissement photochimique des mélanges NBR/PVC spécifiquement sont peu nombreuses. Nous nous sommes donc aussi intéressés aux données portant sur la dégradation (photochimique ou thermique) de mélanges polymères au sens large, aux mélanges PB/PVC ou encore aux mélanges PVC/NBR pour tenter de comprendre ce qui pouvait gouverner la dégradation de nos mélanges.

Nous avons pu constater que l'étude de mélange de polymère est un challenge supplémentaire par rapport à l'étude d'un polymère simple. Il a déjà été montré que le comportement des mélanges n'était pas similaire au comportement des homopolymères seuls. Des études ont mis en évidence des effets stabilisants [97,98] entre les polymères en mélange ou au contraire des effets pro-dégadants [99–102].

E.G. Kolawole et ses collaborateurs [98], ont essayé de suivre les évolutions des propriétés mécaniques lors de l'exposition de mélanges Polybutadiène (PB)/PVC à un vieillissement naturel. Le carbonyle index (A_{1720}/A_{2220}) a été tracé en fonction du temps d'exposition pour des mélanges avec différents taux de PVC comme le montre la Figure 36. A la fois le PVC et le PB peuvent avoir des produits d'oxydation se formant à 1720 cm^{-1} , il a donc été déterminé que le développement de cette bande était le résultat de la dégradation des deux polymères. Les auteurs ont montré que l'ajout de PVC au PB permettait de limiter l'oxydation du mélange, ce qui permet de conclure que le PVC a un rôle de stabilisant et que le PB est la partie la plus susceptible de se dégrader rapidement. Les conséquences sont également visibles sur les propriétés mécaniques ; l'élongation à rupture diminue tandis que le module et la contrainte à rupture augmentent avec le temps de vieillissement.

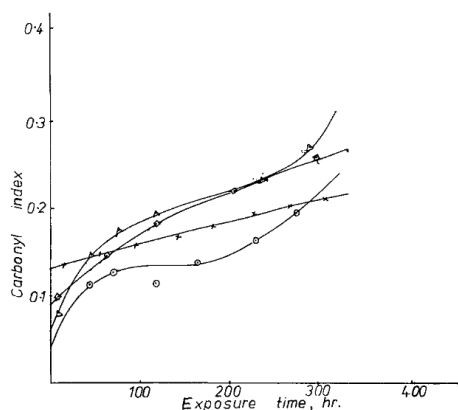


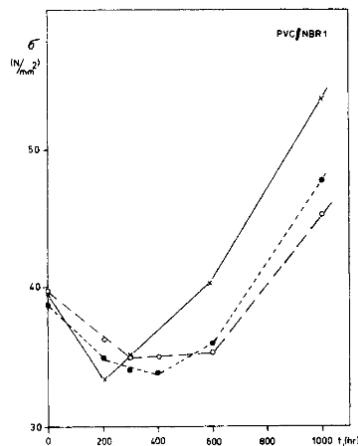
Figure 36. Evolution du carbonyle index en fonction du temps d'exposition pour (□) 100% Polybutadiène (Δ) 75% PB/25% PVC, (x) 50% PB/50% PVC, (○) 100% PVC [98]

Même si cette étude ne porte pas directement sur le mélange NBR/PVC, les résultats sont toutefois intéressants puisque nous avons pu voir que la dégradation du NBR pur était majoritairement gouvernée par la dégradation de ses unités butadiènes.

En 1984, T.A. Skowronski *et al.* [103] ont quant à eux irradié deux mélanges NBR/PVC (10/90) avec un NBR 1 contenant 21,7 % d'acrylonitrile et un NBR 2 en contenant 41,6 %. Dans le premier cas, ils observent un système composé de deux phases hétérogènes tandis qu'avec le second NBR il n'y a qu'une seule phase homogène obtenue avant vieillissement. La photodégradation du mélange donne lieu à la formation de carbonyles (CO) et d'hydroperoxydes (OOH) dont la quantité dépend de la teneur en acrylonitrile du NBR ; la formation de ces espèces est associée à la dégradation des unités polybutadiènes qui sont les moins stables. Lorsque le mélange est constitué de deux phases distinctes, il semble mieux résister aux rayonnements UV, les auteurs expliquent cela par le fait que le PVC étant majoritaire il va agir comme un écran de protection entre le rayonnement et le NBR. Cette hypothèse est surprenante car le PVC n'absorbe pas directement la lumière, on ne peut donc pas dire qu'il agit

comme un anti-UV mais supposément parler d'un effet de dilution. Dans un système composé d'une seule phase, les auteurs observent que les dégradations des deux composés se déroulent en même temps et peuvent s'entraîner l'une l'autre. Les effets observés de la dégradation sont une diminution de la contrainte à rupture dans un premier temps, conséquence de scission de chaîne puis une augmentation de celle-ci traduisant des réactions de réticulation. La contrainte à rupture diminue constamment lors du vieillissement (Figure 37).

a)



b)

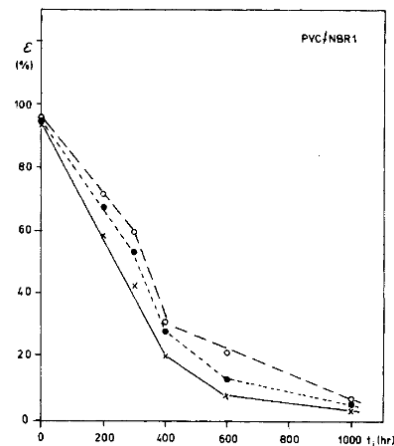


Figure 37. Evolution de la contrainte à rupture et de l'élongation à rupture au cours du vieillissement pour le mélange PVC/NBR 1 [103]

N.R. Manoj et ses collaborateurs [104] ont aussi réalisé une étude de mélanges NBR/PVC vieillissant thermiquement à 100°C pendant 7 jours. Les analyses par DMTA ont montré une évolution de la miscibilité après vieillissement ; deux transitions vitreuses sont visibles après vieillissement thermique ce qui traduit une modification de la morphologie au cours du temps. Dans une étude complémentaire [31] sur les mélanges NBR/PVC ils ont également démontré qu'il pouvait avoir une réaction entre le NBR et le PVC entraînant la formation de ponts de réticulation entre les deux polymères (Figure 38). A haute température ou sous irradiation, la déshydrochloruration du PVC entraîne la formation d'acide chlorhydrique (Figure 38-réaction 1) qui réagit avec les groupements nitriles du NBR pour former des amines ou des acides (Figure 38-réaction 2). Les groupements actifs du PVC vont alors réticuler avec ces groupes (Figure 38-réactions 3 et 4). Les évolutions de propriétés mécaniques constatées sont attribuées à cette réaction de réticulation. Celle-ci pourrait se produire lors de la mise en œuvre du matériau si la température de mélangeage est suffisante mais également lors du vieillissement photochimique, comme l'ont aussi suggéré R.D. Chai *et al.* [99]. Il est néanmoins important de noter que dans ces derniers travaux mentionnés, R.D. Chai *et al.* étudient un mélange dont la phase majoritaire est le PVC sur des durées allant jusqu'à 800h.

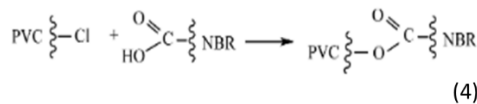
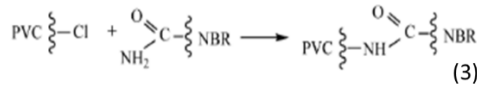
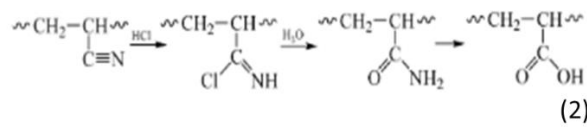
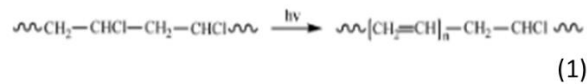


Figure 38. Réaction de réticulation entre le NBR et le PVC telle que décrite par Manoj et al. [31]

En conclusion, ces études montrent que le vieillissement photochimique des mélanges NBR/PVC reste encore mal connu et qu'un certain nombre de questions se posent, notamment dans le cas de mélanges réticulés et de mélanges chargés. Ce que l'on peut néanmoins déjà prévoir est que le point d'amorçage de la dégradation sera le NBR, plus sensible à la dégradation que le PVC.

5. Influence des charges carbonées sur le vieillissement des polymères

5.1. Le noir de carbone vis-à-vis du vieillissement

En plus d'être utilisé comme une charge renforçante, l'utilisation du noir de carbone comme stabilisant s'est également développée. Il est facilement compréhensible qu'au vu de sa capacité à absorber les émissions solaires sur tout le domaine du visible en fait un absorbeur UV. Il permet donc dans un premier temps de protéger les polymères en limitant l'intensité lumineuse absorbée.

En plus d'être un absorbeur UV, le noir de carbone semble aussi avoir une influence particulière sur l'oxydation des matériaux. Les recherches à ce sujet ont donné des résultats contradictoires puisque certains auteurs ont montré que le noir de carbone accélèrait la réaction d'oxydation tandis que pour d'autres il l'a ralenti significativement.

J.T. Gruver *et al.* [105], ont étudié l'influence de différents types de noir de carbone introduits dans un polybutadiène sur l'oxydation de l'élastomère. Il en est ressorti que les propriétés antioxydantes variaient grandement d'un grade de noir de carbone à l'autre, notamment en raison de la chimie de surface des noirs de carbone. Ces mêmes résultats ont été observés par d'autres auteurs [106,107] et

il a été montré que la capacité du noir de carbone à agir comme antioxydant était attribuable à la présence de groupements de groupes phénoliques, quinone et carboxyliques (Figure 39).

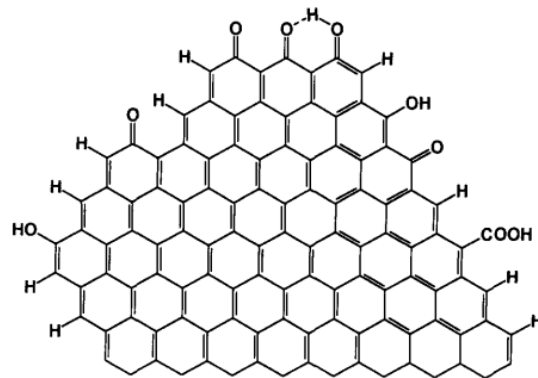


Figure 39. Schéma de la structure du noir de carbone et des groupes en surface [107]

Les groupements phénoliques sont capables de décomposer les peroxydes au sein du matériau en espèces non dégradantes et les quinones agissent également en captant des radicaux libres formés lors de l'oxydation pour les transformer en peroxydes [106–108].

Au contraire des précédents résultats, des recherches ont montré un caractère pro-dégradant associé au noir de carbone. Il a été conclu que le noir de carbone accélérât l'oxydation des matériaux parce qu'il adsorbait certains antioxydants à sa surface, les empêchant ainsi d'agir. Il pourrait également être responsable de l'augmentation de la solubilité de l'oxygène au sein de matériau [107]. En effet, dans leurs travaux H. Winn *et al.* [109] ont mis en évidence que le noir de carbone augmentait la vitesse d'absorption de l'oxygène lorsqu'il était ajouté à des caoutchoucs GR-S (mélange butadiène-styrène). Ils ont également démontré que cette vitesse de réaction était liée à la surface spécifique du noir de carbone.

5.2. Le graphène vis-à-vis du vieillissement

Tout comme le noir de carbone, le graphène a montré des propriétés intéressantes vis-à-vis de la stabilisation des polymères face à la photooxydation. Son intérêt découle de sa capacité à agir comme absorbeur UV, quencher, inhibiteur radicalaire mais aussi comme barrière physique à l'oxygène [57]. Les études sur le sujet, ont démontré que le graphène avait la capacité d'absorber les longueurs d'onde sur le domaine 100-280 nm et qu'il était surtout capable de réfléchir celle au-delà de 280 nm. Cela lui permet de protéger le polymère et de limiter l'amorçage de la photooxydation.

D. Frasca *et al.* [46,110] ont étudié l'influence de 3phr de graphène dans différents élastomères, dont du NBR, sur les propriétés mécaniques et la résistance aux contraintes environnementales. Ils ont constaté que les propriétés mécaniques étaient moins impactées lors du vieillissement lorsque le

mélange contient du graphène, concluant que le graphène protège les élastomères de la dégradation. Ces observations résultent de la capacité qu'à le graphène a absorbé la lumière mais également sa capacité à désactiver les radicaux libres. En effet, des tests d'oxydation radicalaire du cumène en solution a démontré qu'en présence de graphène, l'oxydation du cumène était retardée. Dans une étude supplémentaire sur le sujet [110], les auteurs ont comparé le graphène à un noir de carbone (N660), il apparaît même que le graphène est plus efficace que le noir de carbone pour protéger le cumène de l'oxydation.

D'autres chercheurs ont mis en évidence le caractère anti-oxydant du graphène dans les polymères. M.C. Mistretta *et al.* [111] ont préparé des mélanges Polypropylène (PP)/graphène et ont constaté une oxydation moins importante des mélanges contenant du graphène, même à faible taux (max 2 wt/%wt), comme le démontre la Figure 40.

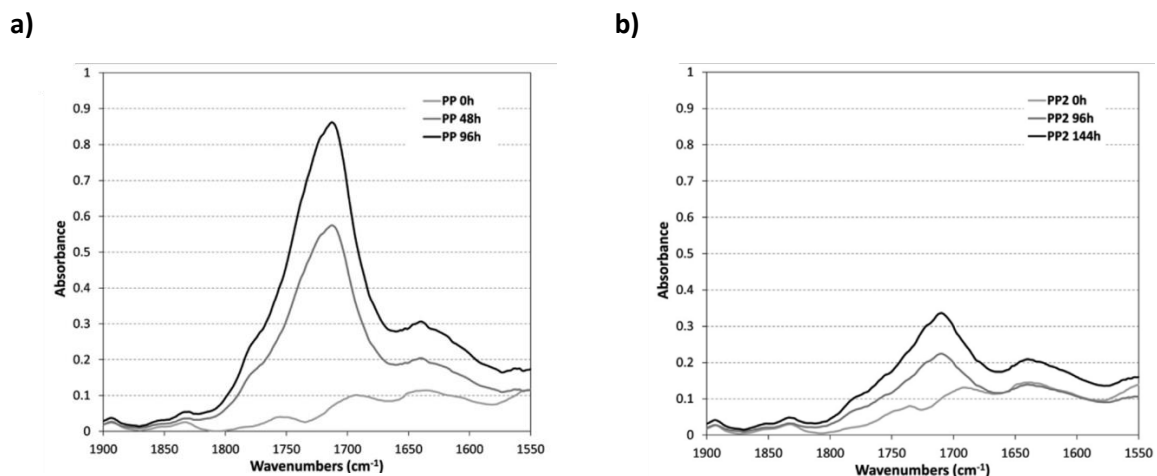


Figure 40. Evolution des spectres infrarouge dans la région des produits carbonyles pour (a); un PP pur et (b): un PP avec 2% de graphène [111]

Comme pour le noir de carbone, la capacité du graphène à protéger de l'oxydation est en partie dû à la présence de groupements contenant de l'oxygène, étant de bons donneurs d'hydrogène, ils vont permettre de désactiver les radicaux peroxydes. Cependant, dans leurs travaux Y. Qiu et al. [112], ont étudié la capacité de différents dérivés du graphène à protéger des molécules organiques en suspension de l'attaque de radicaux hydroxyles. Comme le graphène oxydé s'est montré moins efficace qu'un FLG (Few Layer Graphene) à protéger les molécules de l'oxydation, il a été conclu que les premiers sites responsables de l'inhibition des radicaux étaient en réalité les doubles liaisons présentes, du fait de la structure sp² du graphène.

Enfin, il a également été montré que le graphène pouvait agir comme une barrière physique face à l'oxygène, limitant ainsi sa diffusion au sein du polymère. En effet, le graphène présente une géométrie et des surfaces spécifiques importantes ce qui crée alors des chemins d'accès compliqué

pour les petites molécules, on parle alors d'augmentation de la tortuosité [113,114]. K. Kalaitzidou *et al.* [114] ont ainsi montré qu'en introduisant des nanoplatelets de graphite dans du polypropylène la perméabilité à l'oxygène était réduite.

CHAPITRE 2 :
MATÉRIAUX ET
TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés dans l'étude ainsi que leur mise en forme. Il décrit les dispositifs de vieillissement ainsi que les techniques d'analyse qui ont été utilisées pour la caractérisation multi-échelle de ces matériaux.

Dans une première partie, les matériaux et leur mise en forme seront tout d'abord présentés, de l'étape de mise en œuvre en mélangeur interne au calandrage et moulage à chaud. Dans une seconde partie, les conditions de vieillissement seront données. Enfin, la dernière partie est consacrée aux différentes techniques d'analyse et de caractérisation des échantillons : analyses spectroscopiques, thermiques, microscopiques et mécaniques.

1. Matériaux de l'étude

1.1. Polymères

1.1.1. Le Nitrile butadiene rubber (NBR)

Le Nitrile Butadiene Rubber (NBR) est un copolymère statistique formé d'unités butadiène et d'unités acrylonitrile. Deux copolymères ont été étudiés avec différents taux d'acrylonitrile : 19 et 33%, afin d'évaluer l'influence de chaque unité dans la photodégradation. Les NBR ont tous les deux une viscosité de Mooney de 45 et sont fournis sous forme de bale de 25kg. Les analyses thermiques réalisées par DSC sur ces matières premières ne montrent qu'une seule transition vitreuse (T_g) à -30°C et -23°C respectivement. Ces matériaux sont bien des copolymères amorphes. Le détail des fournisseurs n'est pas précisé pour des raisons de confidentialité.

1.1.2. Le Poly(chlorure de vinyle) (PVC)

Le poly(chlorure de vinyle) (PVC) utilisé à une viscosité donnée à $K > 60$ kwert et il se présente sous forme de poudre. Les analyses thermiques réalisées par DSC sur le PVC fourni n'ont montré qu'une seule transition vitreuse (T_g) à 90°C , le PVC est donc amorphe également. Le détail des fournisseurs n'est pas précisé pour des raisons de confidentialité.

1.1.3. Additifs et charges

Le graphène utilisé a été fourni par Merck, il s'agit de nanofeuillets de graphène de surface spécifique $S = 750 \text{ m}^2/\text{g}$. Il a été comparé à un noir de carbone N660 d'une surface spécifique de $S = 33\text{-}39 \text{ m}^2/\text{g}$. Le détail des composants des formulations et des fournisseurs n'est pas précisé pour des raisons de confidentialité.

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

1.1.4. Résumé des formulations

Dans cette section, seront présentées sous forme de tableau, les formulations ayant servi pour notre étude.

Le Tableau 1 reprend les mélanges non réticulés avec et sans stabilisants thermiques, utilisés dans le chapitre 3 comme étude préalable. Ce sont les premiers mélanges étudiés afin d'établir le mécanisme de dégradation du mélange ainsi que les réactions gouvernant la photo-oxydation.

Tableau 1. Formulations des mélanges non réticulés utilisés dans le chapitre 3

	NBR/PVC	STEARATE SALT	PHOSPHITE	STEARATE SALT + PHOSPHITE
NBR33	100	100	100	100
PVC	50	50	50	50
STEARATE SALT		4		4
PHOSPHITE			2	2

Le reste de l'étude portant sur des matériaux réticulés, nous avons donc vulcanisé le mélange modèle ainsi que proposé un deuxième matériau à étudier, prenant en compte l'ajout d'un stabilisant thermique dans la formulation notamment. Le Tableau 2 présente les formulations des mélanges modèles réticulés avec et sans stabilisants thermiques ainsi qu'un ajustement du système de vulcanisation, utilisés dans le chapitre 4 et 5.

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

Tableau 2. Formulations des mélanges modèles réticulés non chargés utilisés dans le chapitre 4 et 5

	NBR/PVC-0	NBR/PVC-1
NBR33	100	100
PVC	50	50
SOUFRE	2	2
STEARATE SALT		4
ZNO		2
ACIDE STEARIQUE		0.5
CBS	1.4	1.4
AGENT DE VULCANISATION		0.4

Dans l'optique de nous rapprocher des matériaux industriels utilisés par l'entreprise Trelleborg, nous avons réalisés des formulations complexes. L'objectifs étant de voir si les observations faites sur nos matériaux modèles restent applicables et si nous étions capables de les étudier selon notre méthodologie de travail multi-échelles. Ces mélanges sont résumés en Tableau 3. Ils sont étudiés au chapitre 5 de ce manuscrit de thèse.

Tableau 3. Formulations des mélanges réticulés et chargés/additivé utilisés dans le chapitre 5

	NBR/PVC CB3.75	NBR/PVC CB7.5	INBR/PVC CB7.5	INBR/PVC CB15	INBR/PVC CB30	NBR/PVC G3.75	NBR/PVC G7.5
NBR33	100	100	100	100	100	100	100
PVC	50	50	50	50	50	50	50
SOUFRE	2	2	2	2	2	2	2
STEARATE SALT	4	4	4	4	4	4	4
ZNO	2	2	2	2	2	2	2
ACIDE STEARIQUE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
CBS	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
AGENTS DE VULCANISATION	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
NOIR DE CARBONE	3.75	7.5	7.5	15	30		
GRAPHENE						3.75	7.5
AUTRES (PLASTIFIANT, CHARGES INORGANQUES,...)			21.4	31.8	52.5		

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

Enfin, le Tableau 4 reprend les mélanges réticulés et chargés avec noir de carbone et graphène. Le graphène est présenté dans la littérature comme une charge particulièrement intéressante vis-à-vis de l'oxydation des polymères. Nous avons voulu évaluer le potentiel de stabilisation du graphène, pour voir s'il pouvait être une piste sérieuse pour se soustraire partiellement ou totalement au noir de carbone dans les formulations industrielles futures.

Tableau 4. Formulations des mélanges réticulés et chargés avec noir de carbone et graphène utilisés dans le chapitre 6

	NBR/PVC-1	NBR/PVC CB7.5	NBR/PVC CB3.75	NBR/PVC G7.5	NBR/PVC G3.75
NBR (33%)	100	100	100	100	100
PVC	50	50	50	50	50
SOUFRE	2	2	2	2	2
STEARATE SALT	4	4	4	4	4
ZNO	2	2	2	2	2
ACIDE STEARIQUE	1	1	1	1	1
CBS	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
AGENT DE VULCANISATION	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
NOIR DE CARBONE		7.5	3.75		
GRAPHENE				7.5	3.75

1.2. Mise en œuvre de mélanges

1.2.1. Etapas sur mélangeur interne et cylindre

1.2.1.1. *Mélangeur interne type Brabender*

La première étape à la réalisation des mélanges est le passage en mélangeur interne (banbury). Les différents constituants de la formulation sont introduits dans la chambre de mélangeage par la trémie. Lorsque la température de la chambre atteint 100°C, le NBR est inséré et est laissé à malaxer seul pendant 30s. L'oxyde de zinc et l'acide stéarique sont ensuite introduits si la formulation en contient.

Le PVC est ensuite ajouté après 1 min de malaxage. Le reste des composés, exception faite des agents de vulcanisation, est ajouté à la formulation toutes les 30s. Un piston permet d'augmenter la pression au sein de la chambre, permettant d'améliorer le mélangeage. Des étapes de nettoyage de la chambre sont également nécessaires pour incorporer correctement les composés de type poudre qui ont tendance à remonter le long de la colonne. La vitesse des rotors est portée à 50 rpm et le mélangeage

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

dure en moyenne 10 min, le temps d'atteindre une température de 160 °C sur le panneau de contrôle. Le mélange est ensuite déchargé et la température à cœur est relevée, celle-ci atteint 180 °C.

1.2.1.2. *Mélangeur externe à cylindres*

Après son passage en mélangeur interne, le mélange est ensuite passé dans un mélangeur constitué de deux cylindres, afin de l'homogénéiser et d'ajouter les agents de vulcanisation. La température des cylindres est de 60°C et les deux cylindres ont un sens de rotation contraire. Dans un premier temps, on parle d'un bourrelet de caoutchouc qui se forme entre les cylindres et qui va être travaillé en plusieurs passages. Plusieurs passages à écartement minimal sont réalisés, avec des coupes transversales, selon les techniques classiques de la mise en œuvre des caoutchoucs.

1.2.2. Etape de vulcanisation

Afin de vulcaniser les matériaux, le temps de vulcanisation est déterminé par analyse rhéologique sur un rhéomètre MDR (Monsanto MDR 2000E) La mesure se fait entre deux disques à 155°C et pendant une durée de 30 minutes. Les disques appliquent une contrainte de cisaillement sur l'échantillon en oscillant, ce qui permet d'obtenir un couple en fonction du temps. Ce couple connaît une croissance lors de la réticulation, jusqu'à atteindre un palier, indiquant que la vulcanisation est terminée. La durée de vulcanisation qui sera utilisée correspond au temps nécessaire pour avoir 90% de ce palier et est notée t_{90} .

Les mélanges sont alors vulcanisés sous presse hydraulique, chez Trelleborg, à 155°C et au t_{90} obtenu par analyse rhéométrique afin d'obtenir des plaques de 2 mm moulées. Les films utilisés pour les analyses en transmission ont été vulcanisés à l'ICCF, dans les mêmes conditions de temps et de température à l'aide d'une presse Darragon type Labo (225 bars).

1.3. Echantillonnage

1.3.1. Films et Plaques

Les films de PVC ont été réalisés à la presse entre deux feuilles téflonnées. Ils ont été pressés à 180°C pendant 1min et à 100 bars et ont une épaisseur de $150 \pm 10 \mu\text{m}$. Les films de NBR ont été réalisés à la presse, à 110°C pendant 1 min et à 100 bars entre deux feuilles de téflon. L'épaisseur obtenue est de $200 \pm 10 \mu\text{m}$.

Les mélanges non réticulés ont été étudiés sous forme de films, réalisés à la presse à 110°C pendant 1min et 100 bars pour obtenir une épaisseur de $200 \pm 10 \mu\text{m}$. Les formulations vulcanisées se

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

présentent soit sous forme de films épais ($> 100 \mu\text{m}$) ou minces ($50 \mu\text{m}$) et de plaques de 2mm d'épaisseur.

1.3.2. Echantillonnage pour réaliser des profils de dégradation

L'hétérogénéité du vieillissement et les profils d'oxydation dus à une limitation par diffusion de l'oxygène et/ou à des profils d'absorption de lumière ont été caractérisés par microspectrométrie IR et AFM.

Pour la réalisation de profils d'oxydation par analyse micro-FTIR et de profils de module par AFM il a été nécessaire de préparer les échantillons. Pour cela, un microtome Leica est utilisé ainsi que des lames en carbure de tungstène. L'échantillon est tout d'abord plongé dans de l'azote liquide pour permettre une découpe nette, il est ensuite installé dans le mors du microtome qui est refroidi également. Des coupes de 10-20 μm sont réalisées, la section ainsi coupée est utilisée pour la réalisation des profils par micro-FTIR tandis que la surface microtomée est analysée par AFM, comme le montre la Figure 1. Le balayage se fait alors de la surface vers le cœur de l'échantillon.

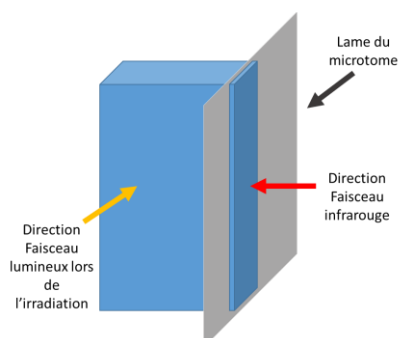


Figure 1. Schéma d'une coupe microtome pour l'analyse de profil

2. Vieillissement accéléré

En condition d'usage, les mélanges NBR/PVC vont être soumis à différents facteurs environnementaux tels que le rayonnement UV, la température, l'oxygène, ou encore l'humidité. Ces contraintes peuvent être reproduites de manière artificielle et accélérée afin d'étudier le vieillissement du matériau grâce à différents dispositifs.

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

2.1. Vieillessement photochimique

2.1.1. Enceinte Suntest XLS+

Pour les échantillons de NBR « cru » (c'est-à-dire non vulcanisé) et de PVC, les irradiations ont été réalisées dans une enceinte de type Suntest XLS+ de chez Ametek (Figure 2). La source lumineuse est une lampe à vapeur de Xénon filtrée, permettant d'avoir un spectre d'émission sans rayonnements de courtes longueurs d'onde ($\lambda < 300$ nm). Les échantillons sont placés au centre de la chambre à l'horizontal, une seule face sera irradiée de manière directe. Un revêtement permet au faisceau lumineux d'être réfléchi dans la chambre. La consigne de température est maintenue constante grâce à une sonde BST (corps noir) et un système de ventilation, elle est réglée à 80°C pour que la température de la chambre soit de 40°C.



Figure 2. Image d'une enceinte XLS+ Suntest (Ametek)

2.1.2. Enceinte SEPAP 12-24

Les films de mélanges non vulcanisés et vulcanisés ont été irradiés dans une enceinte SEPAP 12/24 de chez Ametek (Figure 3), dite de moyenne accélération. Elle est équipée de sources lumineuses polychromatiques avec quatre lampes à vapeur de mercure moyenne pression ayant une enveloppe en verre borosilicaté permettant de filtrer les longueurs d'onde inférieures à 300 nm. La température de l'enceinte est contrôlée grâce à une sonde placée au contact d'un film polymère. Deux ventilateurs sont directement reliés à celle-ci afin de permettre la régulation de la température à la consigne donnée, 60°C dans notre cas correspondant à une température réelle mesurée de 54°C. Les échantillons sont placés sur une tourelle à équidistance des quatre lampes et ayant un mouvement de rotation uniforme. Les films polymères sont placés dans des porte-échantillons en aluminium avec un centre évidé.

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

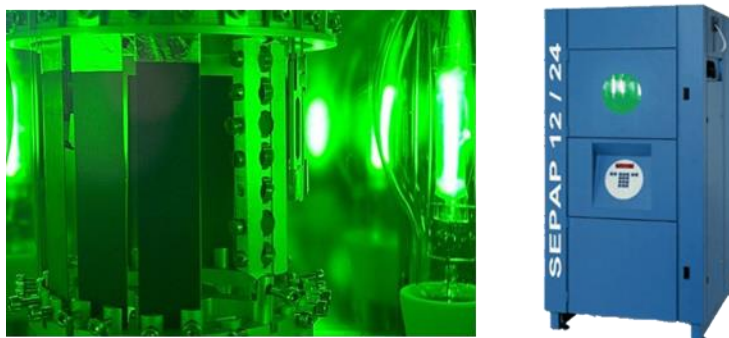


Figure 3. Schéma de l'intérieur d'une SEPAP12-24 (gauche) et d'une SEPAP 12-24 (droite)

2.2. Vieillessement thermique

Des mélanges vulcanisés ont été placés en étuve pour étudier leur vieillissement thermique. Les dispositifs utilisés sont des étuves Memmert, modèle UF 30 (Figure 4) pour une température de 120°C, en convection naturelle et avec un suivi de température fait par sonde Picolog (thermomètre à thermocouples). Les mêmes porte-échantillons en aluminium ont été utilisés et ont été suspendus à l'aide de ressort à une grille.



Figure 4. Image d'une étuve Memmert, modèle UF 30

3. Analyses physico-chimiques

3.1. Analyses spectroscopiques

3.1.1. Spectroscopie IR (FT-IR)

La spectrométrie infrarouge (IR) permet d'obtenir des informations sur les matériaux polymères telles que les fonctions chimiques présentes : on peut ainsi en déduire l'unité monomère, la nature des additifs, la présence d'impuretés, ... C'est une technique de choix pour le suivi du vieillissement et

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

notamment l'oxydation des polymères car les produits formés ont des bandes caractéristiques dans la zone des carbonyles ($1900-1500\text{ cm}^{-1}$) et celle des hydroxyles ($3800-3100\text{ cm}^{-1}$) [115].

Lorsque les formulations de mélanges variaient, nous avons normalisé les valeurs d'absorbance par rapport à une bande de référence à 2240 cm^{-1} , associée aux groupes nitriles du NBR, pour comparer les cinétiques d'oxydation.

➤ Analyse IR en mode transmission

Sur des films minces ($e < 150\text{ }\mu\text{m}$) de mélanges NBR/PVC non chargés, les analyses IR en mode transmission étaient possibles, cela permet d'analyser l'épaisseur entière de l'échantillon. Un spectrophotomètre de type NICOLET 6700 a été utilisé avec les paramètres d'acquisition suivant : une résolution des spectres de 4 cm^{-1} pour une accumulation de 32 scans par analyse de $4000\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$.

Les analyses en transmission ont été faites sur des films minces d'épaisseur $50\text{ à }150\text{ }\mu\text{m}$.

➤ Couplage Microscope-infrarouge en mode transmission

Pour les analyses de profil d'oxydation, un spectrophotomètre IS10 de chez Nicolet à un microscope Continuum de chez Nicolet a été utilisé. Les échantillons ont été analysés sous forme de coupes transverses de $25\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, comme décrit section 2.3.2. Les fenêtres d'analyse sont de $20\text{ }\mu\text{m}$ pour des pas successifs de $5\text{ }\mu\text{m}$, une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 64 scans.

➤ Analyse IR-ATR en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR)

Dans le cas de matériaux fortement chargés et donc opaques, le mode IR-ATR est le plus adapté et permet d'analyser la surface du matériau avec une profondeur d'analyse de l'ordre de quelques microns, selon le cristal utilisé. Le principe de mesure est basé sur la réflexion d'un faisceau lumineux dans un cristal dont l'indice de réfraction est classiquement compris entre 2,4 et 4 selon le cristal (respectivement diamant et germanium). Afin d'obtenir un signal de qualité, le principal obstacle est d'obtenir un bon contact entre le matériau et le cristal. Dans notre cas, les échantillons étant de type élastomère et donc facilement déformable, il fut facile d'obtenir ce contact, même si cela devenait plus compliqué lors du vieillissement la surface devenait inhomogène et pouvait durcir. Les spectres ont été acquis sur un appareil Nicolet iS10 avec un cristal Germanium ($n_1 = 4$) avec une résolution de 4 cm^{-1} pour 32 scans accumulés de $4000\text{ à }700\text{ cm}^{-1}$.

L'ATR ne permet pas d'analyser le matériau dans toute son épaisseur. La profondeur de pénétration est également dépendante de la longueur d'onde du faisceau et il est nécessaire d'appliquer une correction si on veut comparer aux spectres IR obtenus par transmission. La profondeur de pénétration du faisceau peut notamment être calculée avec l'Éq. 1 [116]

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \cdot n_1 \cdot \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad \text{Éq. 1}$$

Où λ est la longueur d'onde, θ est l'angle d'incidence du faisceau, n_1 est l'indice de réfraction du cristal et n_2 est l'indice de réfraction de l'échantillon.

Le cristal de Germanium est particulièrement adapté pour le cas d'élastomères fortement chargés en noir de carbone car la profondeur de pénétration du faisceau est limitée et l'influence sur la ligne de base sera diminuée.

Des profils d'oxydation ont été réalisés sur les mélanges industriels fortement chargés. Pour cela, nous avons abrasé la surface. Une abrasion correspondant à une couche de $\approx 10 \mu\text{m}$. La profondeur d'analyse est présentée en échelle relative.

3.1.2. Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visibles sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu UV 2600 entre 200 et 800 nm. Deux lampes sont utilisées comme sources lumineuses : une lampe halogène ainsi qu'une lampe deutérium. Cela permet d'avoir un spectre d'émission en continu entre sur la plage d'analyse. L'analyse des spectres UV-visible permet notamment de suivre le jaunissement des mélanges après vieillissement.

3.2. Analyses thermiques

3.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le principe de l'analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est basé sur un changement de flux de chaleur enregistré entre un échantillon de référence (creuset vide) et un échantillon (masse connue) lors d'un balayage en température. Ce changement de flux se traduit par l'apparition de pic exothermique ou endothermique sur la courbe, selon la transition d'état que subit l'échantillon. La cristallisation est un processus exothermique par exemple. Le passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux (T_g) est aussi visible par analyse DSC grâce à des mesures de changement de chaleur spécifique, ce qui se traduit par l'apparition d'une pente sur la courbe. Le point de T_g est pris au milieu de cette pente tandis que les valeurs de T_c et T_f sont les hauteurs de pics [117].

Les analyses ont été réalisées sur un appareil DSC Mettler Toledo 3+ avec un groupe de refroidissement permettant de descendre aux basses températures, jusqu'à -80°C , ce qui est notamment nécessaire pour étudier des matériaux élastomères dont la T_g est inférieure à la température ambiante. Une calibration de l'appareil est réalisée à l'aide d'échantillons dont les températures de fusion sont connues ; l'indium et le zinc.

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

Dans notre étude, la température de transition vitreuse est un paramètre d'intérêt, notamment pour la morphologie du mélange ou des changements de réticulation de l'échantillon. Pour cela, la procédure suivante est réalisée sous débit d'air (30ml/min) :

1. -80°C à 150°C, 15°C/min
2. 150°C à -80, 15°C/min

3.2.2. Thermoporosimétrie

La thermoporosimétrie est une technique permettant d'analyser la taille et distribution des tailles de pores d'un matériau par DSC. Pour cela, le matériau est immergé dans un solvant qui va alors être retenu dans les pores, on parlera de solvant confiné. Une partie du solvant va rester à la surface du matériau et former une fine couche, c'est ce qu'on nomme le solvant libre. La température de changement de phase liquide-solide d'un solvant dans un milieu confiné diffère de celle en milieu ouvert et une équation permet de relier directement cette différence de température (ΔT) à la taille de rayon de pores R_p et à la distribution de taille de pores. Un thermogramme réalisé sur un matériau poreux dans lequel un solvant est confiné donnera donc deux signaux distincts : H1 qui sera la cristallisation du solvant libre et dont la température de pic sera proche de celle du solvant seul et H2 qui traduira la cristallisation du solvant confiné et qui sera plus basse que la température du solvant libre. A l'origine, la technique permettait de caractériser des matériaux poreux rigides [118,119] mais elle a depuis démontré qu'elle pouvait également être employée dans le cas de matériaux polymères. Par analogie, il est possible d'assimiler un polymère réticulé à un milieu poreux ; les pores deviennent alors les mailles du réseau tridimensionnel formé par réticulation. La thermoporosimétrie permet alors de remonter à la taille des mailles du réseau et à leur distribution (Mesh size distribution MSD), et de mettre en évidence des degrés de réticulation différents. Lors du vieillissement de polymère, les mécanismes susceptibles de se produire sont des réactions de réticulation ou de scission de chaînes. Dans le cas d'élastomères diéniques, il a été montré que le phénomène de réticulation était le phénomène prédominant [120]. La thermoporosimétrie est une technique de caractérisation adaptée pour suivre cette densification de réseau puisque dans le cas d'une augmentation du degré de réticulation on s'attend à la diminution de la taille des mailles.

L'application de la thermoporosimétrie au suivi du vieillissement de polymère a été rapportée par Baba *et al.*, notamment dans le cas de matériaux élastomères [121,122]. Dans un premier temps, il faut trouver un solvant adapté à l'analyse du polymère, pour cela il est nécessaire d'avoir un solvant

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

capable de solubiliser le polymère avant réticulation, preuve d'une affinité entre les deux espèces et de réaliser une étape de calibration avec ce solvant.

Dans notre étude, la méthode mise au point est la suivante :

1. Echantillon laisser gonfler dans du THF pendant 24°C
2. -80°C à 150°C, 1°C/min
3. 150°C à -80, 1°C/min

3.3. Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique est décrit pour la première fois en 1986 par Binnig *et al.* [123] et dérive du microscope à effet tunnel (STM) qui ne permettait que l'analyse d'échantillons conducteurs. Son potentiel a suscité un intérêt particulier du monde scientifique ces dernières années, entraînant son développement rapide pour la caractérisation de tout type d'échantillons. Différents modes sont aujourd'hui disponibles, rendant possible d'imager la topographie des matériaux mais également de déterminer des propriétés physico-chimiques particulières localement comme les forces d'adhésion ou les propriétés mécaniques, thermiques. Il est également possible de réaliser des combinaisons avec d'autres techniques de caractérisation (infrarouge, Raman, DMTA...).

3.3.1. Principe de fonctionnement

Le dispositif de base d'un microscope AFM est présenté en Figure 5; il est constitué d'une colonne piézoélectrique permettant un déplacement en X, Y et Z, d'un levier au bout duquel se trouve une pointe de taille nanométrique dont la géométrie et le rayon de courbure sont variables, d'un laser réfléchi sur l'extrémité de la pointe et collecté à l'aide d'un photodétecteur à quatre cadrans ainsi que d'un système d'acquisition. Ces éléments sont représentés en Figure 5.

Le principe de mesure consiste à déplacer la pointe le long de l'échantillon à analyser, elle va subir différentes forces d'interaction entraînant alors son fléchissement. La déviation de la position du faisceau laser sur la pointe sera alors enregistrée par le photodétecteur [124–126].

En fonction de la distance entre l'échantillon et la pointe, les forces sont différentes. Lorsqu'il y a une faible distance entre ces deux éléments, il y a concurrence entre les forces de répulsions types Coulombienne et les forces d'attraction type Van Der Waals. Les différents modes de travail du microscope AFM tirent chacun parti de ces forces différemment [125].

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

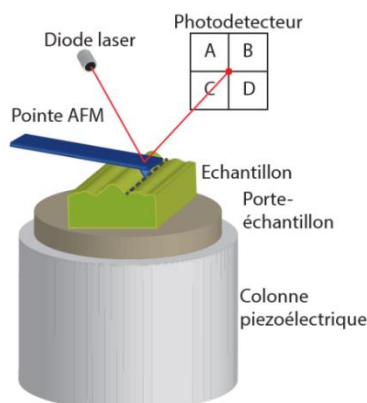


Figure 5. Schéma d'un montage de microscope à force atomique

Trois modes principaux peuvent être décrits :

- **Le mode contact (statique)** : pendant toute l'analyse, la pointe est en contact avec l'échantillon. Ce mode permet d'accéder à la topographie de l'échantillon, soit en gardant une force constante grâce à une boucle d'asservissement, soit en ayant une distance entre l'échantillon et la pointe constante. C'est un mode facile à utiliser sur des échantillons durs et plats mais qui atteint ses limites lorsque les échantillons sont plus souples et donc facilement déformables. On emploie alors des modes sans contact ou contact intermittent pour ce type de matériaux [127],
- **Le mode *tapping* (contact intermittent)** : le mode tapping est particulièrement adapté pour l'analyse d'échantillons biologiques ou polymères, qui sont généralement mous car il n'y a donc pas de risque de déformation des échantillons. La pointe entre en contact avec l'échantillon durant un temps négligeable puisqu'elle est mise en oscillation à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. La pointe va alors alterner entre forces attractives et répulsives. L'amplitude d'oscillation est gardée constante grâce à une boucle d'asservissement et la réponse du piézoélectrique en Z est enregistrée pour tracer l'image de la topographie. Un intérêt particulier doit cependant être accordé aux forces capillaires et aux forces d'adhésion des matériaux qui peuvent entraîner un contact non désiré. Le mode tapping peut également permettre d'obtenir des images dites de « phase » ; lorsqu'un matériau présente des hétérogénéités ayant des propriétés physico-chimiques ou mécaniques différentes, cela crée un déphasage entre la fréquence d'oscillation de la pointe et la fréquence d'excitation [124,127],
- **Le mode sans contact** : en mode sans contact, la pointe oscille également à faible amplitude. En se rapprochant de l'échantillon, elle va subir les forces d'interaction qui entraînent des

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

modifications de la fréquence d'oscillation. Pour éviter un contact avec l'échantillon, une boucle d'asservissement ajuste la position en Z du piézoélectrique.

Dans cette étude, les images ont été réalisées avec un AFM Multi-mode - Nanoscope V de marque Bruker. La pointe utilisée est une TAP150 avec un rayon de courbure <10nm, sa constante de raideur est de 20 et 80 N/m.

3.3.2. Courbes approche-retrait

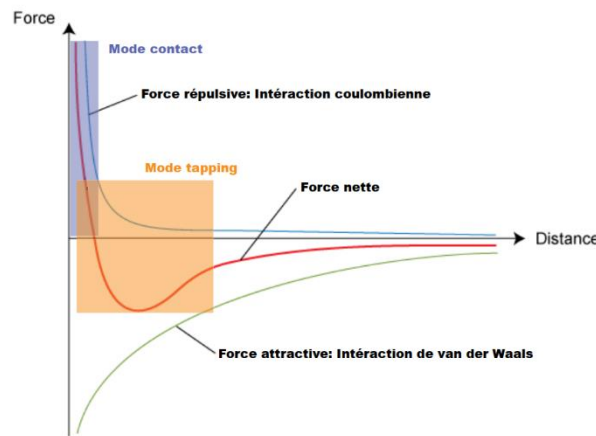


Figure 6. Schéma d'une courbe d'approche et des modes de l'AFM

Les courbes d'approche-retrait (Figure 6) représentent la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon en fonction de la distance entre les deux et permettent notamment de déterminer les propriétés mécaniques du matériau. Pour cela, plutôt que de garder une amplitude d'oscillation constante, la distance pointe-surface est fixée ; la force appliquée est alors donnée par la loi de Hooke (Éq. 2) :

$$F = k * d \quad \text{Éq. 2}$$

où d est la déflexion du levier en nm et k la constante de raideur de la pointe.

Dans un premier temps, lorsque la pointe approche la surface de l'échantillon, les forces d'attraction devenant tellement importantes créent un « snap-in » de la pointe, ce qui signifie que le levier défléchit vers le bas (force négative) afin que la pointe entre en contact avec la surface de l'échantillon. Lorsqu'il y a contact, la force appliquée est nulle et le levier non défléchi. En continuant à augmenter la force appliquée à la pointe le levier défléchi vers le haut (force positive) ce qui entraîne le retrait de la pointe. Lorsque le matériau analysé présente une certaine adhérence, cela entraîne une

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

hystérèse entre la courbe d'approche et la courbe de retrait puisque les forces d'attraction sont plus importantes qu'avant le contact [124,126].

3.3.3. Peak-Force Quantitative Nanomechanical mode (Peak-Force QNM)

Afin de réaliser des profils de module, nos échantillons ont été analysés en mode PeakForce QNM afin de calculer un module d'Young grâce à différents modèles mathématiques. Celui que nous avons utilisé est le modèle Derjaguin-Muller-Toporov (DMT), décrit en 1975 [128], prenant notamment en compte les forces d'adhésion dans leur calcul, ce qui aboutit à exprimer le module d'Young E^* réduit sous la forme suivante (Éq. 3) :

$$E^* = \frac{3}{4} \frac{F - F_{adh}}{\sqrt{R}d^3} \quad \text{Éq. 3}$$

avec F la force de la pointe, F_{adh} la force d'adhésion entre la pointe et la surface de l'échantillon, R le rayon de courbure et d la distance entre la pointe et la surface.

Certaines études [76,129,130] ont montré qu'il pouvait être intéressant de comparer les profils d'oxydation réalisés par spectroscopie infrarouge à des profils de module par microscopie à force atomique. L'objectif est de mettre en évidence les corrélations qu'il existe entre les changements visibles à l'échelle de la structure chimique à des modifications de propriétés mécanique comme la dureté.

3.4. Architecture macromoléculaire et propriétés mécaniques

3.4.1. Taux de gonflement

Lorsqu'un polymère est immergé dans un solvant il peut être solubilisé si les interactions entre celui-ci et le solvant sont plus importantes que les interactions intermoléculaires types Van Der Waals. Après vieillissement, une matrice polymère peut subir une réaction de réticulation qui peut être mise en évidence par des mesures de taux de gonflement et de fraction de gel. Le polymère devient alors insoluble dans les solvants dans lesquels il était soluble à l'origine.

Dans cette étude, l'analyse consiste à placer une masse de polymère connue (W_0) dans un flacon, en présence d'un solvant dans lequel le polymère à l'état non réticulé est soluble. Le polymère est laissé immergé afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Le polymère est sorti du solvant et pesé le plus rapidement possible afin d'obtenir la masse gonflée W_s . L'échantillon gonflé est ensuite placé dans une étuve sous vide, à 50°C afin d'avoir un échantillon sec de masse W_{ins} dont a été extrait certains composés et notamment la partie résiduelle non réticulée du polymère. Grâce aux masses pesées, il

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

est possible de calculer un taux de gonflement (Éq. 4) et une fraction de gel (Éq. 5) d'après la théorie de Flory-Rhener [131]. Dans notre cas, nous avons utilisé un système de vulcanisation adapté pour réticuler la partie NBR du mélange, le PVC ne réticulant pas nous avons fait l'analogie avec la présence d'une charge inerte au sein du mélange et adapté les calculs de taux de gonflement de NBR/PVC non chargé, de fraction insoluble et de masse critique selon la théorie de Kraus (Éq. 4 à Éq. 10) [132]. Ce modèle a également été utilisé pour les mélanges avec charges (noir de carbone et graphène).

$$\text{Swelling ratio } (Q) = 1 + \frac{\rho_1}{\rho_2} * \frac{W_s - W_{ins}}{W_{ins}(1 - \varepsilon)} \quad \text{Éq. 4}$$

$$F_{ins} = 100 * \left(1 - \frac{W_0 - W_{ins}}{W_0(1 - \varepsilon)}\right) \quad \text{Éq. 5}$$

avec ρ_1 la masse volumique du polymère, ρ_2 la masse volumique du solvant (THF) et ε la fraction massique de la charge dans le mélange.

En considérant que le PVC n'influence la densité de réticulation de la matrice élastomérique, la relation permettant de calculer la concentration de chaînes élastiquement actives devient :

$$v = -\frac{V_{r0}}{V_s} * \frac{\ln(1 - V_r) + \chi V_r^2 + V_r}{V_{r0}^{2/3} V_{r0}^{1/3} - \frac{V_{r0}}{2}} \quad \text{Éq. 6}$$

Dans laquelle V_{r0} est la fraction volumique du caoutchouc à l'équilibre, qui s'exprime comme l'inverse du taux de gonflement.

$$V_{r0} = \frac{1}{Q} \quad \text{Éq. 7}$$

Dans laquelle V_r est la fraction volumique du polymère dans le réseau gonflé, qui s'exprime comme le rapport du volume du polymère par le volume du polymère chargé gonflé :

$$V_r = \frac{\frac{W_{ins(1-\varepsilon)}}{\rho_1}}{\frac{W_{ins}}{\rho_3} + \frac{W_s - W_{ins}}{\rho_2}} \quad \text{Éq. 8}$$

Le paramètre d'interaction χ utilisé dans l'Éq. 6 est calculé selon l'Éq. 9 (modèle Hildebrand) et nécessite les paramètres de solubilité du THF ($\delta_{THF}=9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) et du NBR ($\delta_{NBR}=9.57 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) [131,133].

$$\chi = 0.34 + \frac{V_s}{RT} (\delta_{THF} - \delta_{NBR})^2 \quad \text{Éq. 9}$$

Il vient alors l'expression de la M_c telle que

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

$$M_c = \frac{\rho_2}{\nu} \quad \text{Éq. 10}$$

Pour connaître le temps d'équilibre nécessaire, des essais ont été réalisés car il a été observé que le THF étant particulièrement agressif, il avait tendance à détériorer le polymère lorsque le temps d'immersion est trop important. Pour cela, des échantillons ont été immergés dans le solvant et le temps d'immersion a alors été décompté, des mesures de variation de la masse ayant été réalisées à intermédiaires réguliers. Cela a permis de tracer une courbe représentant l'indice de gonflement Λ en fonction du temps grâce à l'Éq. 11 [134] et de déterminer un temps optimal de 24h.

$$\Lambda(t) = \frac{M_s}{M_0} \quad \text{Éq. 11}$$

3.4.2. Dureté shore A

Les mesures de dureté traduisent la capacité d'un matériau à résister à la pénétration par un pénétrateur de dimension spécifique (Figure 7). La profondeur de pénétration est convertie en valeur de dureté. Dans le cas d'élastomères, les essais de dureté se font généralement sur les échelles de Shore A (matériaux mous) ou D (matériaux durs). La mesure consiste à mettre en contact le pénétrateur avec la surface de l'échantillon. Une épaisseur minimum de 6mm est nécessaire (Norme ISO 48-4 :2018) à la mesure et une moyenne de 10 essais est donnée pour valeur. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un duromètre Hildebrand HD3000.

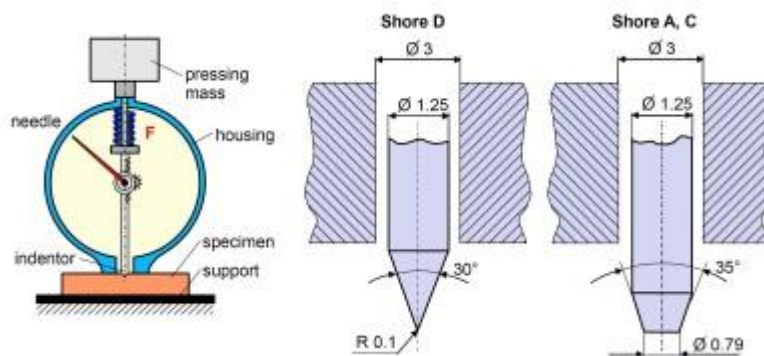


Figure 7. Schéma d'un duromètre et des indenteurs de type Shore D et Shore A ou C

3.4.3. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

L'analyse dynamique et mécanique (DMTA) est une méthode de caractérisation thermique permettant d'observer les transitions ayant lieu au sein d'un matériau polymère en se basant sur les relaxations associées, qu'elles soit primaires (transition vitreuse) ou secondaires. L'appareil applique

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

une déformation oscillatoire à un échantillon et enregistre la contrainte, l'analyse est donc basée sur le couple contrainte/déformation. Les analyses permettent d'accéder au module de conservation E' , au module de perte E'' lors d'une sollicitation en cisaillement, ainsi qu'au rapport de l'un sur l'autre appelé le facteur d'amortissement ($\tan \delta$) (Éq. 12) [135] :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Éq. 12}$$

Dans le cas d'élastomère, $\tan \delta$ peut être associé à sa transition vitreuse et s'accompagne d'une chute du module de conservation. L'évolution de $\tan \delta$ présente un intérêt pour le suivi du vieillissement des matériaux puisqu'elle permet d'étudier les mécanismes en jeu (scission de chaîne, réticulation) ainsi que l'évolution de la miscibilité des mélanges.

De plus, si le matériau est réticulé, il est également possible de calculer la masse moléculaire moyenne en nombre entre deux nœuds de réticulation (M_c) grâce à l'Éq. 13 [135]:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E'(T)} \quad \text{Éq. 13}$$

avec ρ la densité du polymère, R la constante des gaz parfaits, E' le module élastique mesuré au niveau du plateau caoutchoutique et T la température à laquelle est mesuré E' .

Cette équation est vérifiée pour les mélanges non chargés. Dans le cas du mélange NBR/PVC et pour calculer la M_c du réseau, nous avons appliqué un facteur correctif afin de considérer les PVC comme une charge n'influençant pas la réticulation du mélange. Nous avons utilisé le modèle de Gold et Guth [136] qui donne alors :

$$E'_{non\ chargé} = \frac{E'_{chargé}}{(1 + 0,67\phi f + 1,62\phi^2 f^2)} \quad \text{Éq. 14}$$

Avec ϕ la fraction volumique des charges et f est le facteur de forme de la charge, nous avons choisi $f=3$ basé sur les travaux de F. Sosson [137]

L'appareil utilisé pour les analyses est une DMA Q800 de chez TA Instrument (Water™) relié à une bombonne d'azote liquide afin de pouvoir atteindre les basses températures (- 150 °C). Différents modes de sollicitations des échantillons sont possibles : traction, flexion trois point, simple ou double cantilever, ... et les analyses peuvent être réalisées en faisant varier la température (fréquence constante) ou en faisant varier la fréquence (température constante). Le choix du montage se fait majoritairement en fonction du type d'échantillon à analyser (poudre, film, plaque, etc.) ou de l'état de l'échantillon recherché pour l'analyse (vitreux, caoutchoutique, etc.).

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

Dans nos travaux, deux types de mors (Figure 8) ont été employés en fonction de l'épaisseur des films à analyser :

- Le mode traction (Figure 8a) avec des échantillons d'épaisseur de 60 à 150 μm ,
- Le mode Single Cantilever (SC) (Figure 8b) pour les échantillons de moins de 30 μm . Ces échantillons étant particulièrement fragiles et difficiles à manipuler, il est nécessaire d'utiliser des enveloppes en acier inoxydable (Pocket, Mettler Toledo). Ces pockets permettent de suivre les variations de transitions thermiques (T_g , T_i , T_c) de l'échantillon car elles n'ont pas de transition sur les plages de mesures. Il n'est cependant pas possible de suivre celles des modules car il n'est pas possible de séparer la partie attribuable à l'enveloppe de celle de l'échantillon.

Pour l'analyse de nos échantillons nous avons réalisé un isotherme de 3 min à $-30\text{ }^\circ\text{C}$ puis une rampe de température de -30 à $150\text{ }^\circ\text{C}$ à $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La contrainte est de 0,05 %, la fréquence est gardée constante à 1 Hz et une pré-force de 0,01 N est appliquée en mode traction.

a)



b)



Figure 8. Montage des mors de DMTA en mode a) traction et b) single cantilever

3.4.4. Traction

Les essais de traction ont été menés sur un appareil de type Zwick Z010, utilisé chez Trelleborg. Les échantillons sont découpés sous forme d'éprouvettes H2 dont les dimensions sont données en

CHAPITRE 2. Matériaux et techniques expérimentales

Figure 9. La vitesse des essais est de 500 mm/min avec une précharge de 0,5 N (norme ISO 37) et les valeurs données sont des moyennes sur cinq essais.

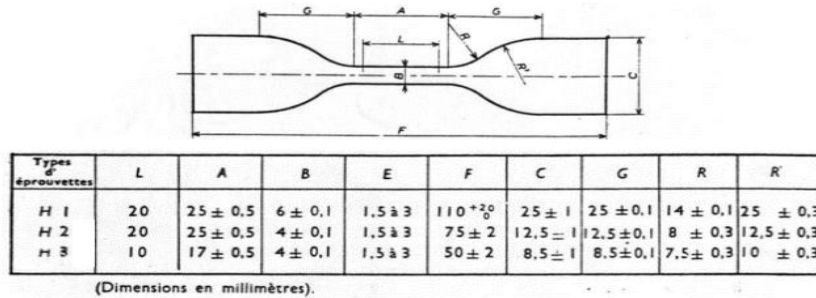


Figure 9. Dimensions des éprouvettes de traction de type H1, H2 et H3

3.5. Analyses optiques (disperGRADER)

Le disperGRADER est un appareil utilisé pour l'analyse de surface d'un échantillon récemment coupé. C'est un microscope à lumière réfléchi (éclairage incident à 30°) utilisé pour évaluer la qualité de la dispersion de charges dans des caoutchoucs ; la présence d'agglomérat réfléchissant la lumière incidente et créant des zones d'ombre. Le logiciel associé permet de générer des images en noir et blanc basé sur ce qu'il associe comme étant des charges (blanc) ou la matrice polymère (noir). Les images permettent ensuite de calculer un certain nombre de grandeurs associées, décrites telles que :

- Valeur X : représente la mesure de la distribution de charges en fonction d'un set de 10 images standard (pré-chargées dans le logiciel). Ces images sont notées de 1 à 10 et X représente la valeur comparée de l'échantillon étudié. Plus X est important, plus la dispersion est bonne.
- Valeur Y : représente la mesure de dispersion des agglomérats en fonction de leur nombre et taille. Quand ils sont trop petits (< 23 µm) ils sont ignorés, Y est donc lié aux gros agglomérats (Y=10 quand il n'y a pas d'agglomérats plus grand que 23 µm). Quand il y a beaucoup de petits agglomérats (< 23 µm) alors Y > X.
- Zone blanche (%) : représente le pourcentage de zone blanche identifiée sur l'image binarisée. Cette grandeur est utilisée pour quantifier les particules visibles sur l'image. Plus le pourcentage est faible, meilleure est la dispersion.
- Taille moyenne d'agglomérats (µm) : seuls les agglomérats dont la taille est comprise entre 3 et 57 µm sont classés par l'appareil ; ceux inférieurs à 3 µm ne sont pas détectés et ceux dont la taille est supérieure à 57 µm sont regroupés dans la catégorie de 57 µm tout de même.

Les mesures ont été réalisées sur un échantillon épais, avec un disperGRADER Alpha view (Alpha technology).

CHAPITRE 3 : ETUDE DE MATÉRIAUX MODÈLES

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

Introduction

Cette première partie présente les résultats obtenus sur les matériaux modèles. Nous nous sommes tout d'abord attachés à étudier le vieillissement des polymères NBR et PVC, composant nos futurs mélanges NBR/PVC, résultats qui seraient de référence pour l'étude de mélanges et permettant de vérifier que nous étions en accord avec de précédents résultats présentés dans la littérature. Nous nous sommes ensuite intéressés à faire vieillir un mélange NBR/PVC modèle, non réticulé et sans additif. Notre objectif étant d'observer l'influence du PVC sur le vieillissement du NBR, nous avons fait varier le taux de PVC introduit. Par la suite, sachant le PVC particulièrement sensible à la température et pour avoir un mélange initial le moins dégradé possible, nous avons ajouté différents stabilisants thermiques à notre formulation de base. Nous avons comparé leur efficacité à protéger de la dégradation le mélange lors de la mise en œuvre mais aussi l'influence que l'ajout de ce stabilisant thermique pouvait avoir lors de la photooxydation du mélange NBR/PVC.

Le principe étant de développer des techniques de caractérisation répondant aux objectifs établis précédemment à savoir : quel est l'impact de la photooxydation sur la structure chimique, l'architecture macromoléculaire et les propriétés fonctionnelles des matériaux.

Pour cela, nous avons eu recours à des techniques de spectroscopie pour suivre les changements de structure, de la spectroscopie UV-visible permettant d'observer la formation de produits chromophores et de la spectroscopie infrarouge en transmission pour mettre en évidence l'apparition d'espèces oxydées et tracer des cinétiques d'oxydation. Afin de montrer les évolutions du réseau tridimensionnel, nous avons également soumis nos échantillons de NBR/PVC à des taux de gonflement et avons comparé leur taux de gonflement ainsi que leur fraction de gel au cours du vieillissement photooxydatif.

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

1. La photooxydation du nitrile butadiene rubber (NBR) non réticulé

Des films de NBR33 (200 μ m) ont été soumis au rayonnement UV en enceinte Suntest XLS à une température de 35 ± 5 °C et en présence d'oxygène. La Suntest XLS+ a été privilégiée à la SEPAP 12/24 car le NBR33 n'était pas stable à 60 °C. Nous avons observé qu'il fondait, créant des épaisseurs hétérogènes au cours du vieillissement.

Les modifications chimiques ont été suivies par spectroscopie UV-visible et infrarouge en transmission. La création d'un réseau réticulé a été observée par mesure de taux de gonflement.

1.1. Analyse par spectroscopie UV-visible

La Figure 1a montre l'évolution des spectres d'absorbance UV-Visible un film de NBR33 au cours du temps de vieillissement. Deux maximums d'absorption à 235 et 280 nm, sont visibles au temps initial, ils peuvent être attribués à la présence de résidus de stabilisant phénolique, ajouté par le fournisseur dans le NBR33 étudié pour le protéger lors de la mise en œuvre. Par ailleurs, dans l'étude de 1,2-polybutadiène par V.T. Kagiya *et al.* [75], ces maximums ont été attribués à la présence de diènes et triènes respectivement.

Au cours de l'irradiation nous observons une augmentation de l'absorbance vers les plus grandes longueurs d'onde (au-delà de 400nm), traduisant un jaunissement du matériau qui est également visible à l'œil nu sur les photos en Figure 1b. Il n'y a pas d'évolution au-delà de 500nm. Des observations similaires ont été faites par M. Piton *et al.* [54] lors de leurs travaux sur la photooxydation du polybutadiène, cette augmentation d'absorbance a été attribuée à la formation de produits d'oxydation et de produits conjugués. Une étude réalisée par B. Mailhot *et al.* [138] sur la photooxydation du polyacrylonitrile a mis en évidence que celui-ci jaunissait également lorsqu'il était irradié à $\lambda > 300$ nm et 60°C, le jaunissement étant observé après 500h d'irradiation. D'après la littérature, nous pouvons raisonnablement attribuer les modifications constatées à la dégradation des unités butadiènes du NBR.

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

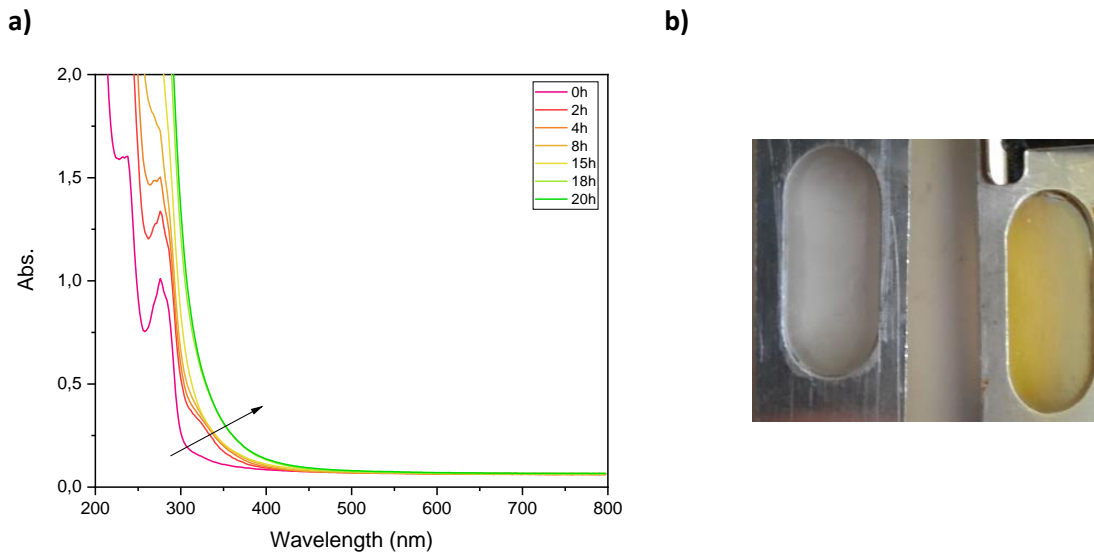


Figure 1. (a) : Spectres UV-Visible d'un film ($e=200\mu\text{m}$) NBR33 au cours de la photooxydation et (b) photographie du NBR33 avant (gauche) et après (droite) une irradiation de 20 h

1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge en transmission

Des films de NBR33 ($e = 200 \mu\text{m}$) a été soumis au rayonnement UV en enceinte Suntest XLS+ à une température de $35^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ et en présence d'oxygène. La Figure 2 montre le spectre infrarouge obtenu pour la matrice NBR avant d'être soumis à irradiation ($\lambda > 295 \text{ nm}$). Les bandes caractéristiques du NBR33 ont été identifiées par comparaison avec la littérature [54,68,69,139] ; parmi les bandes caractéristiques nous retrouvons notamment la bande à 2240 cm^{-1} relative aux groupements nitriles, ainsi que les bandes d'insaturations à $1668, 1640, 966, 920$ et 750 cm^{-1} (Tableau 1).

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

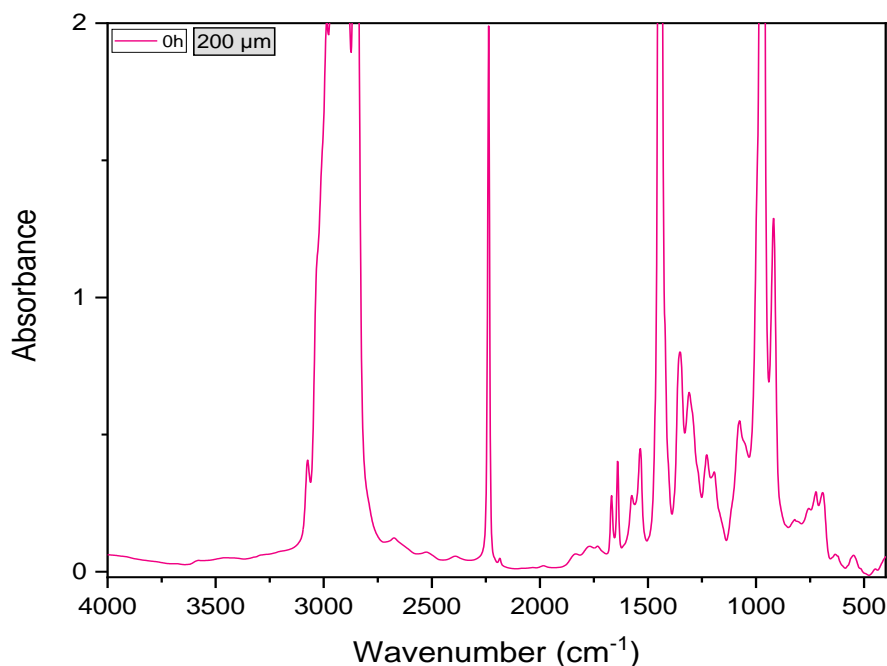


Figure 2. Spectre infrarouge d'un film de NBR33 (e=200µm) avant irradiation

Tableau 1. Attribution des bandes IR du NBR33 [54,68,69,139]

Nombre d'onde	Intensité	Attribution [54,68,69,139]
2818 - 2848 cm^{-1}	Forte	CH_3
2240 cm^{-1}	Relative au taux d'ACN	CN
1730 cm^{-1}	Moyenne-faible	C=O (résidus carbonés)
1668 cm^{-1}	Moyenne	C=C (partie ACN)
1640 cm^{-1}	Moyenne	C=C (partie butadiène)
1560 cm^{-1}	Moyenne	Résidu de polymérisation (sels métalliques)
1450 cm^{-1}	Forte	CH_2
1355 cm^{-1}	moyenne	CH_2
970,	Forte	1,4-trans
917	Moyenne	1,2-vinyl

Le vieillissement photooxydatif du NBR entraîne des changements structuraux. En effet, nous observons l'apparition de nouvelles fonctions comme en attestent les spectres IR en Figure 3 qui représentent respectivement la région des hydroxyles ($3800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$) (Figure 3a) et des carbonyles ($1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) (Figure 3b) correspondant à l'apparition de produits issus de la photo-oxydation. La Figure 3c est quant à elle un zoom sur la zone $1500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, pour permettre d'observer les évolutions des bandes attribuées aux insaturations.

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

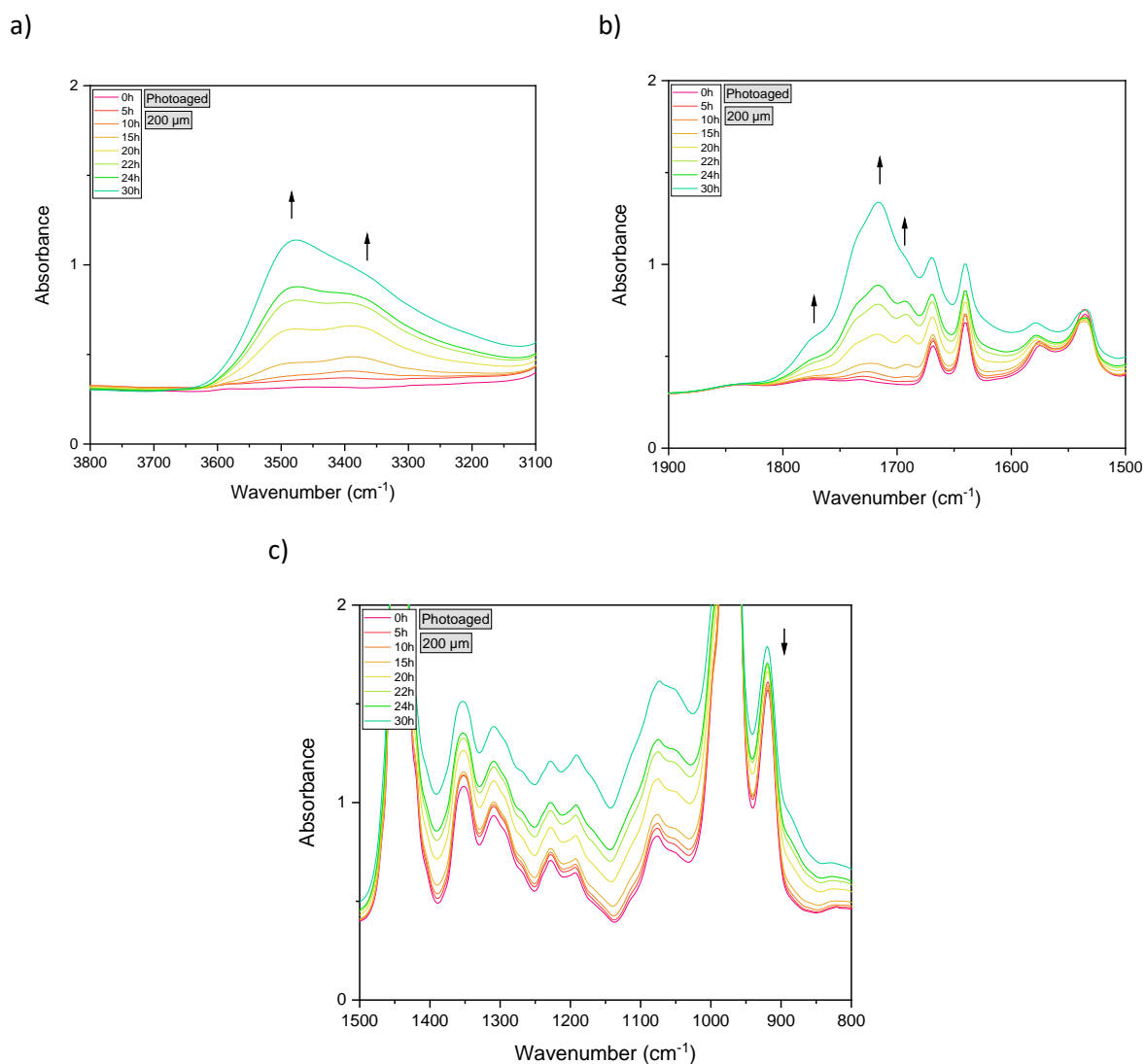


Figure 3. Spectres infrarouge d'un film de NBR33 ($e=200 \mu\text{m}$) au cours de l'irradiation (a) : zone 3800-3100 cm^{-1} , (b) : zone 1900-1500 cm^{-1} et (c) : zone 1500-800 cm^{-1}

La Figure 3a met en évidence, dès les premières heures d'irradiation, l'apparition d'une large bande d'absorption avec deux maximums à 3490 et 3390 cm^{-1} qui sont généralement associés à des fonctions hydroxyles (-OH) et hydroperoxydes (-OOH) respectivement.

La région des carbonyles (1900-1500 cm^{-1}) est présentée en Figure 3b et montre le développement d'une bande d'absorption à 1715 cm^{-1} attribuée aux acides carboxyliques saturés, une bande à 1690 cm^{-1} et qui pourrait être caractéristique de cétones, ainsi qu'un épaulement à 1775 cm^{-1} associé aux lactones. La bande à 1715 cm^{-1} reste en constante augmentation durant la photooxydation, ce qui n'est pas le cas de celle à 1690 cm^{-1} qui n'augmente plus au bout de 30h, cela serait cohérent avec le fait que les cétones sont photosensibles, les cétones sont alors consommées pour former des acides carboxyliques selon les réactions de Norrish I et II [54,68,74].

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

La dernière région d'intérêt est la région des insaturations de la matrice NBR33 (1100-800 cm^{-1}). La Figure 3C montre qu'en spectroscopie infrarouge par transmission cette zone est difficilement étudiable sur des films de 200 μm . En effet, la présence d'un grand nombre de doubles liaisons entraîne la saturation des bandes IR à 966 cm^{-1} (1,4 trans) et 920 cm^{-1} (1,2 vinyl). Nous n'avons donc pas fait de suivi de ces bandes pour le NBR33, mais nous nous y sommes intéressés par la suite lors de l'étude de la photooxydation des mélanges NBR/PVC.

1.3. Cinétique de photooxydation et influence du taux d'acrylonitrile (ACN) dans le NBR

Afin d'évaluer l'influence du taux de polybutadiène dans le NBR sur les cinétiques de photodégradation, nous avons donc comparé les cinétiques de deux NBR contenant 33 ou 19% d'acrylonitrile notés NBR33 et NBR19 respectivement.

La cinétique de photooxydation du NBR est suivie en traçant l'augmentation de l'absorbance IR à 1715 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation. La Figure 4 compare la cinétique de photooxydation de 2 films de NBR ($e = 200 \mu\text{m}$) (NBR33 et NBR19). Nous constatons que dès le début de l'irradiation l'absorbance de la bande IR à 1715 cm^{-1} augmente avec la même cinétique pour les deux types de NBR jusqu'à 10h d'irradiation, puis la Figure 4 souligne le fait que la cinétique d'oxydation du NBR19 est beaucoup plus rapide que celle du NBR33. L'absorbance de la bande à 1715 cm^{-1} du NBR19 croît de manière beaucoup plus drastique de 10 à 20h, signifiant que pour un même temps d'irradiation le NBR19 sera plus oxydé que le NBR33 et donc plus dégradé. Cela semble confirmer les hypothèses émises concernant la dégradation du NBR [68]; ce sont effectivement les unités butadiènes du copolymère qui sont les plus sensibles à la photodégradation et qui sont responsables la faible tenue du NBR aux rayonnements UV-visible. **Par la suite, pour la formulation de nos mélanges, nous avons choisi de n'utiliser que le NBR33.**

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

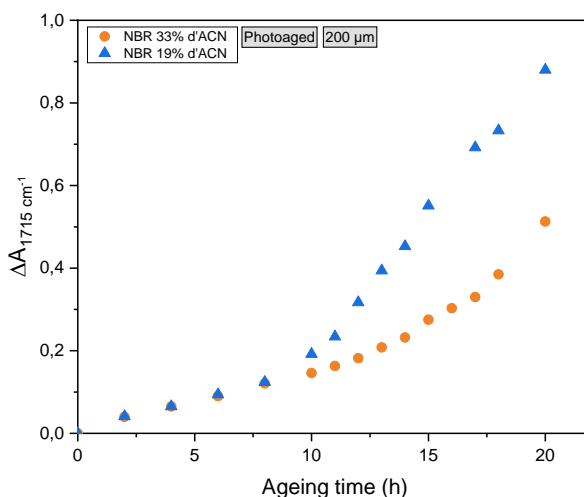


Figure 4. Evolution de l'absorbance de la bande IR à 1715 cm⁻¹ pour deux films (e=200 μm) de NBR (respectivement 33% ou 19% de taux d'acrylonitrile) en fonction du temps d'irradiation

Finalement, ces premiers résultats nous ont permis de confirmer que le mécanisme de photooxydation du NBR33 étudié est le même que celui proposé dans la littérature [68]. Nous avons mis en évidence que les séquences butadiènes sont le maillon faible du copolymère ; la présence d'insaturations les rendant particulièrement sensibles à l'oxydation. Bien que le NBR ne contienne pas de chromophores intrinsèques qui absorbent aux longueurs d'onde d'irradiation dans les conditions du spectre solaire, la photooxydation est amorcée par la présence de défauts de structures ou bien de résidus de polymérisation. Ceux-ci vont alors entraîner l'apparition de radicaux qui arracheront alors l'hydrogène en α des doubles liaisons présentes dans la structure du copolymère.

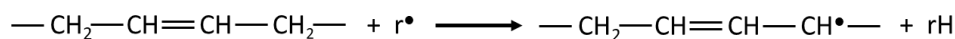


Figure 5. Mécanisme d'arrachement d'un hydrogène labile par un radical libre

1.4. Caractérisation de la formation d'un réseau réticulé

Les différentes études de photooxydation du NBR et du PB ont montré que la dégradation de ces élastomères engendrait la formation d'un réseau réticulé [54,68,77]. La formation de ce réseau est suivie par la consommation des doubles liaisons ou par des mesures de taux de gonflement et de fraction de gel. Nous avons vu qu'il était difficile d'observer les variations des bandes d'insaturations par spectroscopie infrarouge pour des films de 200 μm, aussi nous avons caractérisé l'évolution du taux de gonflement du NBR33 au cours de l'irradiation afin de mettre en évidence la formation ou non de ce réseau. La Figure 6 montre l'évolution du taux de gonflement et de la fraction de gel de la matrice NBR au cours de la photooxydation.

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

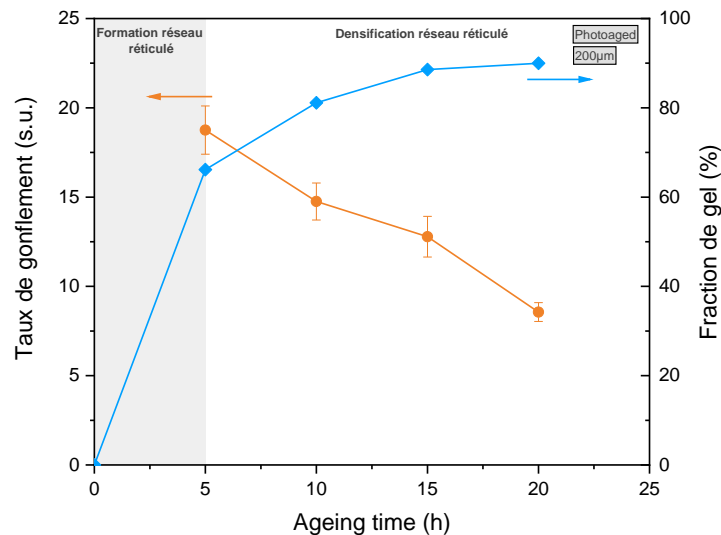


Figure 6. Evolution du taux de gonflement et de la fraction de gel d'un film de NBR33 ($e = 200 \mu\text{m}$) en fonction du temps d'irradiation

Avant irradiation, le NBR33 est totalement soluble sans le THF. Après 5h d'exposition aux rayonnements UV, nous constatons une augmentation rapide du taux de gonflement, ce qui est cohérent avec la formation d'un réseau tridimensionnel, le NBR33 n'est alors plus entièrement soluble dans le THF. C'est également confirmé par l'augmentation rapide de la fraction de gel, indiquant qu'un gel se forme et donc qu'une partie du système réticule. Au cours de l'irradiation, la fraction de gel augmente tandis que le taux de gonflement diminue, traduisant une densification du réseau. En effet, pour rappel, le taux de gonflement est directement proportionnel avec la masse critique entre deux nœuds de réticulation (M_c), lorsqu'il diminue la masse critique également [135]. Ces résultats confirment que lorsque le NBR33 est soumis à un rayonnement UV en présence d'oxygène, il y a formation d'un réseau résultant de réactions de réticulation.

2. La photooxydation du poly(chlorure de vinyle) (PVC)

Des films de PVC ($130 \mu\text{m}$) ont été soumis au rayonnement UV en enceinte Suntest XLS+ à une température de $35 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ et en présence d'oxygène. La Suntest XLS+ a été privilégiée à la SEPAP 12/24 pour pouvoir comparer les cinétiques d'oxydation du PVC et du NBR.

Les modifications chimiques ont été suivies par spectroscopie UV-visible et infrarouge en transmission. La création d'un réseau réticulé a été observée par mesure de taux de gonflement.

2.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Visible du PVC irradié sont présentés en Figure 7. Nous constatons une augmentation de l'absorbance, notamment à 400 nm, ainsi qu'un décalage vers les plus grandes

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

longueurs d'onde. Cela entraîne un jaunissement de matériau. De plus, plusieurs maximums se développent autour de 400 nm. Ils sont caractéristiques de la formation de séquences de polyènes conjugués formées par la rupture directe de liaisons C-Cl par excitations photochimiques successives [86]. Il est possible de déterminer la taille de ces séquences grâce à la valeur de longueur d'onde à laquelle est le maximum, ici nous avons de longues séquences formées (> 10). Ces polyènes sont photooxydables ; ils vont alors réagir au cours de l'irradiation et entraîner la formation de produits d'oxydation qui absorbent à des longueurs d'onde plus faibles, c'est un phénomène couramment décrit dans la littérature comme la décoloration du PVC [83]. Enfin, il est intéressant de noter que les temps d'irradiation nécessaires pour provoquer des changements au sein du PVC sont bien plus longs que ceux observés pour le NBR.

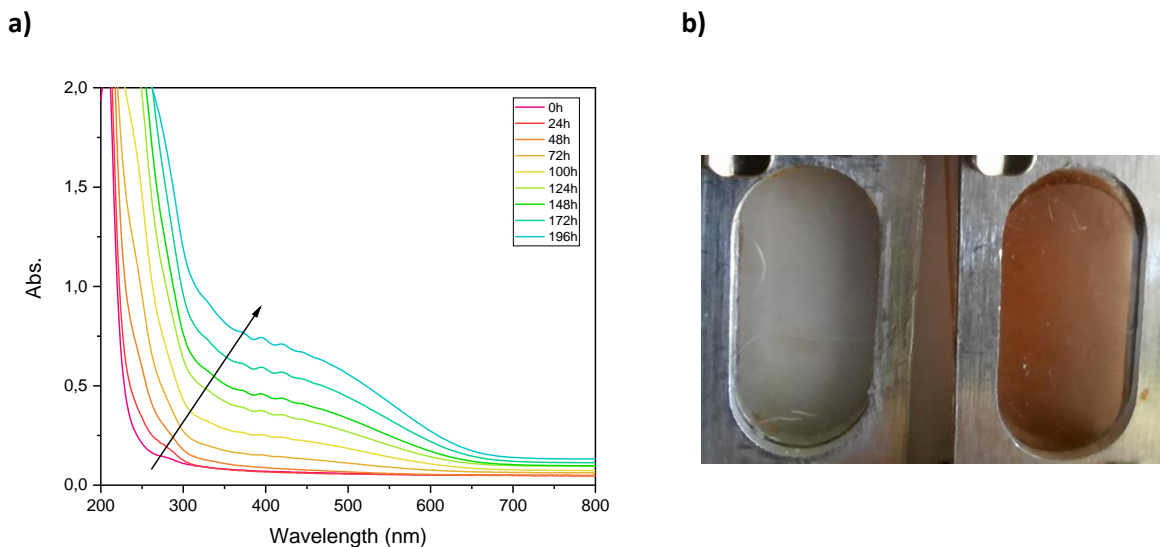


Figure 7. (a) : Spectres UV-Visible d'un film de PVC ($e = 130 \mu\text{m}$) au cours de la photooxydation et (b) : photographie du film de PVC avant (gauche) et après (droite) 196h d'irradiation

2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge en transmission

Les spectres du PVC sont donnés en Figure 8 avant vieillissement et Figure 9 au cours du vieillissement. A l'état initial, nous retrouvons les bandes caractéristiques du PVC: notamment les bandes à 1255 cm^{-1} (CH) et à 615 cm^{-1} (bande forte C-Cl) [83,86,139] et celles-ci sont reprises en Tableau 2.

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

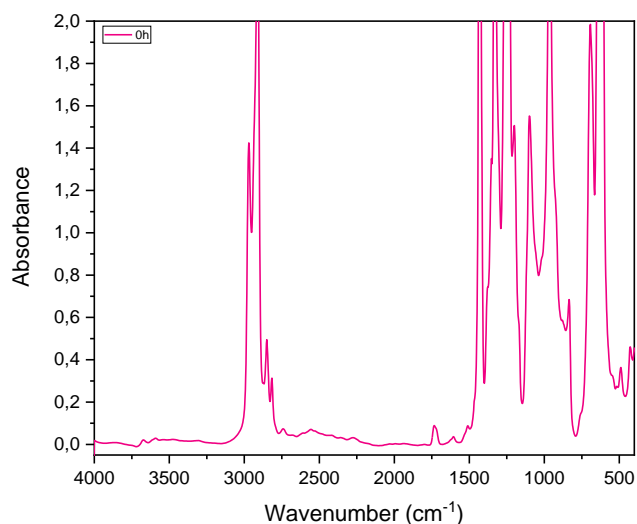


Figure 8. Spectre infrarouge d'un film de PVC (e = 130 µm) avant irradiation

Tableau 2. Attribution des bandes d'absorption IR du PVC

Nombre d'onde	Intensité	Attribution [83,86,139]
2950cm ⁻¹	Forte	CH ₂
1730 cm ⁻¹	Moyenne-faible	C=O (résidus carbonés bouts de chaîne ou autres)
1425 cm ⁻¹	Forte	CH ₂
1330 cm ⁻¹	Forte	CH ₂
1255cm ⁻¹	Forte	CH (CHCl)
965 cm ⁻¹	Forte	CH ₂
690 cm ⁻¹	forte	C-Cl

L'exposition du PVC à un rayonnement UV ($\lambda > 300$ nm) mène à des changements visibles par spectroscopie infrarouge, comme le montre la Figure 9. Les spectres montrent le développement de différentes bandes d'absorption, notamment dans les régions des hydroxyles (3800-3100 cm⁻¹) et la région des carbonyles (1900-1500 cm⁻¹). Entre 3800 et 3100 cm⁻¹ (Figure 9a) une bande centrée à 3460 cm⁻¹ se forme. La Figure 9b montre que dans la région des produits carbonylés nous distinguons trois bandes IR : un premier épaulement à 1780 cm⁻¹ ainsi qu'un second avec deux maxima, à 1745 cm⁻¹ et 1715 cm⁻¹, et une large bande de faible intensité centrée à 1650 cm⁻¹. Aucune modification n'est observée dans la zone 1500-400 cm⁻¹. La photooxydation du PVC a été étudiée par J.-L. Gardette et ses collaborateurs [83,86] qui ont détaillé le mécanisme de dégradation. Les bandes que nous pouvons identifier sont les suivantes :

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

- Une bande à 3460 cm^{-1} qui résulte de la formation d'alcool par arrachement d'un hydrogène sur la chaîne polymère,
- Un épaulement 1780 cm^{-1} est associée à un chlorure d'acide, généré par β -scission des radicaux alkoxy. Par hydrolyse de ce composé, un acide β -chlorocarboxylique est formé et est attribué à la bande à 1715 cm^{-1} ,
- Une bande à 1650 cm^{-1} ayant une faible intensité est associée à la formation des doubles liaisons résultant de la déshydrochloruration du PVC.

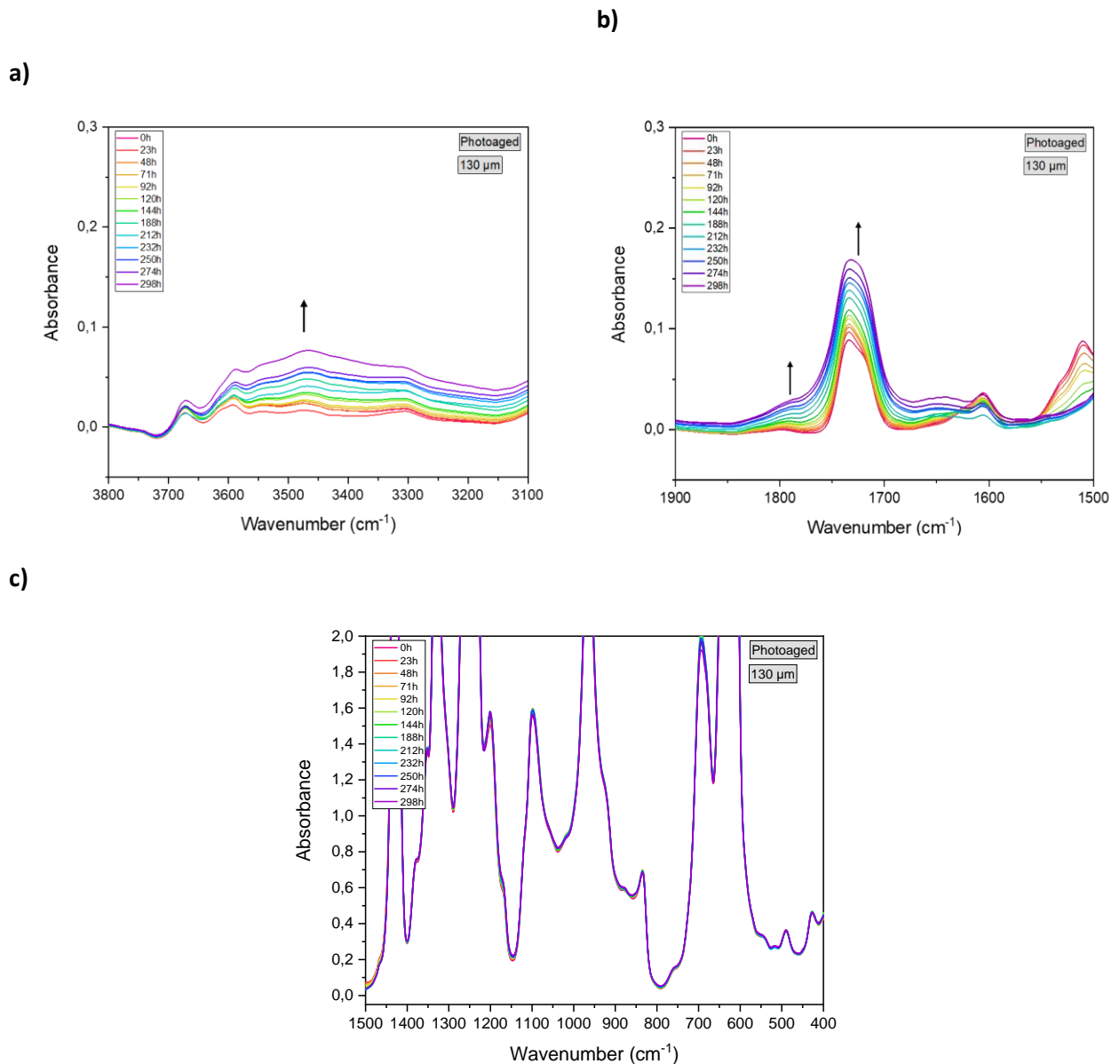


Figure 9. Spectres infrarouge d'un film de PVC ($e=130\text{ }\mu\text{m}$) au cours de l'irradiation (a) : zone $3800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, (b) : zone $1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ et (c) : zone $1500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

2.3. Cinétique de photooxydation du PVC

L'absorbance de certaines bandes IR a été suivie afin d'étudier la cinétique de photooxydation du PVC. Nous avons choisi de tracer à l'évolution de la bande à 1715 cm^{-1} en fonction du temps en Figure 10, qui est une bonne sonde pour connaître l'oxydation du PVC.

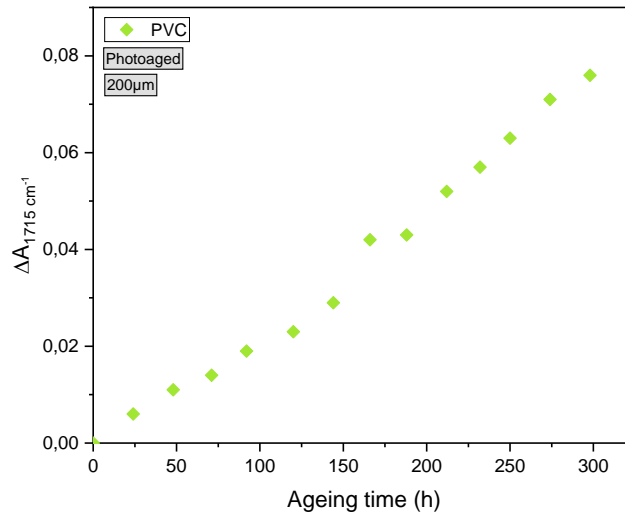


Figure 10. Evolution de l'absorbance à 1715 cm^{-1} au cours du temps pour un film de PVC ($130\text{ }\mu\text{m}$) irradié

Au cours du vieillissement, nous observons une évolution linéaire de la cinétique de formation de la bande à 1715 cm^{-1} selon ce qui semblerait être deux phases. La première allant de 0 à 150h puis la seconde, plus rapide de 175 à 300h. Par comparaison avec le NBR33 (Figure 11) l'augmentation de l'absorbance à 1715 cm^{-1} , nous notons que le NBR33 atteint une $\Delta A_{1715\text{ cm}^{-1}} > 0,5$ après 20 h d'irradiation alors que dans les mêmes conditions de vieillissement, il faudra bien plus de 300h pour que le PVC atteigne ce même degré d'oxydation.

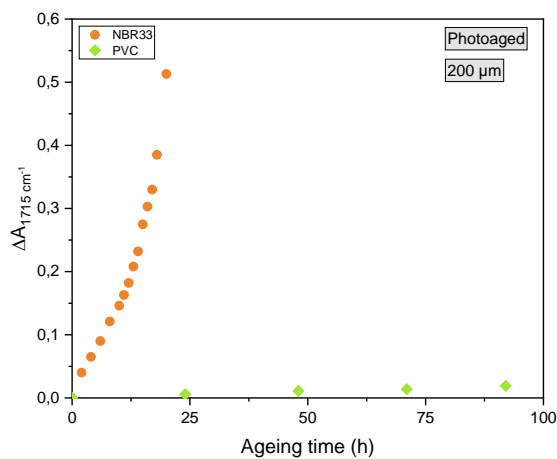


Figure 11. Zoom sur les 100 premières heures d'irradiation pour comparaison avec le NBR33 irradié dans les mêmes conditions

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

Nous pouvons alors nous demander comment le mélange de ces deux polymères va se comporter : est-ce que la présence du PVC peut permettre de ralentir l'oxydation de la partie NBR ou bien est-ce que cela ne résultera que d'un effet de dilution du NBR ? Est-ce qu'au contraire, la dégradation du NBR va entraîner celle du PVC ?

3. Photooxydation d'un mélange NBR/PVC non réticulé

Dans cette partie, nous traiterons des premiers résultats préliminaires obtenus après analyse d'un mélange NBR/PVC (67/33 %wt). Ce mélange n'est pas réticulé afin d'étudier une formulation modèle (sans ajout d'agents de vulcanisation) pour faciliter la compréhension des mécanismes lors de l'irradiation du mélange et servir de référence pour la suite de l'étude. Tous les mélanges non réticulés ont été préparés sous forme de films ($e = 200 \mu\text{m}$) et irradiés en Suntest XLS+.

3.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible

Le mélange NBR/PVC a été analysé par spectroscopie UV-visible et les spectres au cours de l'irradiation sont représentés en Figure 12 .

A l'état initial, nous observons deux maximums, à 235 et 280 nm, comme cela était déjà le cas dans le NBR33 (Figure a). En zoomant sur la zone entre 300 et 500 nm, la présence de plusieurs maximums est également visible qui peuvent être dus à la dégradation du PVC lors de la mise en œuvre du mélange. Nous remarquons qu'au cours du vieillissement, l'absorption augmente dans le visible augmente et se décale vers les grandes longueurs d'onde. Cela traduit un jaunissement du matériau et il convient de noter que cela se produit dès les premières heures d'irradiation. Ce comportement est similaire à celui du NBR33 lors de son irradiation, d'autant plus que le jaunissement est observé dès les premières heures de vieillissement du mélange (Figure 12).

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

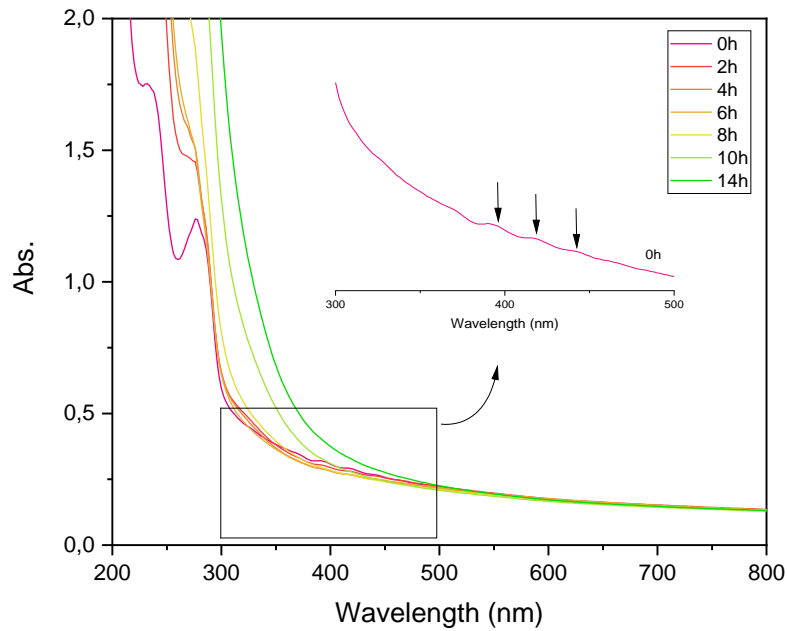


Figure 12. Spectre UV-Visible au cours du vieillissement d'un film du mélange NBR/PVC (66/33 %wt) et zoom sur la zone 300-500 nm à t0 (e= 200 μ m)

3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge en transmission

Le spectre IR d'un film du mélange NBR/PVC est présenté en Figure 13 et les spectres de vieillissement en Figure 14. Comme attendu, nous retrouvons les bandes caractéristiques du NBR et du PVC. Les bandes caractéristiques du NBR sont notamment celles à 2240 cm^{-1} (groupements nitriles) et les bandes d'insaturations à 1668 , 1640 , 966 et 920 cm^{-1} . La bande à 966 cm^{-1} est commune aux deux polymères. Concernant le PVC, les bandes identifiables sont visibles à 1255 cm^{-1} (CH lié au chlore) et 690 cm^{-1} pour la bande C-Cl.

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

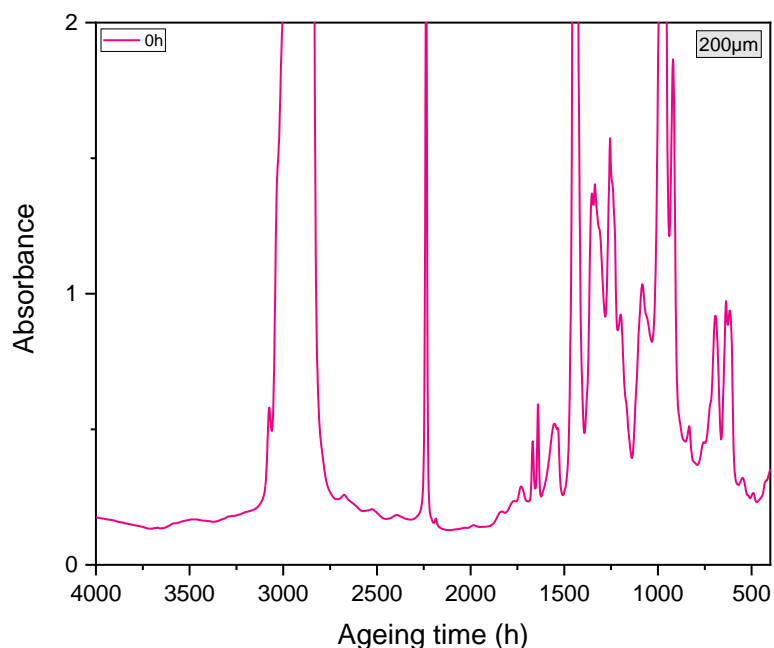


Figure 13. Spectroscopie infrarouge en transmission d'un film du mélange NBR/PVC (66/33 %wt) avant irradiation

La Figure 14 montre que la photooxydation du mélange NBR/PVC donne lieu à des modifications importantes du mélange. En effet, nous constatons dans la zone des hydroxyles (Figure 14a) le développement de deux bandes d'absorption centrées à 3490 et 3390 cm^{-1} qui apparaissent dès le début de la dégradation. Celles-ci sont attribuées à la formation de fonctions alcools (-OH) et d'hydroperoxydes (-OOH) respectivement.

La zone des espèces carbonyles de 1900 à 1500 cm^{-1} traduit également d'importants changements (Figure 14b). Dans le premier temps d'irradiation (5 h) une bande IR à 1690 cm^{-1} se développe. Un maximum à 1715 cm^{-1} apparaît également, caractéristique de la formation d'acides carboxyliques saturés. Enfin un épaulement de faible intensité à 1775 cm^{-1} apparaît et est attribué à l'apparition de lactone.

Ces modifications sont visibles pour des temps d'irradiation courts et sont similaires à celles observées dans la partie 1.2 lors de l'étude de la photooxydation du NBR. Nous pouvons conclure que le mélange NBR/PVC se dégrade rapidement, les produits observés sont ceux du NBR, le mélange se dégraderait donc selon le même mécanisme de dégradation que le NBR.

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

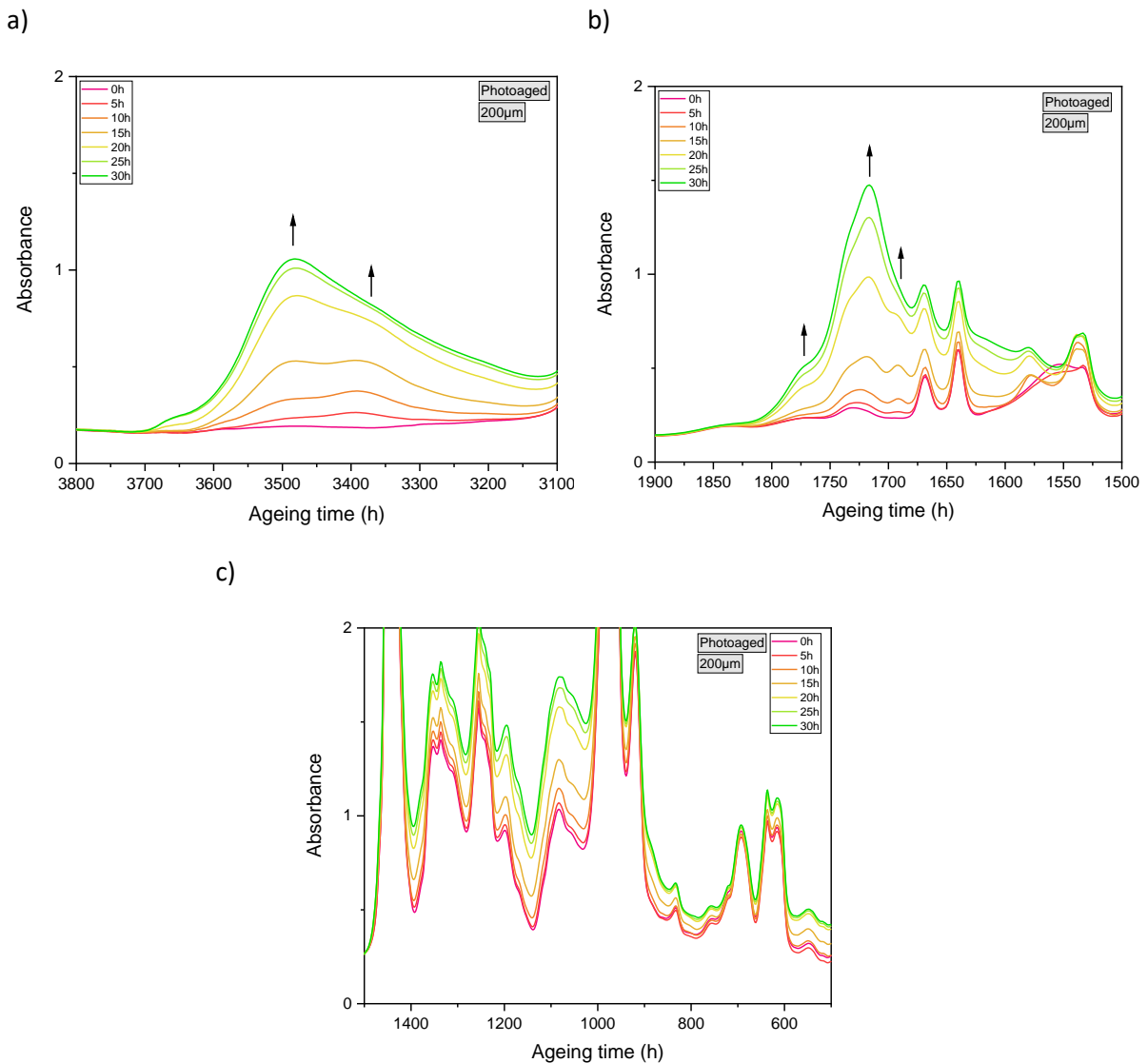


Figure 14. Spectres infrarouge d'un film de NBR/PVC (67/33 %wt) ($e=200 \mu\text{m}$) au cours de l'irradiation (a) : zone 3800-3100 cm^{-1} , (b) : zone 1900-1500 cm^{-1} et (c) : zone 1500-800 cm^{-1}

3.3. Cinétique de photo-oxydation du mélange NBR/PVC non réticulé et influence du taux de PVC

Afin d'étudier l'influence de la présence de PVC sur la photooxydation du mélange, nous avons comparé les cinétiques de deux mélanges avec des taux de NBR/PVC différents : un NBR/PVC à 77/23 (%wt) et le NBR/PVC à 67/33 (%wt). Pour comparer les deux mélanges, nous avons tracé les cinétiques pour une même quantité de NBR en utilisant la bande à 2240 cm^{-1} comme bande de référence et nous les avons également comparés au NBR33 pur (Figure 15).

Comme le montre la Figure 15, le PVC n'a pas un effet stabilisant vis-à-vis de l'oxydation du NBR, nous pouvons voir que les cinétiques des mélanges se superposent et augmentent de manière rapide dès le début de l'oxydation, tout comme le NBR, jusqu'à atteindre un ΔA supérieur à 1 en fin d'exposition.

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

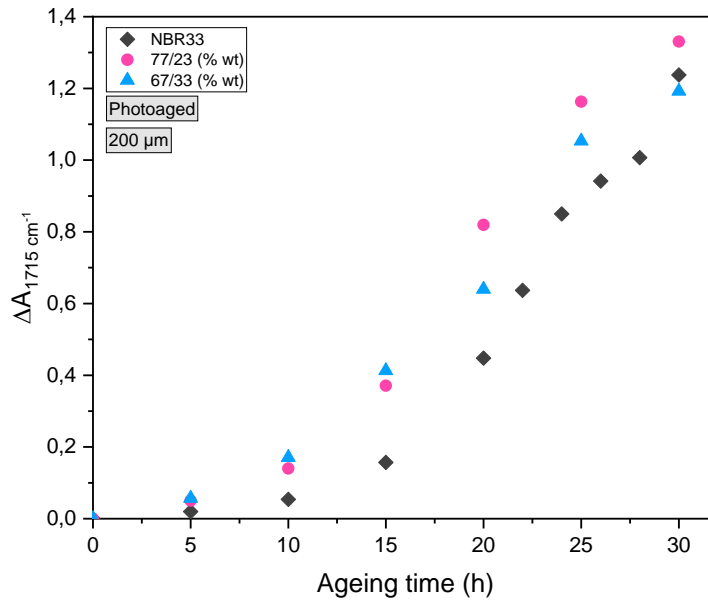


Figure 15. Evolution de l'absorbance à 1715 cm⁻¹ au cours de l'irradiation de films (e=200 μm) de NBR33 et des mélanges NBR/PVC à 77/23 (%wt) et 67/33 (%wt)

Nous pensons qu'il s'agit en réalité d'un effet de dilution, ayant moins de NBR dans un mélange avec plus de PVC, il y a moins d'insaturation et donc moins de sites d'attaque pour l'oxydation.

3.4. Taux de gonflement

Des tests de gonflement ont alors été réalisés pour le mélange NBR/PVC (67/33 %wt) en réalisant des mesures de taux de gonflement au cours de la photooxydation (Figure 16).

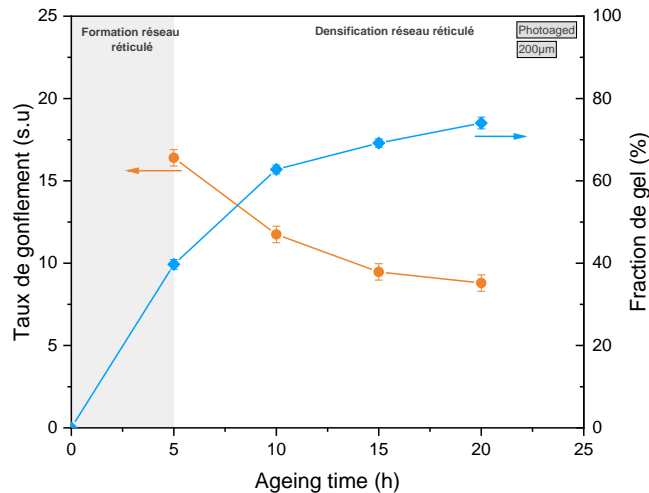


Figure 16. Evolution du taux de gonflement et de la fraction de gel d'un film de NBR/PVC (67/33 %wt) (e = 200 μm) en fonction du temps d'irradiation

Tout comme pour le NBR33, une augmentation rapide du taux de gonflement est observée dans les 5 premières heures d'irradiation signifiant que le mélange commence à réticuler. Puis de 5 à 15 h un ralentissement est constaté, signe que le réseau se densifie. Au-delà de 15 h de d'irradiation, un état stationnaire est constaté. En parallèle, la fraction de gel du mélange NBR/PVC au cours de

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

l'irradiation augmente de façon importante de 0 à 10h et connaît également un ralentissement de 10 à 20h. Ces observations confirment que le mélange va fortement réticuler également lorsqu'il est soumis à un rayonnement UV. Par rapport au NBR seul, cela semble se faire moins rapidement ; la perte en taux de gonflement étant moins importante.

De plus, on observe une augmentation de la fraction de gel avec le temps, jusqu'à atteindre presque 80%. Compte tenu du fait que nous avons précédemment observé que seul le NBR se dégrade et réticule à cette échelle de vieillissement, nous devrions récupérer une fraction d'insoluble ($1-F_{ins}$) équivalente à la fraction massique du PVC en mélange. Nous constatons que ce n'est pas le cas, le PVC étant probablement enchevêtré dans les mailles du NBR qui réticulent de plus en plus, il devient de plus en plus difficile de l'extraire du réseau.

3.5. Influence de la stabilisation thermique du mélange

Dans la section 3.1, lors de l'analyse du mélange NBR/PVC (67/33 %wt) par spectroscopie UV-visible (Figure 12) nous avons observé qu'à l'état initial des maximums étaient visibles, caractéristiques de la présence de structures conjuguées au sein du mélange. Nous pouvons raisonnablement penser que ces structures sont issues de la dégradation thermique de la partie PVC du mélange lors de la mise en œuvre. L'une des premières pistes de réflexion a été de stabiliser thermiquement le PVC pour avoir le mélange NBR/PVC le moins dégradé possible. L'objectif étant *in fine* d'améliorer la durabilité du mélange.

Dans l'optique d'avoir un matériau initial le moins dégradé possible avant vieillissement, nous avons testé plusieurs stabilisants classiques du PVC : un mélange de métaux mixtes sous forme stéarate (Stearate salt) un stabilisant phosphite ainsi qu'un combo des deux espèces mentionnées. Les formulations sont reprises dans le Tableau 3.

Tableau 3. Formulation des mélanges NBR/PVC utilisés pour étudier différents stabilisants thermiques

	NBR/PVC	STEARATE SALT	PHOSPHITE	STEARATE SALT + PHOSPHITE
NBR33	100	100	100	100
PVC	50	50	50	50
STEARATE SALT		4		4
PHOSPHITE			2	2

Les mélanges NBR/PVC ont été caractérisés par spectroscopie UV-Visible avant et pendant le vieillissement. A l'état initial, nous nous sommes intéressés à l'influence du stabilisant sur le jaunissement. Les spectres UV-visibles des films de NBR/PVC montrent (Figure 17a) qu'il y a des

CHAPITRE 3 : Etude de matériaux modèles

différences notables entre les mélanges. La combinaison de métaux mixtes ne présente pas de maximum visible dans la zone 300-500 nm. En revanche, l'ajout de phosphite ne montre aucune amélioration sur ce point et le mélange stéarate + Phosphite ne semble pas non plus montrer d'effet de synergie entre ces différents stabilisants. Le mélange avec stéarates est donc le plus efficace pour limiter la formation de polyènes conjugués et donc le jaunissement.

Nous avons également voulu savoir si l'ajout de ces stabilisants pouvait avoir une influence sur la photostabilité des mélanges NBR/PVC. En suivant la cinétique des produits d'oxydation formés au cours de l'irradiation (Figure 17b), nous observons que le mélange avec phosphites se dégrade plus rapidement, les phosphites semblent avoir un effet défavorable vis-à-vis de l'oxydation. L'ajout de métaux mixtes (sels de stéarates) ralentit la photooxydation du mélange et a un effet positif, en limitant la quantité de polyènes formés dans le mélange lors de l'étape de mise en œuvre notamment.

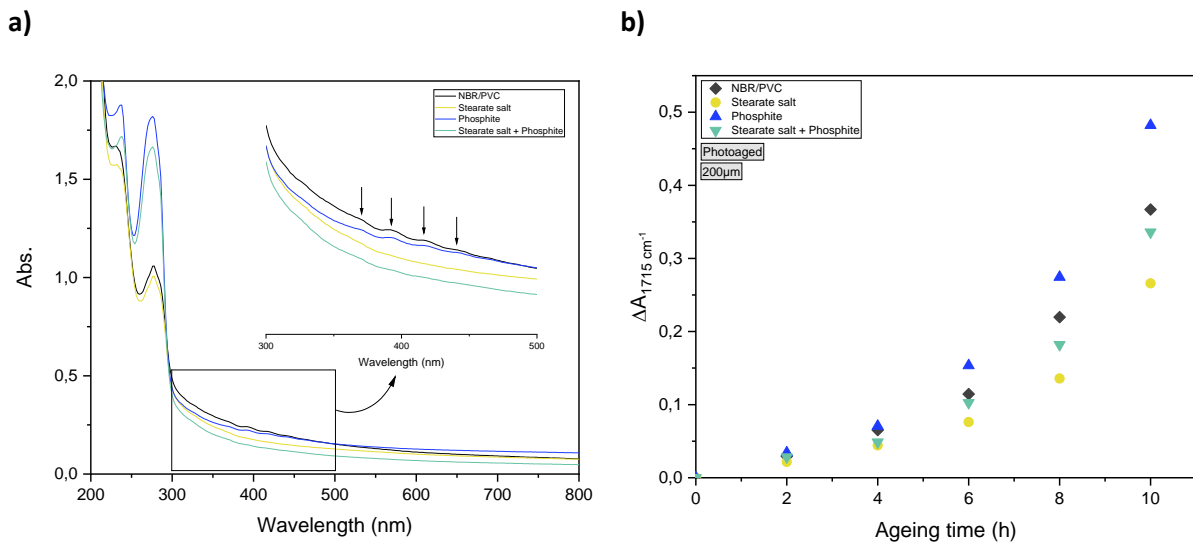


Figure 17. (a) : Spectre UV-Visible à l'état initial de mélange NBR/PVC stabilisés thermiquement et zoom sur la zone 300-500 nm à t₀ (e= 200 µm) ; (b) : évolution de l'absorbance à 1715 cm⁻¹ au cours du temps pour des mélanges NBR/PVC avec différents stabilisants thermiques irradiés (λ > 300 nm)

Conclusion

Cette première partie a été dédiée à l'étude de matériaux modèles pour servir de référence pour l'étude de matériaux formulés plus complexes. Elle a permis de vérifier le comportement en photooxydation du NBR, du PVC ainsi que celui de mélanges NBR/PVC non réticulés.

Nous avons ainsi pu constater que la photooxydation du NBR peut être décrite selon le même mécanisme de dégradation que le polybutadiène puisqu'en effet, les unités butadiènes qui composent le NBR sont particulièrement sensibles à la photooxydation. Cette dégradation entraîne l'apparition d'espèces jaunissantes, visibles par spectroscopie UV-visible ainsi que de produits carbonylés et hydroxyles comme nous l'ont montré les spectres infrarouges. Cela nous a permis d'avoir un ordre d'idée des cinétiques d'apparition de ces produits et de noter que quelques heures d'exposition en enceinte d'irradiation type suntest XLS+ suffisait pour que le NBR présente des changements de structure et d'architecture avec la formation d'un réseau. Nous avons donc déterminé que la dégradation du NBR était gouvernée par un mécanisme de réticulation puisque les études par gonflement ont montré une augmentation de la fraction de gel et une diminution du taux de gonflement au cours du photovieillissement.

Concernant le PVC, par spectroscopie UV-Visible, nous avons observé des changements de coloration, dus à l'accumulation de structures conjuguées au sein du polymère. La spectroscopie IR a également montré l'apparition de produits d'oxydation. Par comparaison des cinétiques d'oxydation obtenues par spectroscopie infrarouge, nous avons noté une différence importante entre le NBR et le PVC. En effet, ce dernier se révèle bien plus résistant au rayonnement UV que le NBR. Nous avons d'abord fait vieillir un mélange non réticulé soumis au rayonnement UV et nous avons montré que celui-ci se comportait de manière similaire à du NBR pur. Les mêmes produits d'oxydation se forment et la réaction de réticulation prédomine la dégradation. Nous avons également constaté, en faisant varier le taux de PVC dans le mélange et en comparant les cinétiques d'oxydation des mélanges NBR/PVC avec celle du NBR33 seul, que contrairement à ce qui était majoritairement affirmé dans la littérature, le PVC ne permettait pas de stabiliser le NBR vis-à-vis du photovieillissement, une moindre dégradation des mélanges résultant d'un effet de dilution.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à la stabilisation du mélange NBR/PVC non réticulé lors de la mise en œuvre de celui-ci. Les résultats obtenus ont montré qu'il était effectivement possible de parvenir à un mélange moins dégradé en sortie de mélangeur et que cela pouvait influencer la dégradation photochimique du mélange par la suite. Il apparaît que le mélange de métaux métalliques (stearate salt) est le plus approprié pour jouer le rôle de stabilisant thermique et que ces espèces ne vont pas agir comme pro-dégradant par la suite.

CHAPITRE 4 :
CARACTÉRISATION
MULTI-ÉCHELLES
D'UN MÉLANGE
NBR/PVC RÉTICULÉ
(NBR/PVC-0)

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

Introduction générale

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'impact de la photooxydation sur la structure chimiques, l'architecture macromoléculaire et les propriétés fonctionnelles du mélange NBR/PVC réticulé.

Pour cela, nous avons employé des techniques de spectroscopie pour suivre les changements de structure ; de la spectroscopie UV-visible permettant d'observer la formation de produits chromophores et de la spectroscopie infrarouge en transmission pour mettre en évidence l'apparition d'espèces oxydées et de tracer des cinétiques d'oxydation. Afin de montrer les évolutions du réseau tridimensionnel, nous avons également soumis nos échantillons au gonflement et avons comparé leur taux de gonflement ainsi que leur fraction de gel au cours du vieillissement photooxydatif.

Par la suite, pour avoir une étude complète du mélange NBR/PVC réticulé, nous avons complété ces analyses par la caractérisation de la transition vitreuse de notre matériau par DMTA ainsi qu'un suivi des évolutions de dureté par dureté Shore A et de module par AFM en surface. Nous avons également réalisé une étude du comportement de ce mélange en vieillissement thermooxydatif. En effet, la propriété fonctionnelle que nous cherchions à suivre étant l'apparition de craquelures en surface, nous voulions nous assurer que cela était bien un phénomène propre à la photooxydation. Un comparatif entre ces deux modes de vieillissement est ici proposé, ainsi que des mécanismes de dégradation. Enfin, nous avons mis en évidence les liens qui existent entre les différents changements observés aux différentes échelles sondées.

Cette partie de notre travail se présente sous la forme d'un article soumis à publication dans une revue à comité de lecture : *Thoral, C. ; Soulagnet, G. ; Bussiere, P.-O. ; Therias S., Impact of photo- and thermooxidative ageing of NBR/PVC blends on the formation of cracks.*

La partie expérimentale ayant déjà été décrite en français dans le chapitre 2 de ce manuscrit, celle-ci sera en italique dans l'article de manière à faciliter la lecture.

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

Introduction

Nitrile butadiene rubber (NBR) or nitrile rubber is a copolymer formed by butadiene and acrylonitrile monomers, providing flexibility at low temperature and oil resistance. The majority of nitrile rubbers have an acrylonitrile content between 19% and 40%; the higher the content is, the higher the resistance to hydrocarbons will be, but it will impact properties at low temperatures. These characteristics make it a material of interest for the automotive sector, but its weak resistance to ageing due to the unsaturation present in the chemical structure limits its applications.

To improve its durability, NBR is blended with various polymers, in particular with poly(vinyl chloride) (PVC), which is supposed to enhance the ozone and thermal ageing resistance and the mechanical properties of NBR. NBR/PVC blends are described as miscible, partially miscible or immiscible blends depending on the ratio of each polymer, the acrylonitrile content and the characterization technique [30,33,140,141].

Under use conditions for outdoor applications, cracks can appear at the surface of hoses made with NBR/PVC blends. The formation of cracks is an issue as they are a visible consequence of the degradation as a loss of functional properties. Cracks have already been reported in papers dealing with ozonolysis in NBR/PVC blends [28], however this raises the question of the influence of UV-light in NBR/PVC blend degradation and the combined or not effect of photo- and thermooxidation of NBR/PVC blend to explain these different behaviours.

T. Skowronski *et al.* [71] studied NBR photodegradation at short wavelengths ($\lambda < 254$ nm) with NBR acrylonitrile contents varying from 21.7 to 41.6%. They showed the influence of the copolymer composition on the degradation of the material and highlighted that photooxidation occurred preferentially on the polybutadiene sequences, leading to the formation of carbonyl and hydroxyl species. For the study of photooxidation at long wavelengths ($\lambda > 300$ nm) of noncured NBRs, the same conclusions were shared by C. Adam *et al.* [68] and also by G. Scott *et al.* [72] in their study on photooxidative ageing of various blends based on polybutadiene. Studies on the thermal ageing of NBR have led to similar results [60,63,65,66]; F. Delor *et al.* [63] have shown that the CN bonds were not affected over the ageing time, while the double bonds were particularly affected and carbonylated and hydroxylated products were formed. The proposed degradation mechanism of NBR was then based on the polybutadiene degradation mechanism, which has already been the subject of many studies [54,73,75].

PVC photodegradation has already been reported [53,83,86]: it has been shown that it leads to the formation of conjugated polyene sequences by the loss of HCl (dehydrochlorination reaction) and the

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

oxidations of these polyenes. The formation of ketones was also observed; due to their photochemical instabilities, leading to the formation of carboxylic acids. Other products are formed as chlorine radicals that are able to attack the polymeric chain. The main products observed by infrared spectroscopy are carboxylic acids, hydrochloric acid or even chlorocarboxylic acids. In conditions of thermooxidation, PVC only generates polyenes through the dehydrochlorination reaction, followed by the oxidation of these polyenes. The products are then saturated ketones, esters, peresters and lactones [86,142].

Different studies on polymer blends demonstrated it was not possible to predict the degradation behaviour of blends from those of the homopolymers. Indeed, a stabilizing effect has been observed in some cases [97,98,143], whereas other studies reported that the degradation of one component leads to the degradation of the other one [99–102]. The photochemical behaviour of the NBR/PVC blend has been scarcely studied. T.A. Skowronski *et al.* [103] reported a study of the photodegradation of a PVC/NBR (90/10 wt%) blend and concluded that the formation of hydroxyl species was due to the butadiene unit of NBR, but the blend morphology influenced the degradation rate. A miscible blend with one phase was reported to be less resistant to UV light, which was explained by the reaction of the free radicals that were formed in one polymer of the blend reacting with the other polymer, leading to its degradation.

In this paper, we focus on the degradation of a crosslinked NBR/PVC blend (65/33 wt%) under photo- and thermooxidation conditions. The aim was to put in evidence the links between the chemical structure changes induced by oxidation and those observed at the macromolecular scale and on the mechanical properties in order to explain how these modifications will lead to the occurrence of surface cracks.

1. Experimental

1.1. Materials

A commercial nitrile butadiene rubber (NBR) with a 33% acrylonitrile content and a Mooney viscosity of 45 and poly(vinyl chloride) (PVC) with kwert $K > 60$ were used. Curing agents were also added: sulfur and an accelerator, CBS (N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide). All products were provided by Trelleborg Industrie SAS.

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

The composition of the NBR/PVC blend is given in Table 1

Table 1. COMPOSITION OF THE NBR/PVC BLEND

(%wt)	NBR	PVC	Sulfur	CBS
NBR/PVC	65.3	32.7	1.3	0.7

1.2. Sample preparation

Blends were prepared at Trelleborg Industrie SAS in a Banbury mixer type. First, NBR and PVC were mixed at 50 rpm for 10 min at 160 °C. Then, the final batch was passed on a two-roll mill at 60 °C for 12 min with curative agents. No stabilizers were added for processing. Rheometric characterization was performed to determine the optimized vulcanization time using a moving die rheometer (Monsanto MDR 2000E) at 155 °C for 1 h, and it appeared that 30 min was needed to cure the samples. Therefore, 2 mm cured samples were made by compression moulding, and thin films (115 and 135 μm) were made by pressing uncured blends at 155 °C for 30 min under 200 bar pressure to obtain cured blends. Films with a thickness of 10 μm were obtained by microtomic sectioning of a 2 mm cured sample.

For micro-FTIR, thick films were immersed in liquid nitrogen and then placed in a Leica RM2165 microtome with a tungsten carbide blade inclined at 90°. The cross-section of the blend film was cut to a thickness (approximately 25 μm).

All the studied samples are cured blends and are further denoted as NBR/PVC blends.

1.3. Accelerated ageing and test conditions

A minimum of three films of the same sample were studied per ageing time to ensure good reproducibility.

1.3.1 Photoageing

Films were irradiated under artificial ageing conditions in a SEPAP 12/24 unit from Atlas (Ametek). It is equipped with polychromatic sources, which are four medium-pressure mercury lamps with borosilicate envelope filtering wavelengths below 295 nm. The irradiance was 90 W/m² in the range 295-420 nm, and the temperature at the surface of the sample was fixed at 60 °C (real temperature: 54 °C) due to a PE film as the probe. Irradiation was carried out in the presence of oxygen (under air).

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

1.3.2. Thermal ageing

Films were thermooxidized in a forced air venting oven Memmert UF30 at a temperature of 120 °C. The oven temperature was controlled with a tolerance of ± 1 °C.

1.4. Characterization techniques

1.4.1. UV-Vis spectroscopy

UV-Visible spectra of 200 μm thick films were recorded between 200 and 800 nm in a Shimadzu UV-2600 scanning photometer with an integrated sphere.

1.4.2. FTIR spectroscopy

Infrared spectra were recorded in transmission mode using a Thermo Scientific Nicolet 6700 spectrometer with Omnic Software. Spectra were obtained with 32 scans and a 4 cm^{-1} resolution. A minimum of three samples were analysed to obtain good reproducibility.

Infrared spectra in ATR mode were recorded using a Thermo Scientific Nicolet iS10 with a germanium crystal, a 4 cm^{-1} resolution and 32 scans. Data were studied with Omnic Software.

Oxidation profiles were obtained using a Nicolet Continuum microscope coupled to a Nicolet IS10 spectrometer (Thermo Scientific). Spectra were recorded every 5 μm with an aperture of 10 μm , with a 4 cm^{-1} resolution and 32 scans.

1.4.3. Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)

To determine the dynamic mechanical properties of unaged and aged samples, a TA Instrument (Waters™) Q800 DMA was used. A liquid nitrogen tank was linked to reach low temperature (-50 °C). Two types of clamps were used:

- *Tensile mode for thick films ($e > 100\text{ }\mu\text{m}$). Rectangular samples of 1 cm x 1.5 cm x 135 μm were prepared for measurements.*
- *Single cantilever (SC) for thin films ($e < 20\text{ }\mu\text{m}$). Stainless steel pockets (Mettler Toledo) were used. These envelopes do not have transitions; they allow us to follow thermal transition evolution but not modulus transition.*

The temperature range was from -50 °C to 100 °C, and the heating rate was 3 °C/min at a fixed frequency of 1 Hz. The applied strain was 0.05% in tensile mode and 0.05% in SC mode.

A minimum of five samples were analysed to ensure good reproducibility for DMTA characterization.

The molecular weight between two crosslink points (M_c) can be calculated through the following Eq.1 using rubber elasticity theory [135,144]:

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

$$Mc = \frac{3\rho RT}{E'(T)} \quad \text{Eq.1}$$

where ρ is the density of the network at temperature T , R is the gas constant, and $E'(T)$ is the rubbery modulus at temperature $T = T_g + 40$ K in this study.

The equation 1 was established for unfilled elastomers, it is subjected to corrective models to be applied to filled polymer. We used the equation based on Guth and Gold [31] model to calculate E'

$$E'(T) = \frac{E'(T)_{filled}}{(1 + 0.67 \varphi f + 1.62 \varphi^2 f^2)} \quad \text{Eq.2}$$

Where φ is the volume fraction of fillers (i.e. 0.36) and f is the shape factor (length/breadth), $f=3$ based on F. Sosson [137] work.

1.4.4. Swelling measurements

Tetrahydrofuran (THF) was chosen as the solvent for swelling measurements because NBR and PVC are both soluble in THF. After curing, the NBR/PVC blend swells, and the extent of the swelling depends on the crosslinking degree. A well-known mass of a sample (W_0) was put into THF at room temperature for 24 h. The swollen sample was then removed, wiped with tissue paper to remove excess solvent from the surface and weighed (W_s). Then, it was placed in an oven under vacuum at 50 °C for 24 h. The dried sample was further weighed (W_{ins}). The curative system used was chosen to crosslink the NBR phase so the expression of swelling was adjusted to take into account the amount of PVC in the blend based on Flory-Rhener swelling theory and Kraus rubber-filler interaction theory [131,132]. The expression of the swelling ratio and the insoluble fraction are calculated as

$$\text{Swelling ratio } (Q) = 1 + \frac{\rho_1}{\rho_2} * \frac{W_s - W_{ins}}{W_{ins}(1 - \varepsilon)} \quad \text{Eq.3}$$

$$F_{ins} = 100 * \left(1 - \frac{W_0 - W_{ins}}{W_0(1 - \varepsilon)}\right) \quad \text{Eq. 4}$$

Where ρ_1 is the density of the polymer, ρ_2 is the density of the solvent, and ε is the weight fraction of the fillers.

As we assume that the PVC does not influence the cross-linking density, it becomes the following expression:

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

$$v = \frac{V_{r0}}{V_s} * \frac{\ln(1 - V_r) + \chi V_r^2 + V_r}{\frac{V_r}{2} - V_r^{1/3} V_{r0}^{2/3}} \quad \text{Eq.5}$$

Where V_{r0} is the rubber volume fraction at the swelling equilibrium, which can be expressed as the inverse of the swelling ratio:

$$V_{r0} = \frac{1}{Q} \quad \text{Eq.6}$$

And V_r is

$$V_r = \frac{\frac{W_{ins}}{\rho_1} (1 - \varepsilon)}{\frac{W_{ins}}{\rho_3} + \frac{W_s - W_{ins}}{\rho_2}} \quad \text{Eq. 7}$$

With ρ_3 the density of the blend.

The interaction parameter (χ) of NBR/THF is calculated by using Hildebrand model and the used value is 0.35.

$$\chi = 0.34 + \frac{V_s}{RT} (\delta_{THF} - \delta_{NBR})^2 \quad \text{Eq.8}$$

Wherein δ_{THF} (i.e. $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) is the solubility parameter of solvent and δ_{NBR} (i.e. $9.57 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) is the solubility parameter of rubber.

Finally, it is possible to calculate the molecular weight between two crosslink points (M_c) thanks to the following equation:

$$M_c = \frac{\rho_2}{v} \quad \text{Eq.9}$$

1.4.5. Thermoporosimetry

Thermoporosimetry analysis consisted of measuring the freezing point of THF contained in swollen NBR/PVC blends. The sample was placed into THF at room temperature for 24 h, removed and immediately analysed by DSC. The DSC procedure with a DSC instrument (Mettler Toledo 3+) was as follows: an isotherm at $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ for 5 min, then the temperature rate increased at $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$ from $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ to $50 \text{ }^\circ\text{C}$. The freezing point is directly linked to the crosslinking density, and it decreases as the system crosslinks. The relation used is [121]

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

Eq.10

$$T_p = A * T_0 + \frac{B}{R_p}$$

where T_p is the crystallization temperature of the solvent confined in an R_p radius pore and T_0 is the crystallization temperature of the free solvent.

1.4.6. Shore A Hardness measurement

Shore A hardness measurements were made with a Hildebrand durometer. According to the norme [ISO 48-4:2018], 6 mm thickness samples were used, and an average of 10 tests is given.

1.4.7. Atomic force microscopy (AFM)

The peak force QNM mode in AFM was used to determine the mechanical properties of the NBR/PVC blend. Measurements were performed with a Bruker multimode 8 model with a nanoscope 9.20 in tapping mode. An RTESPA150 probe from Bruker with a curvature radius of 8 nm and a spring constant near 40 N/m was used.

Modulus measurement was performed on the exposed surface to monitor the stiffness evolution between aged and unaged material. Images of $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ at a scan rate of 0.5 Hz, and 512 scans were recorded. A minimum of 3 different sample zones were tested, and the average of the 3 images was taken. Probe calibration was realized with PDMS (3.6 MPa), but it was not enough to obtain quantitative measurement of the reduced Young modulus; therefore, the study is limited to the relative evolution of stiffness. The stiffness was evaluated thanks to the reduced Young's modulus E^* obtained with DMT modulus images. The Derjaguin-Muller-Toporov model was used to determine the mechanical modulus.

2. Results and discussion

2.1. Chemical modifications

Infrared spectroscopy is widely used to monitor the oxidative ageing of various materials and is particularly sensitive to detect carbonylated species. Analysis of changes in the IR spectra first requires the identification of the absorption band of the NBR/PVC blend before ageing. Figure shows the IR spectrum of the NBR/PVC blend before ageing, and the attributes of the IR bands are given in Table 1.

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

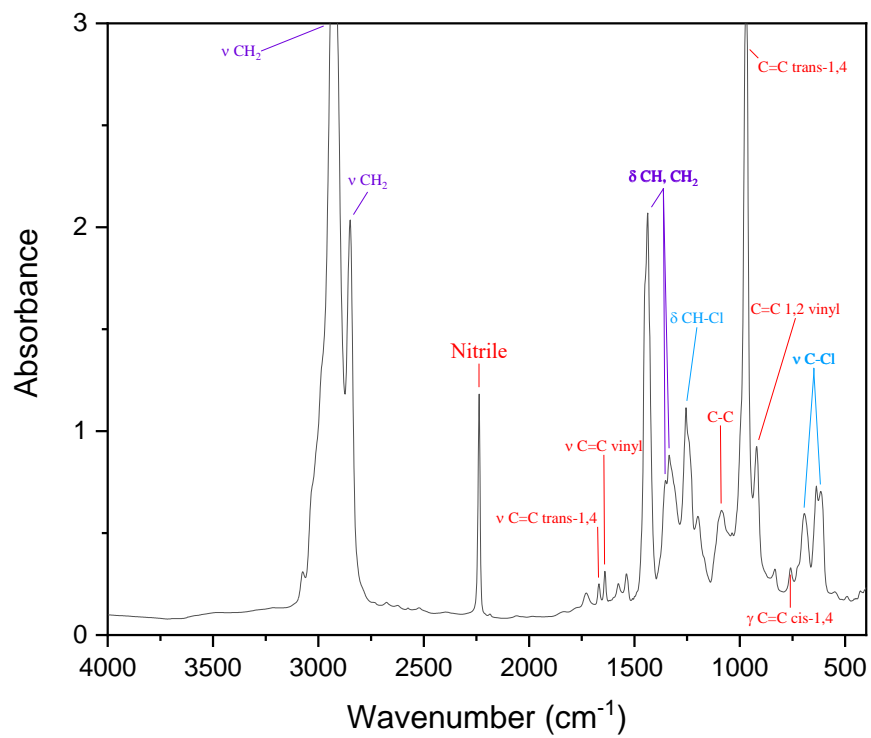


Figure 1. FTIR spectrum of NBR/PVC blend film ($e = 115 \mu\text{m}$) before ageing

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

Table 2. Attribution of infrared absorption bands of the NBR/PVC blend

Wavenumber (cm ⁻¹)	Attribution		Ref
2940, 2850	Asymmetric/symmetric CH ₂ stretching	NBR, PVC	69,77
2240	Nitrile (C-N)	NBR	69
1730	C=O stretching	NBR impurities	69
1668	C=C trans-1,4 stretching	NBR	69
1640	C=C vinyl stretching	NBR	69
1580, 1540	Stearate stabilizers	NBR impurities	69
1440, 1350, 1320	CH, CH ₂ bending	NBR, PVC	69
1255	C-Cl bending	PVC	139
1070	C=C trans-1,4	NBR	69
966	C=C trans-1,4	NBR	69
920	C=C vinyl-1,2	NBR	69
730	C=C cis-1,4	NBR	69
690,615	C-Cl stretching	PVC	139,145

2.1.1. Photoageing

The photooxidation of the NBR/PVC film leads to modifications of the chemical structure monitored by infrared spectroscopy. Figure 2 shows the two main regions where changes occur. In the carbonyl region (Figure 2a), IR bands develop with an absorption maximum at 1715 cm⁻¹ and shoulders at 1775 cm⁻¹ and 1690 cm⁻¹. In the first hours of irradiation, an IR band at 1690 cm⁻¹ appears but becomes difficult to observe after 10 h of irradiation. The hydroxyl region (Figure 2b) shows a broad absorption band with a maximum at 3490 cm⁻¹ achieved during the first irradiation hours. Species at 3490 cm⁻¹ correspond to products such as hydroperoxides, OH, and OH from acidic groups [68].

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

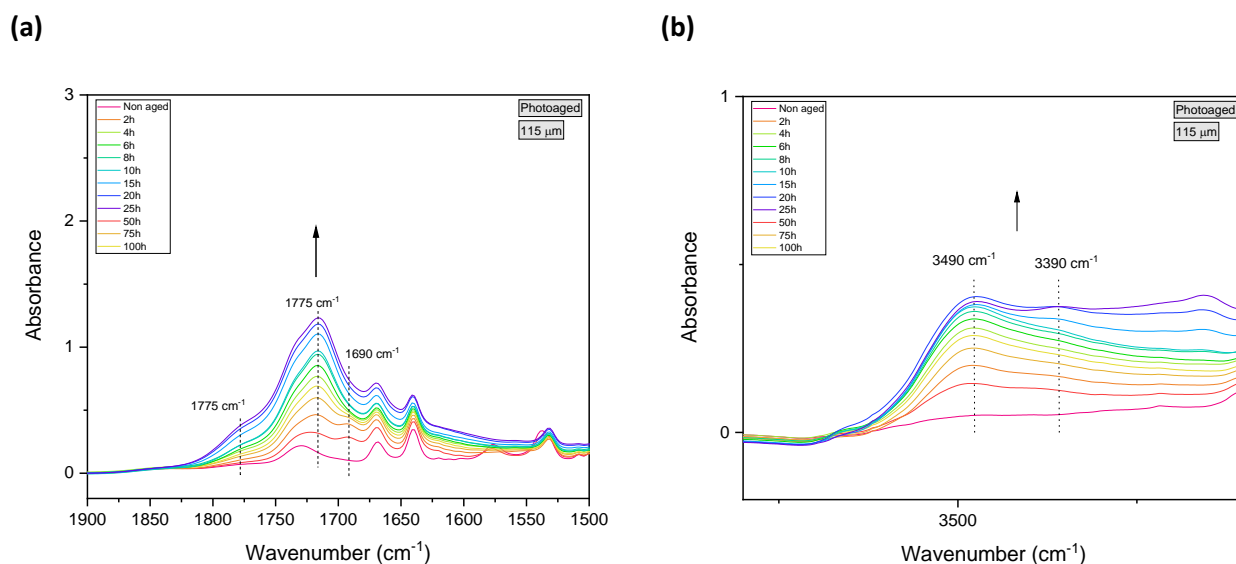


Figure 2. FTIR spectra of (a): the carbonyl region (1900-1500 cm⁻¹) and (b): the hydroxyl region (3800-3100 cm⁻¹) of the NBR/PVC film during photooxidation

During irradiation, there is no evolution of the IR absorption band assigned to the nitrile group (2240 cm⁻¹) of the NBR/PVC blend film, which means that acrylonitrile sequences are not involved, this result is in good agreement with the previous works of F. Delor-Jestin *et al.* [69] and C. Adam [68] about noncured NBR.

To follow the modifications of the unsaturations of NBR/PVC, ATR-IR spectra were also monitored.

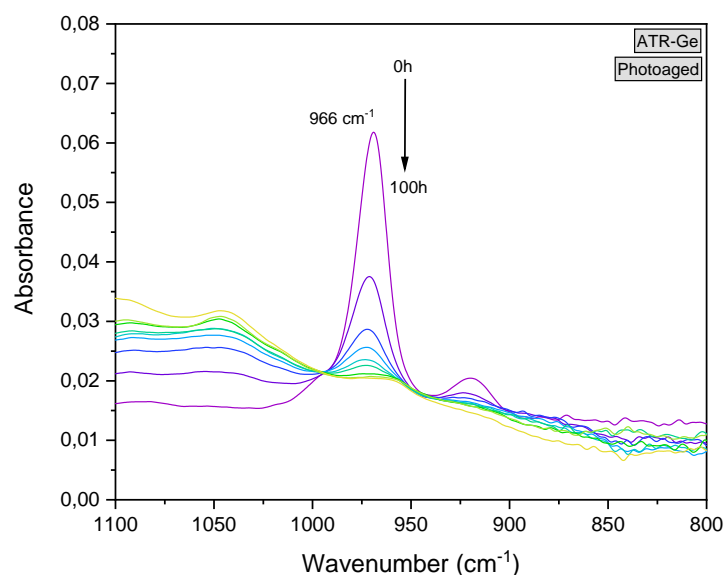


Figure 3. ATR-FTIR spectra of the 1100-800 cm⁻¹ region of the NBR/PVC blend during photooxidation

Figure 3 shows a magnified view of the 1100-800 cm⁻¹ region of the IR spectra obtained by ATR-Ge to monitor the evolution of the 920 cm⁻¹ and 966 cm⁻¹ absorption bands assigned to 1,2 vinyl and 1-4,

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

trans double bonds, respectively. A decrease is observed corresponding to the consumption of unsaturations linked to the butadiene part of the NBR in the blend [54,68,75,146].

We have also compared subtracted spectra of PVC, NBR and NBR/PVC blend films photooxidized 100h in terms of oxidation products. A peculiar attention is given to the carbonyl region (1900-1500 cm^{-1}) represented in Figure 4.

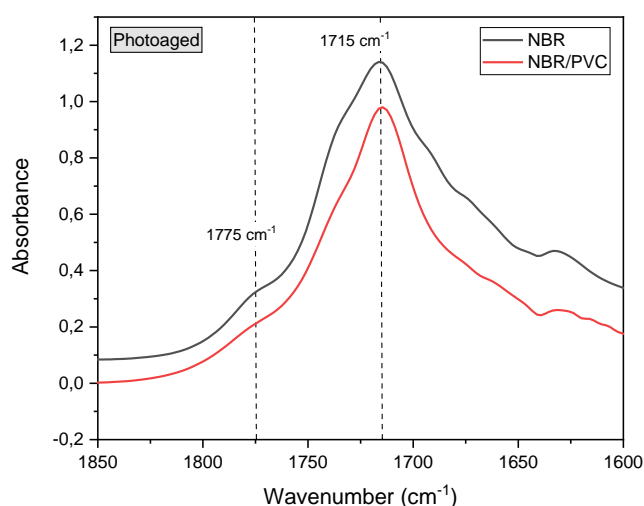


Figure 4. Subtracted spectrum of NBR/PVC and NBR in the region 1850-1600 cm^{-1}

We can note that the maximum of the broad IR band is at 1715 cm^{-1} , for NBR or the NBR/PVC blend. No band is observed at 1745 cm^{-1} for the NBR/PVC blend (the oxidation IR band reported for PVC [53]). A shoulder at 1775 cm^{-1} is observed; it may also be associated to NBR and PVC as they exhibit broad band in this region. The absorbance of carbonylated products for NBR/PVC is similar to that for NBR, for a same ageing time. This shows no influence of PVC on the photooxidation of NBR, in the NBR/PVC blend, and the degradation mechanism of NBR/PVC is comparable to that of neat NBR. To complete this study, degradation of a NBR/ CaCO_3 blend was also performed. The spectra and the associated absorbance variation are given in supporting information (Figure S19). This result shows no influence of CaCO_3 on the photooxidation of NBR in the blend. Moreover, no difference was observed between the NBR, NBR/PVC and NBR/ CaCO_3 blends during the exposure duration. Therefore, PVC in the blend has been considered as an inert filler or as a diluent.

Studies on the photooxidation of NBR have shown that the weak point of this copolymer is the butadiene units, which also seem to be the initiating point for the degradation of the NBR/PVC blend. Photooxidation of polybutadiene (PB) has received much attention in the literature, and the mechanism was described as a radical chain mechanism [48,49,71,146]. Under the effect of an energy source, the defects present in the NBR (impurities, structural defects) could form radicals. As

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

summarized in Figure 5, the initial stage is the primary radical attack on the C-H bond in the α -position to the double bond (966 cm^{-1} for 1,4 trans and 920 cm^{-1} for 1,2 vinyl), leading to alkyl formation. In the presence of oxygen, alkyl radical ($P\bullet$) reacts to form peroxy radical ($POO\bullet$) which becomes hydroperoxides radical ($POOH$) after reaction with hydrogen from the macromolecular chain. Hydroperoxides ($POOH$) decompose under irradiation or high temperature to give two radicals: alkoxy ($PO\bullet$) (I) and hydroxyl ($HO\bullet$) (II) radicals, as represented in Figure 5.

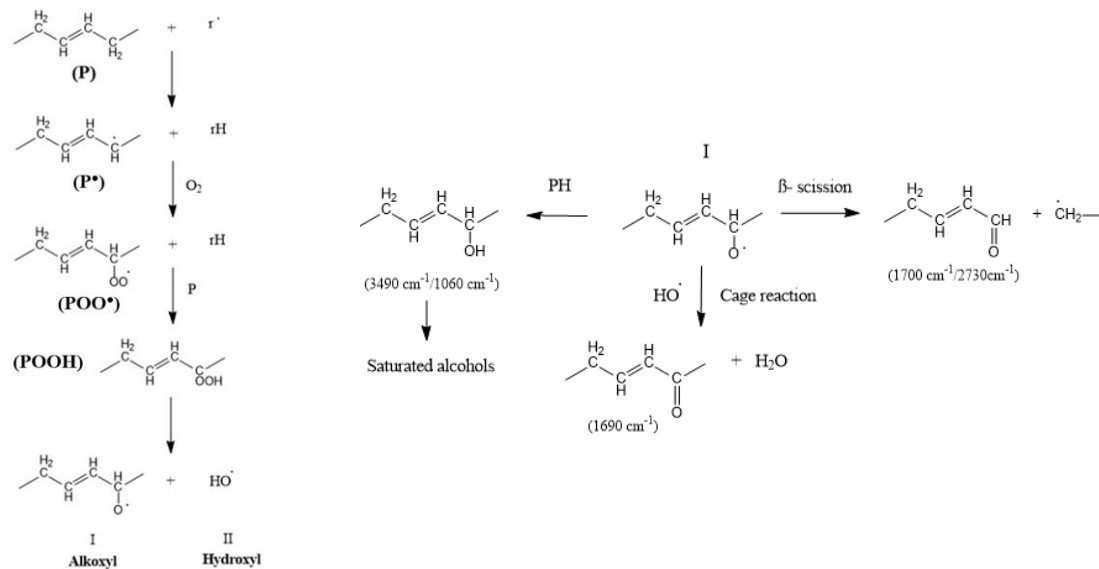


Figure 5. Mechanism of oxidation of butadiene sequences in NBR

Alkoxy radical (I) reacts to form:

- α , β -unsaturated alcohols (at 3490 cm^{-1}) by labile hydrogen attack [68]. After oxidation, unsaturated alcohols lead to saturated alcohols.
- α , β -unsaturated ketones from the cage reaction of the alkoxy radical with hydroxyl radical ($HO\bullet$) are detected at 1690 cm^{-1} . Ketones are not photostable; they decompose through Norrish reactions and lead to saturated carboxylic acids (at 1715 cm^{-1}).
- Unsaturated aldehydes by β -scission. After oxidation, unsaturated aldehydes are converted to saturated aldehydes and carboxylic acids (1715 cm^{-1}).

At the same time, crosslinking reactions occur;

- either by reaction of the alkoxy radical (I) on a double bond, leading to an ether bridge between the macromolecular chains,
- and/or by reaction of the alkyl radical ($P\bullet$) on a double bond creating a C-C bridge between the macromolecular chains.

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

The shoulder at 1775 cm^{-1} could be γ -lactones obtained by two hydroperoxides cyclization, anhydride formed by dehydration of carboxylic acids, and/or peresters [54].

2.1.2. Rate of photooxidation

The variation in the absorbance of the IR bands (at 1715 cm^{-1} and 3490 cm^{-1}) was plotted as a function of the irradiation time to characterize the oxidation kinetics of the NBR/PVC blend. Figure 6a shows no induction time for these two bands with a huge increase in absorbance observed between 0 and 25 h of irradiation. After 50 h, these absorbances reach a plateau. These phenomena have already been observed in other studies [54,73] in the case of an oxidation profile within the material. This profile is usually observed in rubber materials because of the heterogeneous degradation coming from either a decrease in the oxygen permeability due to a crosslinking reaction or a light absorption profile [68,73,129].

The decrease in IR bands of unsaturations was studied in transmission mode for the band at 920 cm^{-1} and in ATR-Ge mode for the band at 966 cm^{-1} because of the too-high absorbance of the latter in transmission mode (i.e., Beer–Lambert law). Figure 6b shows that the band at 920 cm^{-1} corresponding to 1,2-vinyl double bonds follows the same trend as the one at 966 cm^{-1} because, as shown in the mechanism, radicals can react with both kind of double bonds and lead to crosslinking. There is a large decrease during the first hours, and a plateau is reached after 25 h to 50 h for these both bands, as observed for the IR bands at 1715 and 3490 cm^{-1} (Figure 6).

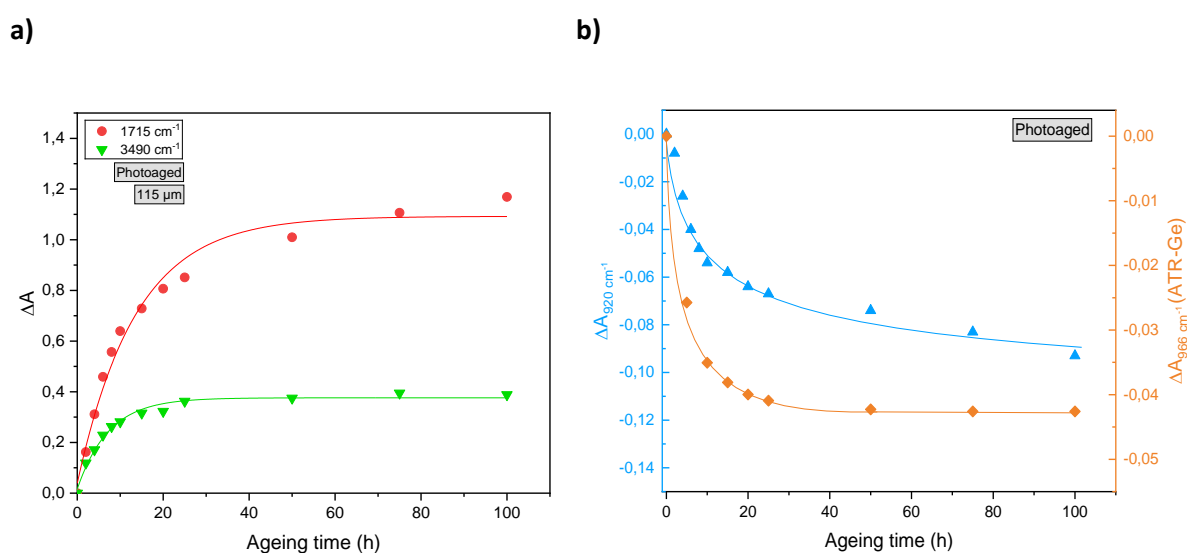


Figure 6. Absorbance variation at (a): 1715 cm^{-1} (●) and 3490 cm^{-1} (▼) and (b): 920 cm^{-1} (▲) and 966 cm^{-1} (◆) during NBR/PVC film photooxidation

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

2.1.3. Thermal ageing

Thermal ageing of the NBR/PVC blend was performed at 120 °C, and chemical modifications were followed by IR spectroscopy (Figure 7).

During thermooxidation, the IR spectra of the NBR/PVC blend film show the formation of the same IR bands as those observed in photooxidation, with a maximum at 3490 and a shoulder at 3370 cm^{-1} for the hydroxylated species (Figure 7a) and a maximum at 1715 and 1690 cm^{-1} and a shoulder at 1775 cm^{-1} for the carbonyl product (Figure 7b). Under thermooxidation conditions, there was also no significant change in the absorbance of the IR band of the nitrile group (at 2240 cm^{-1}), as mentioned in previous work [63].

It was reported that thermooxidation of NBR followed the same degradation pathway as photochemical ageing [62,63,65,66,147,148], and the main oxidation products were identified: alkoxy and hydroxyl radicals are formed and lead mainly to the formation of alcohols (3490 cm^{-1}), lactones (1775 cm^{-1}), saturated carboxylic acid (1715 cm^{-1}) and ketones (1690 cm^{-1}).

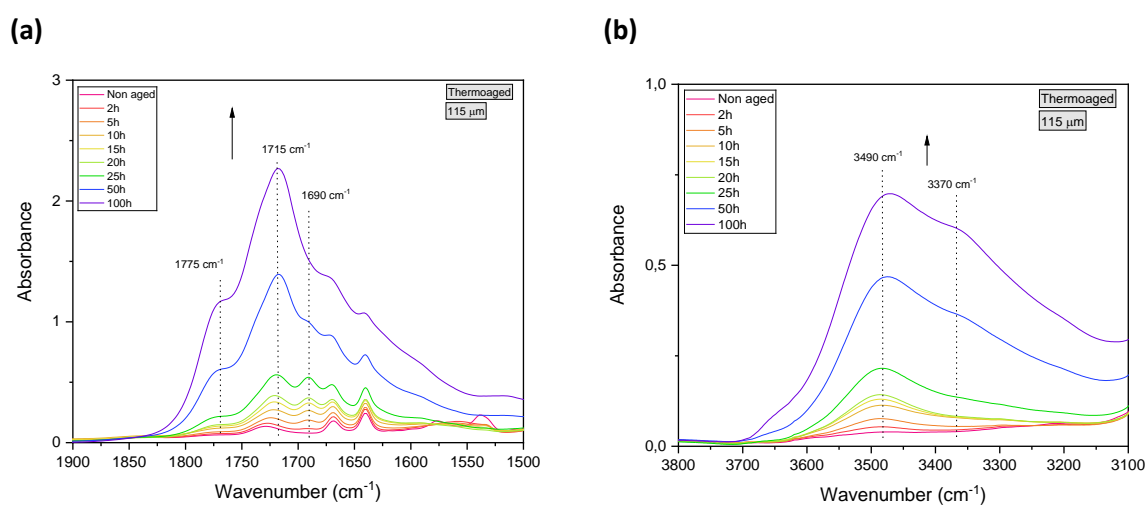


Figure 7. FTIR spectra in (a): the carbonyl region (1900-1500 cm^{-1}) and (b): the hydroxyl region (3800-3100 cm^{-1}) of the NBR/PVC film during thermooxidation

2.1.4. Rate of thermooxidation

Figure 8 displays the variation in the absorbance of the IR bands (at 1715 and 3490 cm^{-1}) as a function of the irradiation time. The curves show two different periods as the slope changes after 25 h with an increase in the kinetic rate. The first period corresponding to a slower process can be due to

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

the presence of a residual processing antioxidant. We do not observe a plateau up to 100 h, which suggests that there is no oxidation profile, as observed in the case of photooxidation (see Figure 6).

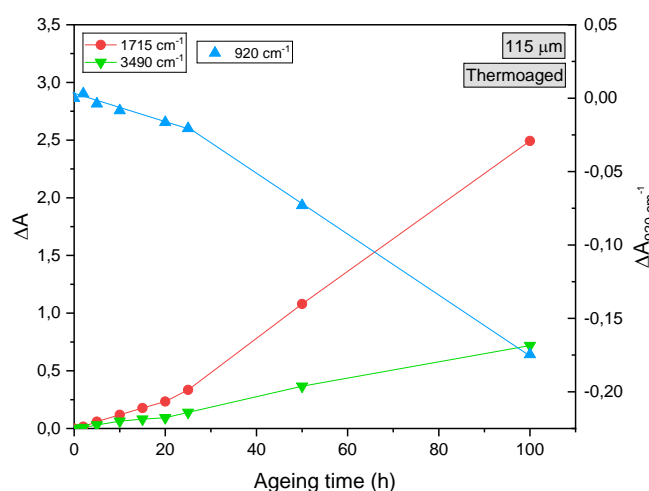


Figure 8. Absorbance variation at 920 cm⁻¹ (▲), 1715 cm⁻¹ (●) and 3490 cm⁻¹ (▼) during NBR/PVC film thermooxidation

2.1.5. Photooxidation versus thermooxidation

If we compare the IR spectra of photo- and thermooxidized NBR/PVC films, it appears that the same IR bands appeared but with different stoichiometries. Figure 9 shows the subtracted IR spectra (between aged samples and the nonaged samples) for NBR/PVC films after either 4 h of photooxidation or 25 h of thermooxidation. We can observe that for the same absorbance ($A = 0.5$) for the band at 1690 cm⁻¹, the absorbances for the two other bands at 1715 and 1775 cm⁻¹ are different. The oxidation product corresponding to the IR band at 1715 cm⁻¹ is formed in lower amount in the case of thermooxidation compared to photooxidation, whereas the product corresponding to the IR band at 1775 cm⁻¹ is formed in higher amounts in thermooxidation than during photooxidation. From the proposed mechanism, these oxidation products developing at 1690 cm⁻¹ would be ketones, which would be consistent with their photochemical instability, and then they are not present (or are present to a lower extent) in photooxidation. In addition, the shoulder at 1775 cm⁻¹ is much more pronounced for the thermooxidized NBR/PVC blend. However, the mechanism of oxidation of PB cannot explain this difference. Knowing that PVC is particularly poorly resistant to thermal degradation, we can reasonably assume that it can be a product of PVC degradation and that the thermal degradation of PVC is directly linked to the clear difference of stoichiometry.

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

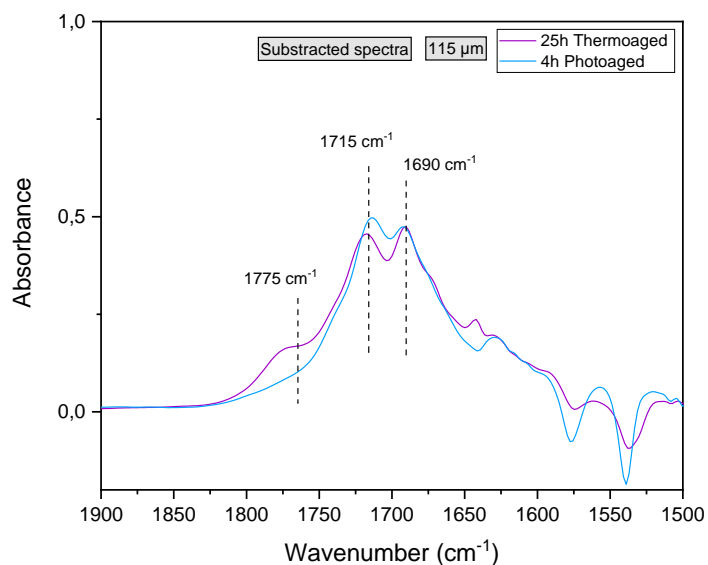
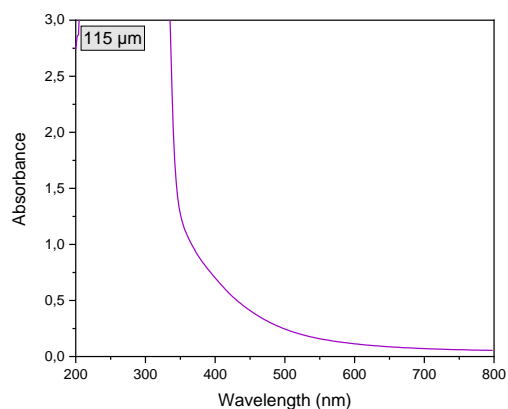


Figure 9. Subtracted spectra between the nonaged and aged NBR/PVC film (after 4 h photooxidation and 25 h thermooxidation)

2.1.6. Light absorption profile

Figure 10a displays the UV-visible spectrum of a NBR/PVC film before ageing. We observe a high absorbance value at 400 nm for a film of 115 μm thick; revealing the yellow colour of the blend. This can be attributed to sulphurous species used to cure the polymer. It is also important to note that no evidence of the presence of dienes specific of the PVC aging have been monitored during all the exposure duration.

(a)



(b)

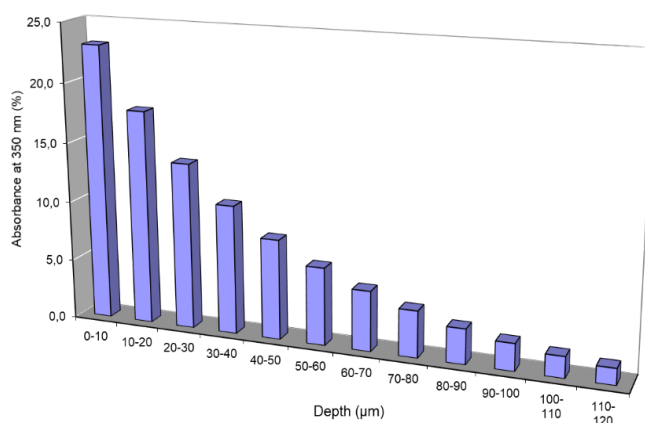


Figure 10. (a): UV-visible spectrum (b): Light absorption (at $\lambda = 350 \text{ nm}$) as a function of depth across a NBR/PVC film plotted from (a)

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

From the UV-visible absorption spectrum of an NBR/PVC film, we can plot the light absorption profile at 350 nm as a function of film thickness (Figure 10b). Light absorption profile shows that the UV light penetration ($\lambda < 350$ nm) in the film thickness is almost limited to the first 80 μm near the exposed surface. This is a direct consequence of the Beer-Lambert law. As UV radiations do not penetrate into the bulk of the polymer (after about 100 μm from the exposed surface), the oxidation will be limited to the first tens of micron of the polymer film.

2.1.7. Oxidation profile

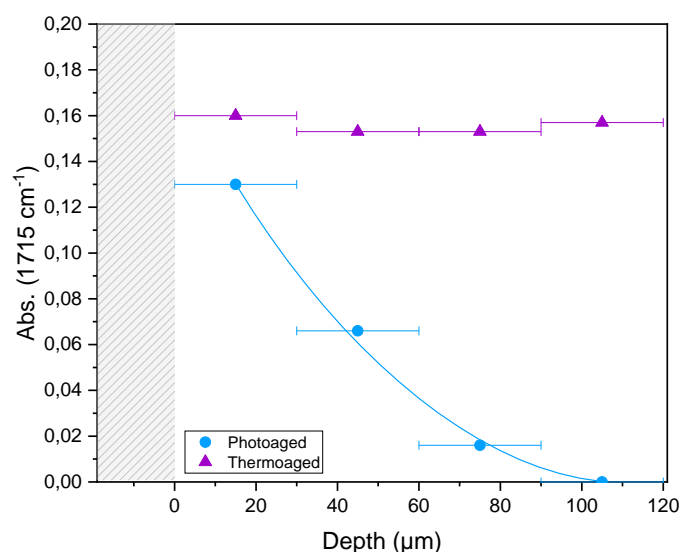


Figure 11. Changes of 1715 cm^{-1} absorbance in function of the depth (μm) after 100h of photooxidation

Measurements of absorbance at 1715 cm^{-1} were performed using an infrared microscope on microtomed aged samples (Figure 11) from the exposed surface to the bulk. In the case of photooxidation, the resulting absorbances at 1715 cm^{-1} of irradiated sample are highly different depending on the depth in the film; Figure 11 shows that there is an oxidation profile resulting in a heterogeneous distribution of oxidation products in the film thickness. This helps to explain the shape of the kinetic curves in Figure 6 with the formation of a plateau. Indeed, in the photooxidized film, two zones are distinct: the first microns of the exposed face are strongly oxidized, but the core of the film remains unmodified. Oxidation is superficial due to the limited UV-light absorption across the film depth as shown in Figure 10. In addition, one can also assume that the oxidation profile can be correlated to a decrease in the oxygen permeability, as previously reported by Adam *et al.* [68], crosslinking reactions and the formation of a network or densification of the network can lead to a profile. In the thermooxidized film, if we compare the absorbances at 1715 cm^{-1} observed for the surface and the core, they are similar, which means that oxidation is homogeneous in the whole thickness of the film. This is in agreement with the kinetic curves obtained in Figure 8 under our accelerated ageing conditions.

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

2.2. Macromolecular architecture modifications

This section of the paper is devoted to the characterization by DMTA and swelling measurements of changes at the macromolecular scale resulting from chain scissions or crosslinking reactions after polymer ageing [31,135,141,144,149].

2.2.1. Swelling measurements

Swelling measurements were performed on both thermo and photooxidized NBR/PVC blend films ($e=115\ \mu\text{m}$), and Figure 12a displays the swelling ratio as a function of time before and after ageing.

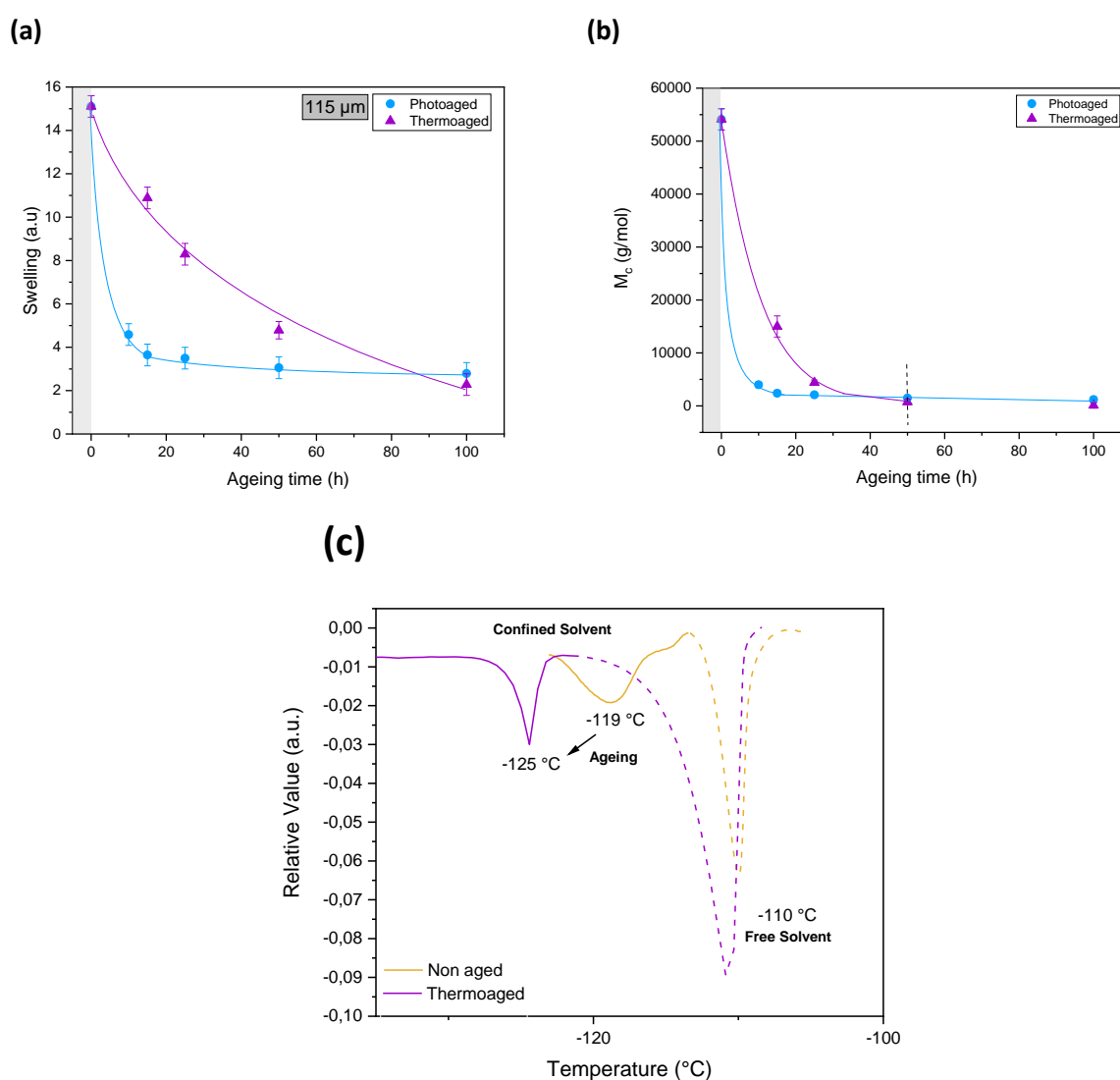


Figure 12. (a): Swelling and (b): M_c variation of NBR/PVC film versus ageing time and (c): thermoporosimetry curves of NBR/PVC film before and after 200 h of thermooxidation

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

For the photooxidized film, the swelling ratio sharply decreases in the first 10 hours of irradiation and reaches a constant value after 20 h. During thermal ageing, the swelling ratio decreases progressively and reaches a similar value as in photooxidation conditions after 80 h of ageing. From the swelling values, M_c of the NBR/PVC blend can be calculated using and is given in Figure 12b. The same trends are obtained for M_c values as those reported for the swelling ratio. The decrease in molecular weight between two crosslink points (M_c) means that the mesh size of the network decreases upon ageing. These results reveal a network density phase from macroradical recombination in the presence of oxygen, as was also observed by S. Berthumeyrie *et al.* [150]

In addition, when a polymer is crosslinked, there is an insoluble fraction that can be characterized by swelling measurements when immersed in the appropriate solvent. For NBR/PVC blends, the vulcanization system reacts with the elastomeric part of the blend, that is the NBR part while PVC would be able to be extracted by THF. Initially, the soluble fraction was calculated as $1-F_{ins}$ (Eq. 4) and represents $20\% \pm 5\%$ which is less than the weight fraction of PVC in the blend. After ageing, we did not measure any soluble fraction. Which means that PVC could be grafted or entangled. Based on Manoj *et al.* previous work [31], a crosslinking reaction between NBR and PVC can occur but the system needs a high temperature or light radiation leading to the dehydrochlorination of PVC with the formation of HCl. HCl could then react with NBR nitrile groups to form amines or acids and the active sites of PVC crosslinked with these groups. We did not observe any evidence of this reaction by infrared and UV-visible spectroscopies, which are the classically used techniques to monitor this behaviour. In addition, swelling measurements do not seem satisfactory to claim there is a reaction between NBR and PVC as experiences reported on PVC/PB blend gave the same result [100].

For the photooxidized NBR/PVC film, the swelling and M_c changes upon irradiation are similar to those obtained from kinetic curves obtained by IR analysis. The rate change occurs after the first 20 hours, which suggests a correlation between the consumption of double bonds and the network densification resulting from crosslinking. From the light absorption profile (Figure 10b), we have shown that oxidation occurred only at the irradiated surface in the case of the photooxidized film, meaning that the swelling ratio reached a limited value when the plateau in the consumption of double bonds was reached (see Figure 6). As thermooxidation is not limited to this superficial layer, this explains why there is a constant decrease and no plateau in the swelling curve (Figure 12a). During the first hours of thermooxidation, it is observed that the swelling ratio linearly decreases until 50 h. For longer irradiation, the swelling rate is nearly impossible to measure because of extreme densification of the polymer network. Indeed, the amount of solvent that can penetrate the polymer network is so weak that it leads to meaningless measurement of the swelling ratio by the gravimetric method. This

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

behaviour explains the evolution of the critical mass M_c (Figure 12b), which almost reaches zero at the end of both ageing processes. Usually, to overcome this detection limit, we complete the measurements by thermoporosimetry because it allows us to characterize the network density.

To better characterize the network modifications, thermoporosimetry experiments were then performed on these NBR/PVC films. Thermoporosimetry allows the network mesh size to be assessed by comparison to the pore size of a porous solid. We did not obtain convincing results for the photochemically aged specimens, which might be explained by the oxidation profile and the degradation that is limited only to the surface. In the case of photooxidized films, small pores were formed but in a too small amount to be characterized. For the thermooxidized films, thermoporosimetry curves are presented in Figure 12c showing that two separate peaks are observed when analysing the unaged NBR/PVC blend: one peak at -110°C corresponding to the free solvent, which appears at the melting temperature of THF, and a second peak at -119°C corresponding to the confined solvent. The confinement of the solvent causes a shift of its transition temperature to lower temperature. This shift is directly linked to the size of the mesh where the solvent is confined. Concerning the free solvent, the peak is similar for the unaged blend and the thermooxidized (at -110°C). For the confined solvent, before ageing, we can distinguish a broad peak with a maximum centred at -119°C and made up of two populations (bimodal). This suggests that in the initial state, the network after vulcanization is not homogeneous and is constituted of several mesh sizes. After thermooxidation, the peak of the confined solvent is at -125°C , showing a decrease in the transition temperature of the confined solvent. This results in a smaller pore size, and therefore indicates that crosslinking of the network occurred upon thermooxidation. The shape of this peak is symmetric, with no shoulder, meaning that there is only one pore size population, this would be consistent with a more homogeneous network in the thermooxidized blend. This result is consistent with those of swelling measurements and the densification of the polymer network upon thermooxidation [121].

2.2.2. DMTA analysis

DMTA characterization was performed on NBR/PVC films ($e=135\ \mu\text{m}$) before and after both kinds of ageing: under irradiation or thermal ageing. The effect of ageing on the loss tangent ($\tan \delta$) of the NBR/PVC blend is shown in Figure 13, and the T_g values of the NBR/PVC blend and their respective homopolymers (PVC and cured NBR) before ageing are reported in Table 3.

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

Table 3. T_g value of cured NBR, PVC and NBR/PVC blend. Calculated T_g from Equation 4

	T _g value (K)	Calculated T _g (K)
Cured NBR	271	-
PVC	373	-
NBR/PVC blend	285	298

The NBR/PVC blend shows a single glass transition peak (Figure 13). The glass transition peak provides information about the miscibility of the blend; when a blend is miscible, its T_g value is supposed to be between the T_g value of the two components according to Fox's relation [151]

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}} \quad \text{Eq.11}$$

where w_i is the weight fraction and T_{g_i} is the glass transition temperature of blend component i .

In the case of the NBR/PVC blend, as we observe only one transition, we can consider that it is a miscible blend. Fox's law gives a theoretical glass transition temperature of T_g (NBR/PVC) = 25 °C (298 K), calculated from the values of the glass transition temperatures of NBR and PVC obtained by DMTA, as indicated in Table 3. The value of T_g measured for the NBR/PVC blend is 12 °C (271 K). This value is between those of the two components of the mixture, and even if it does not perfectly follow Fox's law because of various factors, we can reasonably assume that NBR/PVC is a miscible blend, which is consistent with the literature [140]. Moreover, no other analysis has shown the presence of two distinct phases, such as atomic force microscopy that we used to follow the modification of topography (results shown below).

Thick films were analysed in tensile mode, Figure 13a indicates that during photooxidation, there is a rapid decrease in the $\tan \delta$ maximum value but no change in temperature, which means a decrease in the molecular mobility. For the thermooxidized NBR/PVC blend (Figure 13b), this decrease in the $\tan \delta$ value is accompanied by a shift of the $\tan \delta$ peak to higher temperatures, which can be identified as an increase in the glass transition temperature (T_g), and one can also see a broadening of the peak. This increase in the T_g value implies that the required energy for the transition is higher after thermooxidation. The broadening of the $\tan \delta$ peak reveals that the molar mass distribution is broader since the mid-height width of the $\tan \delta$ peak is correlated to the polymer polydispersity. It is important to note that the $\tan \delta$ peak is shifted to a higher temperature corresponding to a constant

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

increase in the molecular weight, i.e., this behaviour is characteristic of many crosslinking reactions. All these changes result in embrittlement of the NBR/PVC blend. We remind that at this exposure time, no evidences of PVC degradation were recorded, the changes are attributed only to NBR network modifications.

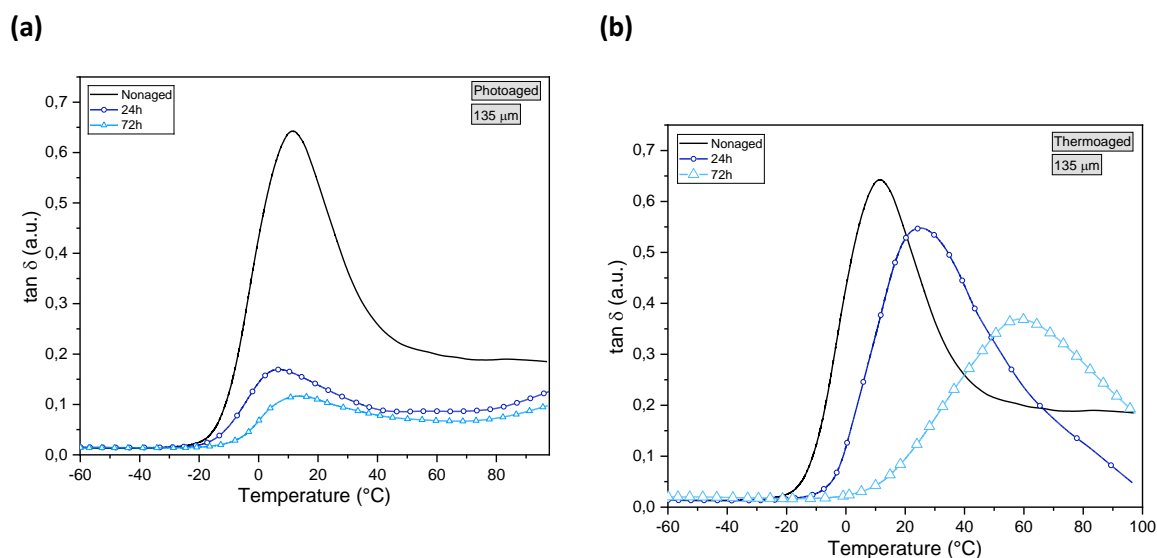


Figure 13. $\tan \delta$ variation of NBR/PVC blends before (a): after 24h photooxidation or (b): after 72h of thermooxidation

In the case of photooxidation, as oxidation was shown to only occur in the first microns of the exposed face of the film, experiments on NBR/PVC films 10 μm thick (Figure 14) were also carried out in single cantilever mode because of the restrained thickness. The aim was to study the glass transition temperature value and its evolution during photooxidation based on the extreme surface of the material, which presents different properties from the bulk. Under irradiation conditions, Figure 14 shows a shift in the T_g value to higher temperatures, indicating that crosslinking reactions occurred. This shift was not observed in the case of thicker films (Figure 13a) due to the existence of an oxidation profile, as previously shown.

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

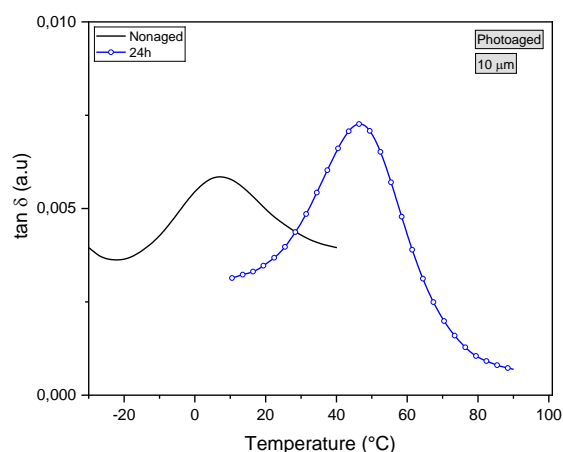


Figure 14. Tan δ variation of a 10 μm thick film of the NBR/PVC blend before and after 24 h of photooxidation

Using DMTA analysis and swelling measurement in thermooxidation, it is possible to calculate an average of M_c . It is important to note that obtained quantitative value of M_c can be directly calculated from the storage modulus but a quantitative determination requires a well characterize sample, the DMTA apparatus should be perfectly calibrated, the interactions between all the polymers, the fillers has to be correctly accounted for and to choose the most appropriate model. When all these requirements are met, the data still contained a rather large uncertainty and so in this paper no quantitative values of M_c will be calculated and provided. As a consequence, only the variation corresponding to the M_c (expressed in g/mol) are discussed in the next part. DMTA and swelling ratio can be considering as versatile tools for characterizing the crosslinking of polymers.

We calculated M_c values from Eq.1 and Eq.9 and reported them in Table 4.

Table 4. M_c value calculated for a thermooxidized NBR/PVC blend from DMTA analysis and swelling measurement

	From DMTA analysis (g/mol)	From swelling measurement (g/mol)
Ageing time (h)	Guth & Gold	Kraus
0	45 000	54 000
50	3 000	4 000

Using the equations mentioned in Section 2.4, the critical masses between two crosslinking points for a thermooxidized NBR/PVC film were calculated. This allowed us to make a comparison of the results obtained by different analytical techniques. It is important to note that NBR/PVC degradation leads to a severe decrease in M_c corresponding to crosslinking of the blend, one can see a drop of the M_c by an

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

average factor of 9 and this independently of the used techniques. We can note that DMTA analysis gives M_c values in the same order of magnitude than those obtained by swelling measurement.

2.3. Degradation of functional properties

Characterization of surface properties was performed by shore A hardness measurement and AFM to highlight modulus variation during both kinds of ageing.

2.3.1. Shore A Hardness

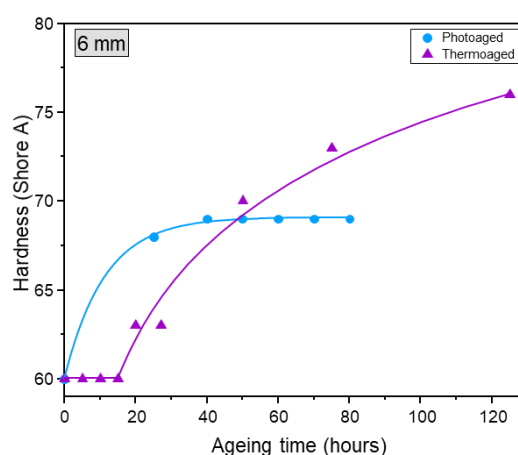


Figure 15. Shore A hardness variation versus photo- (●) and thermal (▲) ageing duration

Figure 15 displays the shore A hardness as a function of ageing time for NBR/PVC thick samples either upon irradiation or thermal ageing. The hardness curve of the photooxidized NBR/PVC blend in Figure 15 has the same shape as the kinetic rate of formation of oxidation products in Figure 6: the surface stiffens rapidly in the first 20-25 hours before reaching a plateau. This is consistent with what was already observed; the detected changes in the properties of the NBR/PVC blend are limited to the surface due to an oxidation profile. In contrast, the hardness of the thermooxidized NBR/PVC blend does not evolve during the first 20 h and then increases until 120 h of thermal ageing. Modifications are then only detected after approximately 20 h, this might be due to the too small variations occurring in the first hours. The hardness begins to evolve after 25 hours of ageing, corresponding to the time after which we also observed a change in the slope of the oxidation rates in Figure 8 and the first variations in the molecular weight between two crosslinking points (M_c value) in Figure 12b or in the glass transition in Figure 13a.

The hardness modifications are consistent with the results reported above in this paper, a T_g increase of the NBR/PVC blend during ageing, meaning a densification of the polymer network. The denser the polymer becomes, the higher its surface hardness becomes. We can conclude that the consequences

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

of the crosslinking reactions predominate for the evolution of the properties in both photo- and thermooxidation.

2.3.2. Surface Aspect and DMT Modulus

Atomic force microscopy modulus mapping at the nanoscale was carried out on NBR/PVC blend samples before and after ageing to monitor stiffness changes. Images show differences for the aged samples. It can be seen in Figure 16(b, c) that after 100 h of ageing under photooxidation and thermooxidation conditions, the surface roughness was modified, and in the case of photooxidation, cracks appeared after 100 h of irradiation. AFM gives an elastic modulus average value of 50 ± 1 MPa before ageing versus an average value of 131 ± 1 MPa after photooxidation and 172 ± 1 MPa after thermooxidation. It reveals a gain in modulus of 185% and 275%, respectively, with an even more important increase after thermooxidation. This confirms that the NBR/PVC blend becomes harder at the surface during both ageing processes because of crosslinking reactions.

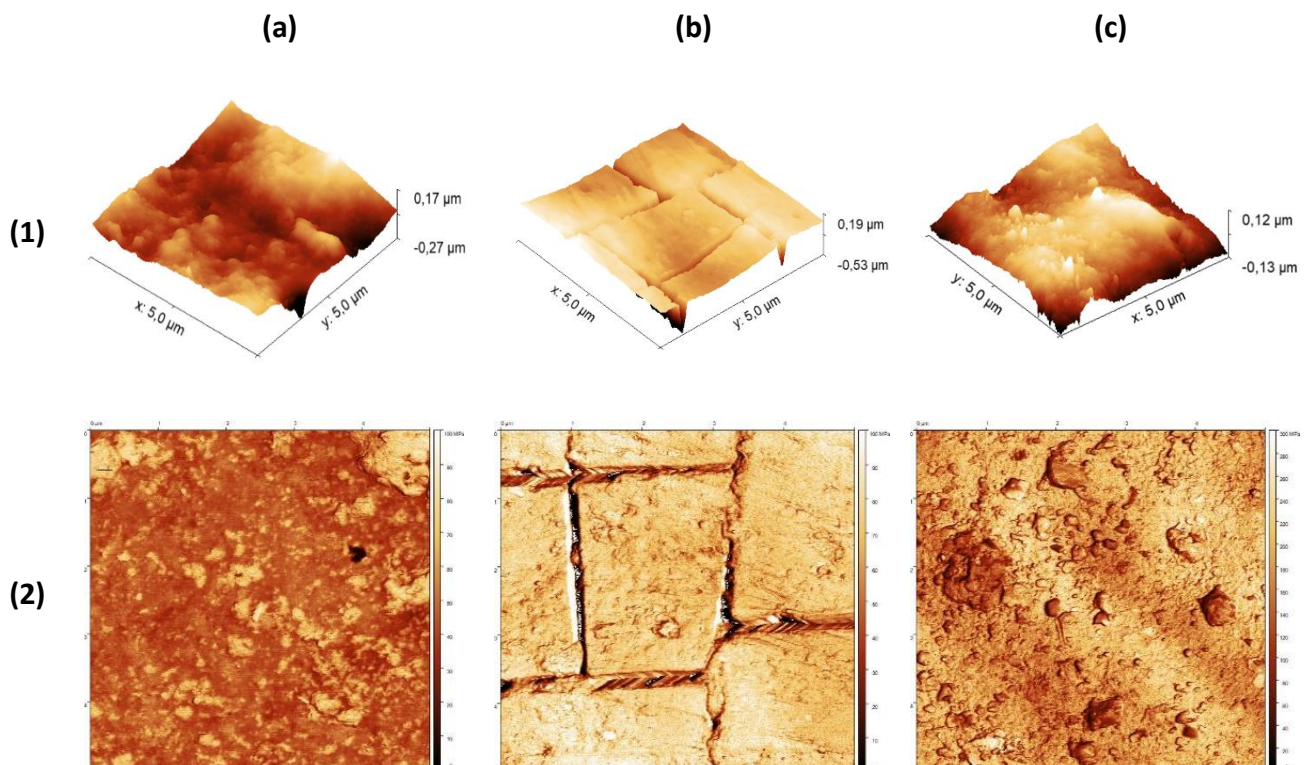


Figure 16. AFM topography images (1) and modulus images (2) of NBR/PVC blend (a): before ageing, (b): after photooxidation (100 h), (c): after thermooxidation (100 h)

The occurrence of cracks during the photochemical ageing of elastomers is a consequence of the observation made at the structural and macromolecular scale because it is conditioned by the

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

presence of oxygen. Its diffusion is a key parameter and is limited by the polymer permeability, chemical reactivity and geometry. We have seen by micro-FTIR that during the irradiation of the NBR/PVC film, a marked oxidation profile appeared. The predominant reaction is the crosslinking process, which results from the strongly oxidized and crosslinked layer in the first microns at the surface leading to a fragile layer versus the bulk of the sample, which remains ductile and undegraded: when a stress is applied to the elastomeric material, cracks appear and propagate. For the thermooxidized sample, for 2 mm thick specimens or thin films, the oxidation seems to be homogeneous, and a general embrittlement is observed.

2.4. Correlation

In the first part of this study, we have shown that the degradation of the NBR/PVC blend during photo- and thermooxidation comes from a chain radical oxidation mechanism that leads to:

- Formation of crosslinking bridges through macroradical recombination,
- Changes in the three-dimensional network (demonstrated by DMTA analysis and $\tan \delta$ evolution),
- Increase in the hardness value coming from the crosslinking reaction.

In the second part, we aimed to demonstrate that correlations exist between the changes observed at the different scales [150,152–154]. The parameters chosen to follow the degradation were the decrease in absorbance of the IR band at 966 cm^{-1} , the relative conversion α versus time of the Shore A hardness, the swelling and the T_g measurements. The Eq.12 was used to calculate α

$$\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad \text{Eq.12}$$

where C_0 is the criteria value at $t=0$ and C_t is the criteria value at instant t .

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

2.4.1. Photo-ageing

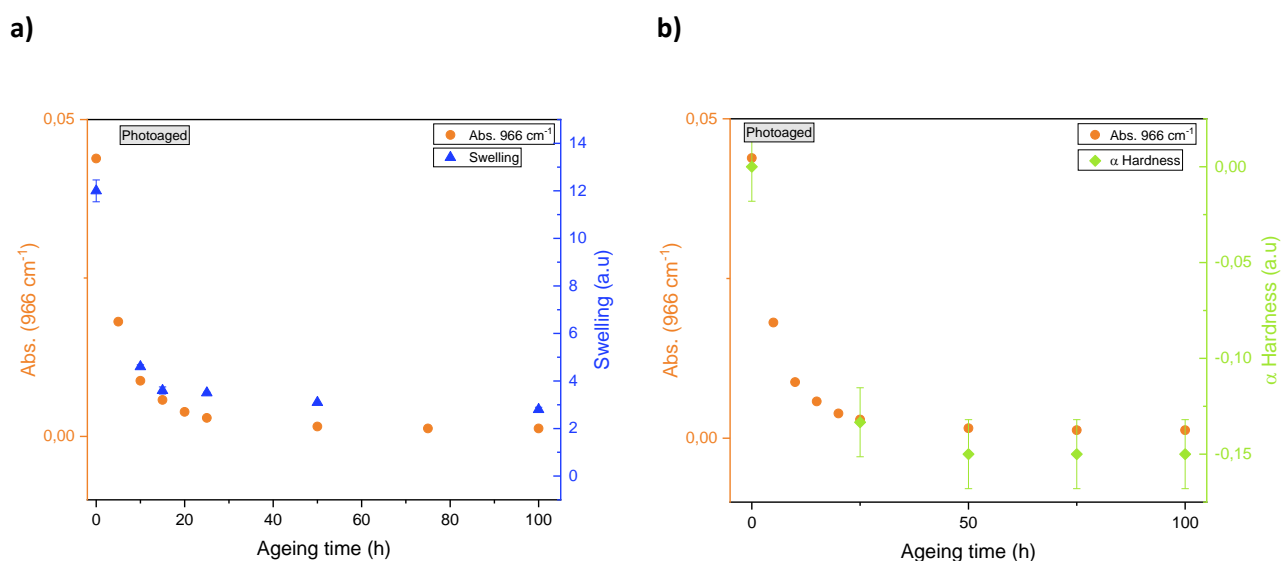


Figure 17. (a): Absorbance at 966 cm⁻¹ (●) and swelling (▲) versus photooxidation time, (b): Absorbance at 966 cm⁻¹ (●) and shore A hardness conversion rate (◆) versus photooxidation time

In the case of the photooxidized NBR/PVC blend, the decrease in absorbance at 966 cm⁻¹ measured by infrared spectroscopy would be related to the formation of a denser three-dimensional network. This network would then be responsible for the decrease in the swelling rate and the increase in the surface hardness. To check if there were correlations between these parameters, we superimposed the evolution of the absorbance at 966 cm⁻¹ monitored by ATR-Ge (a surface analysis) and the swelling rate evolution (Figure 17a) or the conversion rate of the shore hardness A evolution (Figure 17b) as a function of the photooxidation time. All these techniques correspond to surface analysis and allow us to only characterize the degraded layer of the polymer due to the oxidation profile resulting from light absorption plotted in Figure 10b, showing that only a few microns are impacted by UV light under irradiation. Figure 17 shows that the curves follow the same trend, that is, an exponential decline, which confirms the relationships linking these phenomena together. The disappearance of the unsaturation bands detected at 966 cm⁻¹ would be at the origin of the visible modifications at the macromolecular scale and the losses of functional properties with a more important stiffness after photooxidation. This result is in good agreement with the previous work of C. Adam *et al.* [68,73], which associated the consumption of this IR band with the formation of crosslinking bridges during ageing.

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

2.4.2. Thermal ageing

In the case of the photooxidized NBR/PVC blend, the decrease in absorbance at 966 cm^{-1} measured by infrared spectroscopy would be related to the formation of a denser three-dimensional network. This network would then be responsible for the decrease in the swelling rate and the increase in the surface hardness. To check if there were correlations between these parameters, we superimposed the evolution of the absorbance at 966 cm^{-1} monitored by ATR-Ge (a surface analysis) and the swelling rate evolution (Figure 17a) or the conversion rate of the shore hardness A evolution (Figure 17b) as a function of the photooxidation time. All these techniques correspond to surface analysis and allow us to only characterize the degraded layer of the polymer due to the oxidation profile resulting from light absorption plotted in Figure 10a, showing that only a few microns are impacted by UV-light under irradiation. Figure 17 shows that the curves follow the same trend, that is, an exponential decline, which confirms the relationships linking these phenomena together. The disappearance of the unsaturation bands detected at 966 cm^{-1} would be at the origin of the visible modifications at the macromolecular scale and the losses of functional properties with a more important stiffness after photooxidation. This result is in good agreement with the previous work of C. Adam *et al.* [68,73], which associated the consumption of this IR band with the formation of crosslinking bridges during ageing.

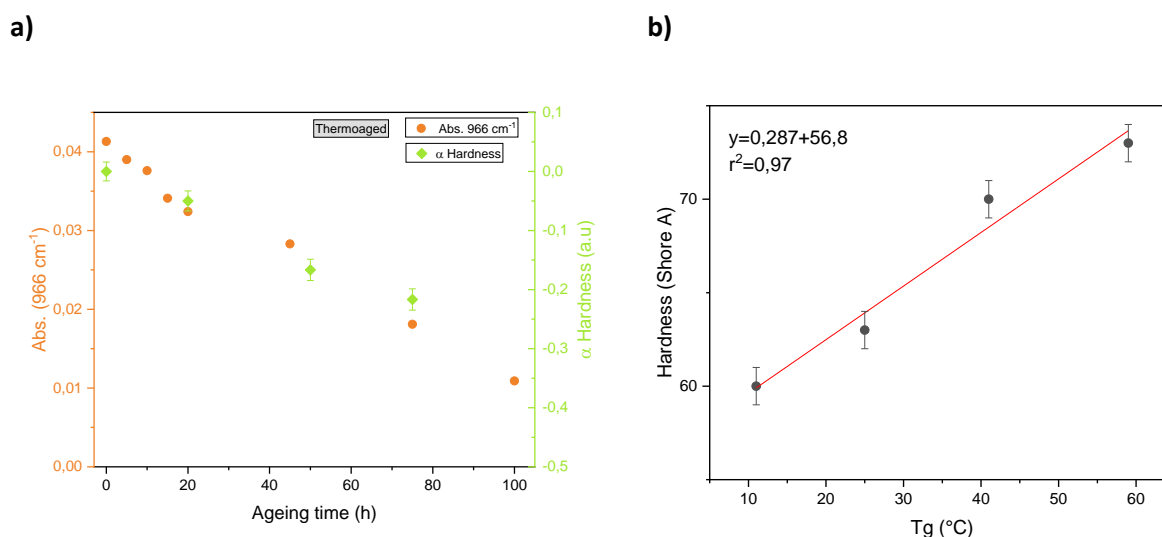


Figure 18. (a): Absorbance at 966 cm^{-1} (●) and shore A hardness (◆) conversion rate versus thermooxidation time, (b): Shore A hardness values versus T_g

For the thermooxidized NBR/PVC blend, the superimposed absorbance at 966 cm^{-1} and the conversion rate of the shore hardness A evolution as a function of thermooxidation time are presented in Figure 18. We observe that both curves follow a linear decrease. We can therefore conclude that these parameters are correlated. Moreover, the shore hardness A as a function of the glass transition

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

temperature T_g was plotted in Figure 18b based on previous work relating these two parameters [154]. We observe a linear correlation, allowing us to conclude that the increase in glass transition temperature T_g during thermooxidation is linked to the increase in hardness of the material.

We have then highlighted the relationships that exist between changes in the chemical structure of the material (consumption of double bonds), which lead to changes in the macromolecular architecture (loss of mobility, reduction of the network meshes), and the loss of use properties (stiffness).

Conclusion

The aim of this work was to understand the formation or not of cracks for cured NBR/PVC blends under photooxidation and thermooxidation conditions. In both cases, the radical chain oxidation mechanism of the polymer leads to the formation of oxidation products, such as carboxylic acids, identified by infrared spectroscopy but also to a decrease of unsaturations identified by infrared spectroscopy, but also and crosslinking reactions. The oxidation products and kinetic curves showed that NBR is the main contributor to NBR/PVC blend degradation because of its butadiene sequences, which are the weak points. Furthermore, a strong oxidation profile within photooxidized samples leads to different properties between the extreme surface, which is oxidized and crosslinked, and the bulk of the NBR/PVC film, where no chemical modifications occur. This heterogeneous degradation between the surface and the bulk can explain the occurrence of cracks on the surface of the material, which means a loss of functional properties. After thermooxidation, the oxidation is more homogeneous, and the sample becomes brittle but does not present cracks.

In the second part, we showed that there is a good correlation between modifications of the chemical structure and those observed at other scales of analysis to prove that cracks are induced by UV-light irradiation in the presence of oxygen. The formation of oxidation products was connected to the decrease in the swelling ratio and the decrease of M_c of the NBR/PVC blend, providing evidence for crosslinking reaction and densification of the network as the main cause of degradation.

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

Supporting information

➤ NBR/PVC vs NBR/CaCO₃

(%wt)	NBR	CaCO ₃	Sulfur	CBS
NBR/CaCO ₃	65.3	32.7	1.3	0.7

The blend was prepared at Trelleborg Industrie SAS with the same modus operandi as described in experimental part section sample preparation 1.2. PVC was substituted by CaCO₃ with exactly the same % wt ratio.

Infrared analysis on NBR/CaCO₃ were performed to compare with NBR/PVC blend.

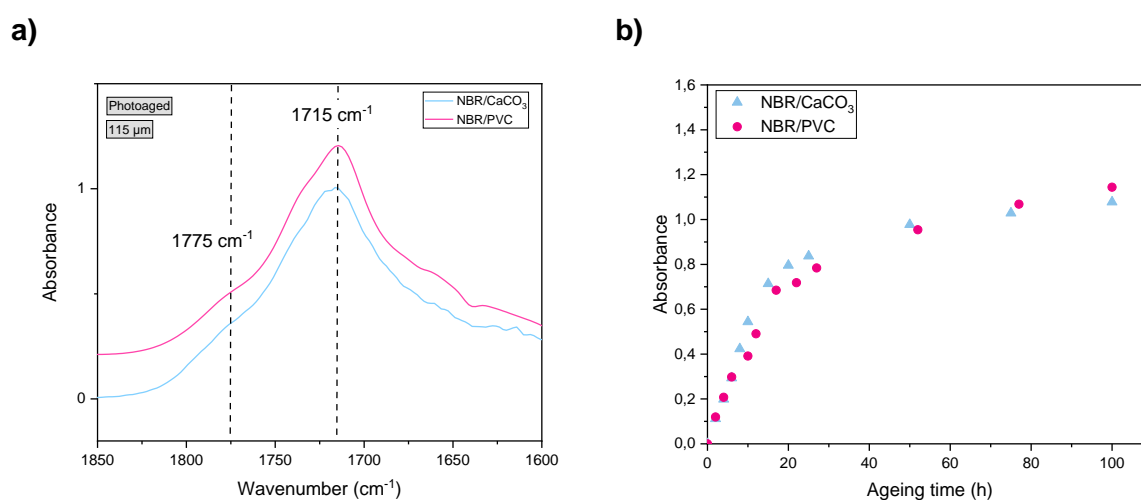


Figure S19.(a): NBR/PVC and NBR subtracted spectrum of the region 1850-1600 cm⁻¹ (b): Oxidation rate of the NBR/PVC and NBR/CaCO₃ films photooxidized at $\lambda > 300$ nm, 60°C

CHAPITRE 4. Caractérisation multi-échelles d'un mélange NBR/PVC réticulé

Conclusion générale

Ce chapitre a été consacré à l'étude du mélange NBR/PVC vulcanisé. Nous avons tout d'abord confirmé le fait que l'étape de vulcanisation mène à un état initial différent de l'état non vulcanisé. Nous avons pu voir que l'ajout de composés soufrés nécessaires à la vulcanisation entraînait notamment un fort jaunissement des matériaux qui vont alors absorber la lumière. Il devient alors plus compliqué de suivre la formation d'espèces colorées par spectroscopie UV-Visible. Le suivi des cinétiques d'oxydation a aussi montré que le mélange une fois vulcanisé s'oxyde de manière plus rapide.

La caractérisation multi-échelle du mélange vulcanisé a permis de mettre en évidence le fait que, comme pour le mélange non vulcanisé, des produits d'oxydation se formaient, principalement issus de la dégradation des unités butadiène du NBR. Nous avons suivi leur apparition par spectroscopie infrarouge. Nous avons également remarqué une augmentation de la densité de réticulation du réseau polymère à la fois par mesure du taux de gonflement et par DMTA, suggérant que le mécanisme de réticulation reste la réaction majoritaire lors de la dégradation du mélange NBR/PVC. Nous avons également pu corréliser ces phénomènes à la consommation de doubles liaisons, visible par spectroscopie infrarouge. Des mesures de dureté par dureté Shore A et de module par AFM nous ont permis de lier la réaction de réticulation à une augmentation de la dureté du mélange NBR/PVC en surface. Nous sommes parvenus à des résultats similaires en étudiant le vieillissement photochimique et thermique du NBR/PVC cependant, dans le premier cas nous avons pu observer l'apparition de craquelure en surface, ce qui n'a pas été constaté après vieillissement thermique. Nous savons que la dégradation est rarement homogène au sein d'un matériau, elle est notamment limitée par la capacité de celui-ci à absorber la lumière mais également à sa perméabilité à l'oxygène. Nos analyses par spectroscopie UV-Visible ont démontré que le mélange NBR/PVC étudié absorbait entièrement la lumière dans les 80 premiers microns de son épaisseur, nous savons donc que la dégradation sera limitée à une zone localisée en surface. Concernant l'apparition de craquelure, notre conclusion est donc que lorsqu'il est soumis au rayonnement UV le mélange NBR/PVC se dégrade de manière fortement hétérogène, donnant lieu à une couche fortement oxydée et réticulée, contrairement au cœur de l'échantillon qui conserve ses propriétés initiales. Une différence importante entre les propriétés à cœur et en surface mène à des contraintes internes que le matériau évacue en fissurant lorsqu'il est sollicité.

CHAPITRE 5 : ETUDE
DE FORMULATIONS
NBR/PVC
COMPLEXES

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

Introduction générale

Ce chapitre 5 est dédié aux résultats de la caractérisation multi-échelle d'un mélange réticulé NBR/PVC stabilisé thermiquement et possédant un système de vulcanisation similaire à celui de formulations industrielles. Ce mélange a été vieilli photochimiquement et thermiquement et les résultats ont été comparés avec ceux du mélange modèle étudié dans le chapitre III afin de conclure quant à l'influence du système de vulcanisation et l'intérêt d'ajouter un stabilisant thermique.

Dans les chapitres 3 et 4 nous avons étudié l'influence de différents stabilisants thermiques sur l'état de dégradation des mélanges NBR/PVC après la mise en œuvre, ainsi que sur l'influence de leur présence lorsque les mélanges sont soumis à irradiation. Nous avons constaté que le mélange de stéarates était celui permettant de stabiliser le mieux le mélange lors de l'étape de mise en œuvre et que cela permettait de limiter la dégradation du PVC. Nous nous sommes néanmoins interrogés quant à la validité de ces résultats après vulcanisation du mélange.

Dans le chapitre 4, nous avons précédemment émis l'hypothèse que l'apparition de craquelures en surface du matériau soit liée à une différence de propriétés en surface et à cœur. Cela engendrerait alors trop de contraintes, que le matériau libèrerait en créant des fissures. Pour corroborer cette hypothèse, nous avons réalisé des profils de dégradation du mélange NBR/PVC. Nous avons réalisé des profils d'oxydation par micro-spectroscopie infrarouge en mode transmission (micro-FTIR) ainsi que des profils de module par analyse AFM. Nous avons comparé les données obtenues après thermo- et photooxydation.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de formules industrielles complexes. Nous avons procédé à l'ajout de noir de carbone en premier lieu puis à différents additifs classiquement utilisés dans des matériaux industriels. Nous avons tenté d'appliquer les mêmes techniques de caractérisation à ces formulations complexes de façon à voir s'il était possible de transposer les conclusions obtenues sur des mélanges modèles à des produits formulés industriellement, et également parvenir à des conclusions quant à l'influence des différents constituants.

Cette partie de notre travail se présente sous la forme d'un article qui sera soumis à publication dans une revue à comité de lecture. La partie expérimentale ayant déjà été décrite en français dans le chapitre 2 de ce manuscrit, celle-ci sera en italique dans l'article de manière à faciliter la lecture.

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

Introduction

Nitrile butadiene rubber (NBR), also known as nitrile rubber, is a copolymer of butadiene and acrylonitrile units. The result is a material that combines flexibility at low temperatures with resistance to hydrocarbons. Most nitrile rubbers have an acrylonitrile content between 19% and 40%; the higher the content, the greater the resistance to hydrocarbons, but this will have an impact on low temperature properties. These particular characteristics make it a material of interest to the automotive sector. However, like most diene elastomers, when exposed outdoors it shows poor resistance to environmental factors, particularly UV radiation and oxygen.

To improve its resistance to various external factors, NBR is mixed and used in blended form, in particular with PVC (poly(vinyl chloride)), to increase its resistance to ozone and thermal ageing, as well as its mechanical properties [27,30].

Our previous work focused on the impact of photo- and thermooxidative ageing of NBR/PVC blends on the formation of cracks (chap. 4) and highlighted that NBR was responsible for the rapid degradation of the blend due to the presence of diene units in its structure, which are preferential sites for chemical attack. The ageing of NBR has also been studied in the past by C. Adam *et al.*; F. Delor-Jestin *et al.* and M. Celina *et al.* [62,63,68]; the formation of carbonylated and hydroxylated products was observed, reflecting a chain scission mechanism. This reaction competes with the formation of new covalent bonds forming crosslinking bridges and leading to the densification of the three-dimensional network within the crosslinked polymer, this modification leading to a change of the mechanical properties with an increase of the internal strain. In order to relax the strain, cracks appear but this feature was only seen in the case of the photooxidation when a degradation profile is obtained.

It is well known that polymer degradation is considered to be a heterogeneous phenomenon, which makes difficult to understand the mechanisms involved. Heterogeneities within the material have multiple origins; they can result from additive migration, processing residues, or even DLO (Diffusion Limited Oxidation)[76]. M. Celina *et al.* [62] studied the effects of DLO during thermal ageing of NBR by combining micro-FTIR and modulus profiling analysis. They observed that there was an oxidation profile within the material: the concentration of oxidation products was greater at the surface than in the bulk. The modulus evolution follows the same pattern, with an increase of the modulus from the surface to the bulk. When studying the influence of UV radiation on the material, considering also changes in oxygen permeability, it is necessary to consider the light absorption by the material. As light passes through the material, it will be partly absorbed by the polymer itself, but also by the chromophores produced by degradation [50].

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

In this study we sought to show that the formation of a significant profile within our studied materials leads to the appearance of microcracks on the surface due to an excessive difference in properties between the bulk and the oxidized part. As this phenomenon is specific to photooxidized material, we will compare the same formulation in the case of thermooxidation.

In our previous work, we were interested in the multi-scale characterisation of a NBR/PVC blend formulated as simply as possible. This enabled us to determine its degradation mechanism and the evolution of its properties upon ageing. In particular, infrared spectroscopy enabled us to identify the products of oxidation of the material subjected to UV radiation ($\lambda > 300$ nm, 60 °C, O₂) or to high temperature (120 °C). We monitored changes in the molecular architecture, in particular the formation of an increasingly dense network, using DMTA analysis and swelling ratio measurements. Finally, we correlated these changes with an increase in the surface hardness (Shore A) of our materials and the appearance of cracks during photoageing.

Secondly, in order to get closer to an industrial formulation, we prepared more complex blends by modifying the vulcanisation system to make it more efficient and by adding a thermal stabilizer and an acid scavenger used in rubber processing (Stearate salt).

A number of additives can be used to protect materials from UV radiation. In the elastomer industry, carbon black is widely used to solve this problem, as it is also a mechanical reinforcement and a low-cost filler [41, 42,13,14,37,38,155–158]. In fact, it is obvious that its UV absorption ability means it can act as a powerful UV absorber. By absorbing the UV light irradiating the material, it protects the material by acting on the initiation step of degradation. A number of studies have also shown that it is an anti-oxidant; this effect is mainly due to the presence of functional groups on the surface of carbon black particles that deactivate the radicals responsible for oxidation [105,159–161]. On the other hand, R. Arnaud *et al.* [162] showed that, at low amount in PE, carbon black is pro-degradant, in particular because it increases local temperature by absorbing light, leading to photo-thermally induced phenomena. Subsequently carbon black was also added to the formulations, ranging from 7.5 to 30 phr. We tried to determine how the addition of carbon black could influence the appearance of cracks, in particular through the analysis of degradation products, oxidation profiles and modulus profiles.

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

1. Experimental Materials

A commercial nitrile butadiene rubber (NBR) with a 33% acrylonitrile content and a Mooney viscosity of 45 and poly(vinyl chloride) (PVC) with $K > 60$ were used. Curing agents were added: sulfur, CBS (N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide) and an accelerator agent (disulfide). Carbon black (N660) and additives were also added. All products were provided by Trelleborg Industrie SAS. The blends were prepared at Trelleborg in a Banbury-type mixer at 160°C for 10 minutes, then passed through a cylinder tool at 60°C for 12 minutes. 2mm plates were prepared by moulding under an electric press and thin films (115 and 50 μm) were made under a press at 155°C for 30 min to allow crosslinking. These were used for profile analyses.

The formulations of the blends studied in this work are given in Table 1 below:

Table 1. Formulation of the blends in phr (per hundred rubber)

	NBR/PVC-0	NBR/PVC-1	NBR/PVC CB3.75	NBR/PVC CB7.5	INBR/PVC CB7.5	INBR/PVC CB15	INBR/PVC CB30
NBR33	100	100	100	100	100	100	100
PVC	50	50	50	50	50	50	50
SULFUR	2	2	2	2	2	2	2
STEARATE SALT		4	4	4	4	4	4
ZNO		2	2	2	2	2	2
STEARIC ACID		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
CBS	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
ACCELERATOR AGENT		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
CARBON BLACK			3.75	7.5	7.5	15	30
OTHERS (PLASTICIZERS...)					21.4	31.8	52.5

1.1. Accelerated artificial ageing

Photochemical ageing. The films were irradiated in a SEPAP 12/24 medium acceleration chamber from Atlas (Ametek). It is equipped with a polychromatic light source: four medium-pressure mercury vapour lamps with a borosilicate envelope to filter wavelengths below 300 nm. The temperature of the chamber is monitored by a probe placed on a PE sample. A temperature study showed that it was 54 $^{\circ}\text{C} \pm 1 ^{\circ}\text{C}$.

Thermal ageing. The devices used are Memmert ovens, model UF 30 for a temperature of 120 $^{\circ}\text{C}$.

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

1.2. Characterisation techniques

1.2.1. UV-Visible spectroscopy

UV-visible spectra are produced using a Shimadzu UV 2600 spectrophotometer between 200 and 800 nm. Two lamps were used as light sources: a halogen lamp and a deuterium lamp to cover the entire analysis spectrum.

1.2.2. FTIR spectroscopy

Infrared spectra were recorded in transmission mode using a Thermo Scientific Nicolet 6700 spectrometer with Omnic Software. Spectra were obtained with 32 scans and a 4 cm^{-1} resolution. A minimum of three samples were analysed to obtain good reproducibility.

Infrared spectra in ATR mode were recorded using a Thermo Scientific Nicolet iS10 with a germanium crystal, a 4 cm^{-1} resolution and 32 scans. Data were studied with Omnic Software.

Oxidation profiles were carried out on filled blends with a high content of carbon black using ATR mode. The surface was successively polished. An abrasion corresponds to a layer of $\approx 10\ \mu\text{m}$. The depth of analysis is presented in relative scale.

1.2.3. MicroFTIR profile

The samples were immersed in liquid nitrogen and then placed in a Leica RM2165 microtome with a tungsten carbide blade inclined at 90° . The section of material was cut to a thickness of 2 mm and the cross-sections obtained (approximately $25\ \mu\text{m}$) were analysed by micro-FTIR to obtain oxidation profiles.

The microscope used was a Nicolet Continuum coupled to a Nicolet IS10 spectrometer (Thermo Scientific). A measurement was recorded every $5\ \mu\text{m}$ with an aperture of $10\ \mu\text{m}$. The spectra collected consisted of 32 scans with a resolution of 4 cm^{-1} .

1.2.4. DMTA

To determine the dynamic mechanical properties of unaged and aged samples, a TA Instrument (Waters™) Q800 DMA was used. A liquid nitrogen tank was linked to reach low temperature ($-50\text{ }^\circ\text{C}$). Two types of clamps were used:

- *Tensile mode for thick films ($e > 100\ \mu\text{m}$). Rectangular samples of $1\text{ cm} \times 1.5\text{ cm} \times 135\ \mu\text{m}$ were prepared for measurements.*

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

- *Single cantilever (SC) for thin films ($e < 20 \mu\text{m}$). Stainless steel pockets (Mettler Toledo) were used. These envelopes do not have transitions; they allow us to follow thermal transition evolution but not modulus transition.*

The temperature range was from $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ to $100 \text{ }^\circ\text{C}$, and the heating rate was $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ at a fixed frequency of 1 Hz . The applied strain was 0.05% in tensile mode and 0.05% in SC mode.

A minimum of five samples were analysed to ensure good reproducibility for DMTA characterization.

1.2.5. Swelling Measurements

Tetrahydrofuran (THF) was chosen as the solvent for swelling measurements because NBR and PVC are both soluble in THF. After curing, the NBR/PVC blend swells, and the extent of the swelling depends on the crosslinking degree. A well-known mass of a sample was put into THF at room temperature for 24 h. The swollen sample was then removed, wiped with tissue paper to remove excess solvent from the surface and weighed (W_g). Then, it was placed in an oven under vacuum at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h. The dried sample was further weighed (W_{ins}). The curative system used was chosen to crosslink the NBR phase so the expression of swelling was adjusted to take into account the amount of PVC in the blend based on Flory-Rhener swelling theory and Kraus rubber-filler interaction theory [132,163]. The expression of the swelling is calculated as

$$\text{Swelling ratio } (Q) = 1 + \frac{\rho_{poly}}{\rho_{sol}} * \frac{W_g - W_{ins}}{W_{ins} (1 - \varepsilon)} \quad \text{Eq.1}$$

where ρ_{poly} is the polymer volumic mass, ρ_{sol} is the solvent volumic mass (THF) et ε is the fillers weight fraction in the blend.

1.2.6. Atomic force microscopy

For the AFM study of our samples, microtomic sections were taken. The 2 mm thick samples were immersed in liquid nitrogen and then placed in a Leica RM2165 microtome with a tungsten carbide blade inclined at 90° . The surfaced material was analysed.

Measurements were performed with a Bruker multimode 8 model with a nanoscope 9.20 in tapping mode. An RTESPA150 probe from Bruker with a curvature radius of 8 nm and a spring constant near 40 N/m was used. The images were recorded with 256×256 pixels, with an approach-retreat curve for each pixel. The Derjaguin-Muller-Toropov (DMT) model was used to determine the Young's modulus. The tips were calibrated using the Calibration mode to calculate the value of the stiffness constant. A step using PDMS with a known Young's modulus (3.5 MPa) was then used to adjust the radius of curvature of the tip.

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

1.2.7. Tear tests

Tear tests were carried out with an equipment Zwick Z010 using a H2 shape specimens. The speed of test was 500 mm/min with a preload of 0.5 N. Five specimens were used and the average value is given.

2. Results and discussion

2.1. Unfilled blends

2.1.1. FTIR analysis

Samples were analysed by infrared spectroscopy before and after ageing in order to identify characteristic changes in chemical structure. Firstly, we wanted to understand the impact of the change in vulcanisation system and the addition of stearate salt between NBR/PVC-0 and NBR/PVC-1. Before ageing, the infrared spectra of these two blends are shown in Figure 1 and are similar: characteristic IR bands of NBR and PVC are noticed, as previously describe in the chapter 4. We must highlight that we have chosen to work with the same sample geometry (i.e thick films) in order to in one hand directly compare the new data with the results obtained in the previous chapter and on the other hand to be able to observe a degradation profile in the case of the photooxidation that could lead to the initiation of cracks on the sample surface.

The main difference is the presence of an intense IR band at 1580 cm^{-1} in the spectrum of NBR/PVC-1 attributed to the presence of process and thermal stabilizer (stearate salt).

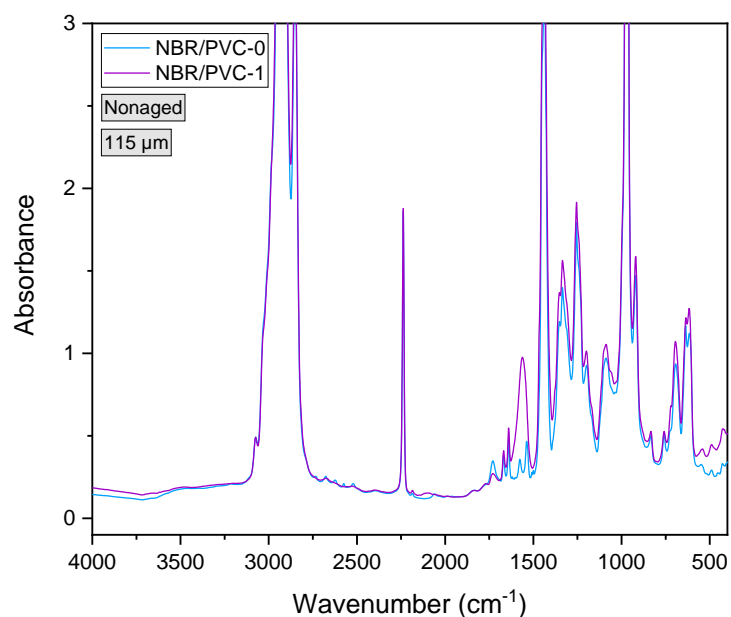


Figure 1. Infrared spectra in transmission mode of NBR/PVC-0 and NBR/PVC-1 films before ageing

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

Ageing of the NBR/PVC-1 blend leads to changes in chemical structure which can be observed by IR spectroscopy, as shown in Figure 2. The most marked changes occurred in the hydroxylated ($4000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$) and carbonylated ($1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) regions.

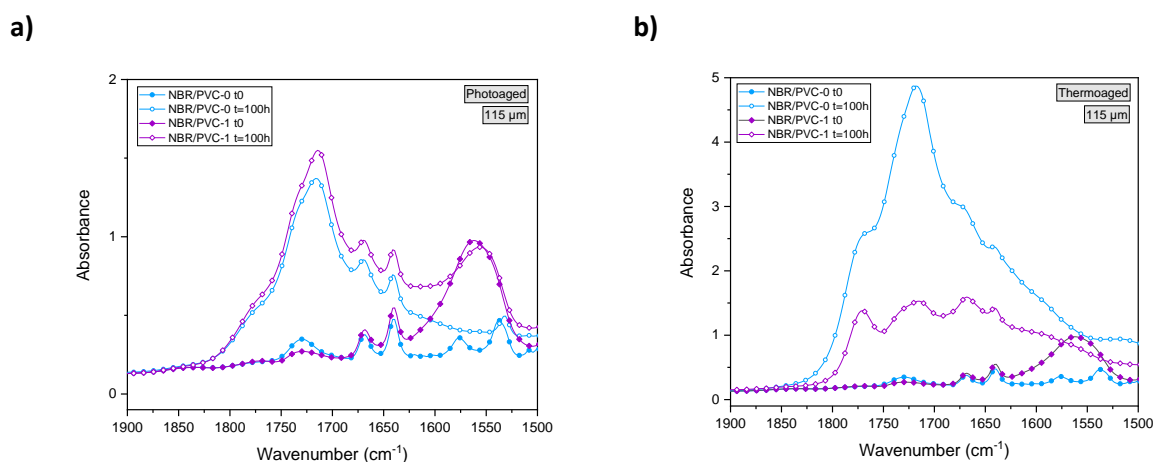


Figure 2. IR spectra of films ($e = 115\ \mu\text{m}$) for NBR/PVC-0 (●) and NBR/PVC-1 (◆) blends (a): photooxidized and (b): thermooxidized (zone $1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ zone)

After irradiation (Figure 2a), the products formed are similar to those obtained during photoageing of the NBR/PVC-0 blend that has been previously studied (chapter 4). In this previous chapter, we have seen that hydroperoxydes and alcohols, ketones, carboxylic acids, perester/lactones can be detected at respectively at 3390 , 3490 , 1690 , 1715 and 1775 cm^{-1} .

We can obviously say that the degradation mechanism is similar and that it follows the polybutadiene degradation mechanism described in the work of C. Adams *et al.* and M. Piton *et al.* [54,68].

After exposing the two blends (NBR/PVC-0 and NBR/PVC-1) to thermooxidation (Figure 2b), we can observe significant differences in IR spectra between NBR/PVC-0 and NBR/PVC-1. Looking at the carbonyl zone [$1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$], for NBR/PVC-0, we can see a strong band with a maximum at 1715 cm^{-1} , a shoulder at 1775 cm^{-1} and a very slight band at 1690 cm^{-1} . At the opposite, for NBR/PVC-1, we can see three distinct bands at 1775 , 1715 and 1690 cm^{-1} . These maxima present approximately the same absorbance value. It is clear that the stoichiometries of the oxidation products after 100 h are different between the two samples. We believe that this difference can be attributed to the presence of the thermal stabilizer stearate salts in the NBR/PVC-1 blend as described in the work of Delor-Jestin [69].

2.1.2. Rate of oxidation

The kinetics of formation/disappearance of species of interest during ageing were compared. The IR absorption bands at 1715 cm^{-1} and 920 cm^{-1} as well as the band at 966 cm^{-1} were monitored, and

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

their absorbance as a function of time were plotted. The IR band at 1715 cm^{-1} was chosen as it is representative of the chemical modifications that the material will undergo during oxidation. The IR bands at 920 and 966 cm^{-1} were chosen as they correspond to the butadiene unsaturations which may be involved in both the oxidation reactions (chain scission) and crosslinking reactions. The absorbance of the IR band at 966 cm^{-1} was monitored in ATR mode using a germanium crystal, as the intensity of this band is too high in IR spectra obtained in transmission mode (Beer-Lambert law) for “thick” films ($e > 100\text{ }\mu\text{m}$), curves should therefore be taken with caution, as ageing causes disturbances to the baseline due to differences in contact between the ATR crystal and the oxidized film.

Photooxidation

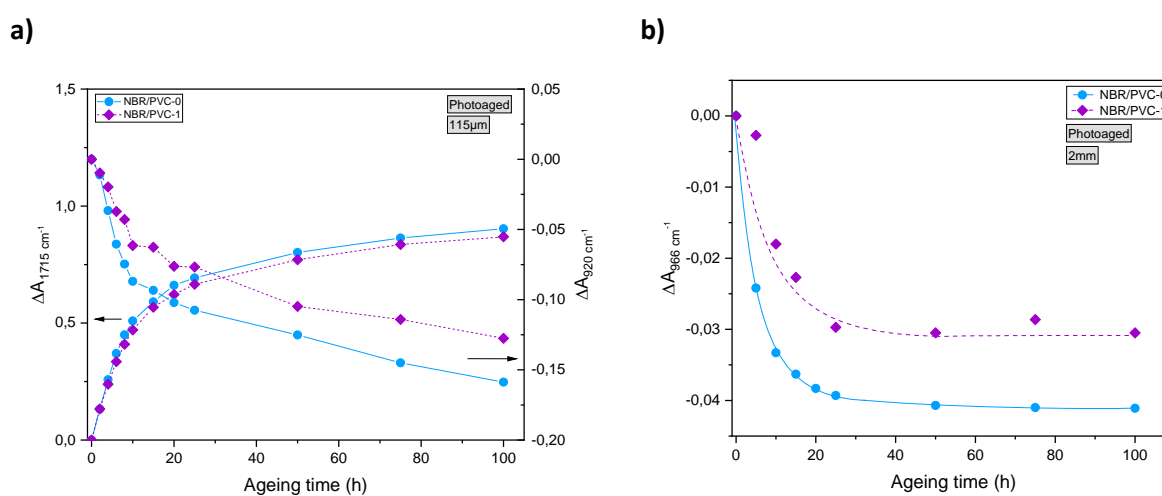


Figure 3. Evolution of absorbance of IR bands (a): at 1715 and 920 cm^{-1} in transmission mode and (b): at 966 cm^{-1} in ATR-FTIR mode as a function of irradiation time for films ($e = 115\text{ }\mu\text{m}$) of photooxidized NBR/PVC-0 (●) and NBR/PVC-1 (◆) blends

Figure 3a shows that the absorbance at 1715 cm^{-1} of both photoaged samples increases rapidly and then reaches a plateau after 25 h. The kinetics curves for NBR/PVC-0 and NBR/PVC-1 are superimposable, the addition of a thermal stabilizer of PVC for processing to the blend had no influence on the photooxidation rate, as it had already been shown by Z. Vymazal *et al.* [164–166] and C. Anton-Pinet *et al.* [167]. Furthermore difference in the vulcanization system (ZnO/Stearic acid and accelerators adding) had no impact on the oxidation rate, which seems consistent with the work carried out by F. Delor-Jestin [69].

Concomitantly the absorbance of the IR band of 1,2-vinyl unsaturations (920 cm^{-1}) decreases following the same kinetic pattern (Figure 3a) for both samples NBR/PVC-0 and NBR/PVC-1: from 0 to 25 h a sharp decrease is observed and then it reached a plateau after 25 h. The absorbance of the IR band at 966 cm^{-1} (1.4-trans unsaturations) measured by ATR-FTIR spectroscopy is plotted in Figure 3b and shows a very rapid decrease followed by a threshold value. This kinetic behaviour is similar to that of

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

the IR band at 920 cm^{-1} and is consistent with the degradation mechanism where the chain radical mechanism is initiated by a hydrogen abstraction in the α - position of the double bond. In many works, the consumption of double bonds is attributed to a crosslinking mechanism [54,68,73,77]. Mertz *et al.* [168] studied a non-crosslinked SBR (diene elastomer) system irradiated at $\lambda > 295\text{ nm}$ and 35°C and showed that there was a correlation between the evolution of the polymer gel fraction, which increases over time, reflecting a loss of network mobility, and the decrease in absorbance of the 1,4-trans unsaturation band (966 cm^{-1}). This crosslinking was reported to be localised on the material surface and would lead to a reduction in the oxygen permeability of the polymer [68,73].

Thermooxidation

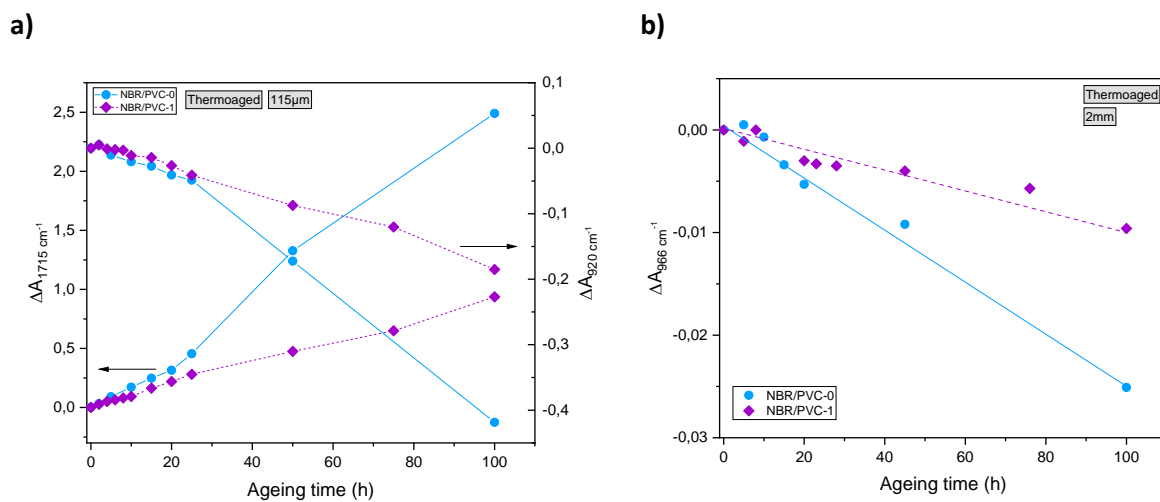


Figure 4. Evolution of absorbance of the IR bands (a): at 1715 and 920 cm^{-1} in transmission mode and (b): at 966 cm^{-1} in ATR-FTIR mode as a function of time for films ($e = 115\text{ }\mu\text{m}$) of thermooxidized NBR/PVC-0 (●) and NBR/PVC-1 (◆) blends

For thermally aged films at 120°C , the thermooxidation kinetics are shown in Figure 4a by plotting the evolution of the absorbance of the IR bands at 1715 and 920 cm^{-1} and 966 cm^{-1} over time. For both NBR/PVC-0 and NBR/PVC-1 blends, the curves show an increase in absorbance at 1715 cm^{-1} following two kinetics. Initially, the kinetic rate is slow from 0 to 25 h, then increases after the first 25h; this is even more marked for the NBR/PVC-0 sample. Absorbance at 920 cm^{-1} decreases in a single linear regime over the thermal ageing period. Figure 4b shows the evolution of the absorbance at 966 cm^{-1} , *i.e.* a linear decrease in the case of the two samples, as observed for the band at 920 cm^{-1} , from which it was deduced that the formation of the thermooxidation products corresponding to these two bands are subjected to the same mechanism. We note that the degradation kinetics of the NBR/PVC-1 blend are slower than those of NBR/PVC-0 and this stabilisation can be attributed to the presence of the stearate salts. As explained above, it acts on limiting the thermal degradation of PVC and thus limits the overall degradation of the blend.

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

If we compare the photo- and the thermooxidation behaviour of the NBR/PVC blend, differences can be observed between the two types of ageing. The kinetics during photoageing of the blend, can be consistent with the existence of a degradation profile (with the formation of a plateau), which is not the case for thermal ageing of the blend. These data are in good agreement with the results presented in previous chapters.

2.1.3. Swelling measurement

To study the macromolecular modifications of polymer network, the swelling ratio was measured for aged NBR/PVC-0 and NBR/PVC-1 blends, in photochemical and thermal ageing conditions.

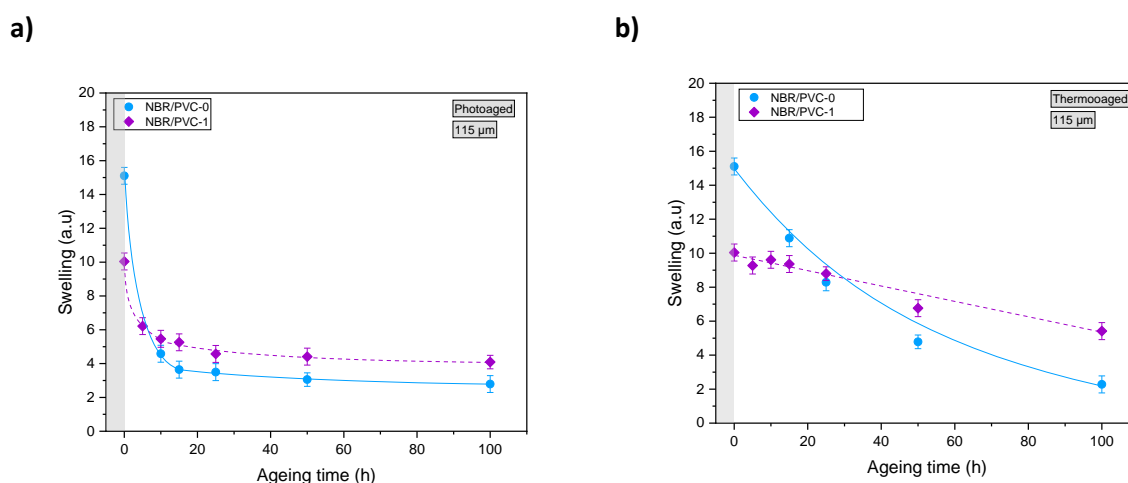


Figure 5. Swelling ratio of (a): photooxidized and (b): thermooxidized films ($e = 115 \mu\text{m}$) of NBR/PVC-0 (●) and NBR/PVC-1 (◆) blends

Figure 5 shows the changes in swelling ratio of the NBR/PVC-0 and NBR/PVC-1 films during thermal and photochemical ageing. The first notable difference is the value of the swelling ratio before ageing of these two blends; the swelling ratio of NBR/PVC-1 is lower than that of NBR/PVC-0. This means that the network resulting from vulcanisation is not the same depending on the formulation of the blend. The vulcanisation system between these two blends was modified, so it appears that it has an impact on the density of the polymer network in the initial state. In the case of NBR/PVC-1, the network is denser, and therefore less prone to swell.

According to Figure 5a, up to 25 h, the swelling ratio of the photooxidized sample decreases drastically before reaching a steady state. This means that the solvent no longer penetrates the network after this irradiation time. This may be a direct consequence of significant crosslinking of the network during photoageing, particularly at the surface (the first microns). Indeed, swelling ratio is linked to the molecular weight between two crosslink points (M_c) thanks to the equation Flory-Rhener equation

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

[121]. When a decrease in the swelling ratio is observed, it corresponds to a decrease of M_c reflecting a densification of the three-dimensional polymer network.

These results were compared with those obtained for the thermooxidized blends shown in Figure 5b; the swelling ratio decreases linearly, with no threshold value being reached. However, the NBR/PVC-1 blend shows a smaller decrease in swelling ratio than NBR/PVC-0; this can be related with the results obtained by infrared spectroscopy, where a lower consumption of double bonds was noticed (Figure 4b). This shows the direct impact of adding a thermal stabilizer for processing to the formulation.

By comparing the kinetics of the IR absorption bands (920 and 966 cm^{-1}) (corresponding to unsaturations) plotted in Figure 4 and that of the swelling ratio during both ageing (Figure 5), it shows a correlation between the decrease in the swelling ratio and the consumption of double bonds, since they follow the same kinetic orders. This confirms the hypothesis that the disappearance of double bonds is linked to the formation of a denser three-dimensional network. The fact that the solvent no longer penetrates the photooxidized sample over time also confirms the appearance of a surface layer with different properties compared to the bulk of the sample, particularly in terms of crosslinking degree. This is consistent with our previous observations and those made by C. Adam *et al.* [68] and G. Mertz *et al.* [77,168].

2.1.4. Depth oxidation profile

In order to characterize any heterogeneity of oxidation between the surface and the bulk of the films for the NBR/PVC blend, infrared microspectrometry analyses were performed after ageing.

Infrared spectroscopy makes it possible to identify the oxidation products and chemical changes that occur during ageing. To highlight the presence of an oxidized layer at the surface of the aged films, profile analyses were carried out using infrared microscopy (micro-FTIR) in transmission mode on NBR/PVC-1 blend. 2mm plates were microtomed after being immersed in liquid nitrogen (as described in Chapter 2) and the resulting cross-section was studied.

Figure 6 shows the oxidation profiles plotted from IR spectra performed by micro-FTIR for 100 h photo- and thermooxidized films. The absorbance of the IR band at 1715 cm^{-1} was monitored, corresponding to the formation of carbonyl functions, as well as the band at 966 cm^{-1} , which corresponds to 1,4-trans unsaturations. These two bands were chosen because the first one (at 1715 cm^{-1}) is a good probe of the degree of oxidation of the material and the second one (966 cm^{-1}) because it is linked to the polymer's crosslinking mechanism.

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

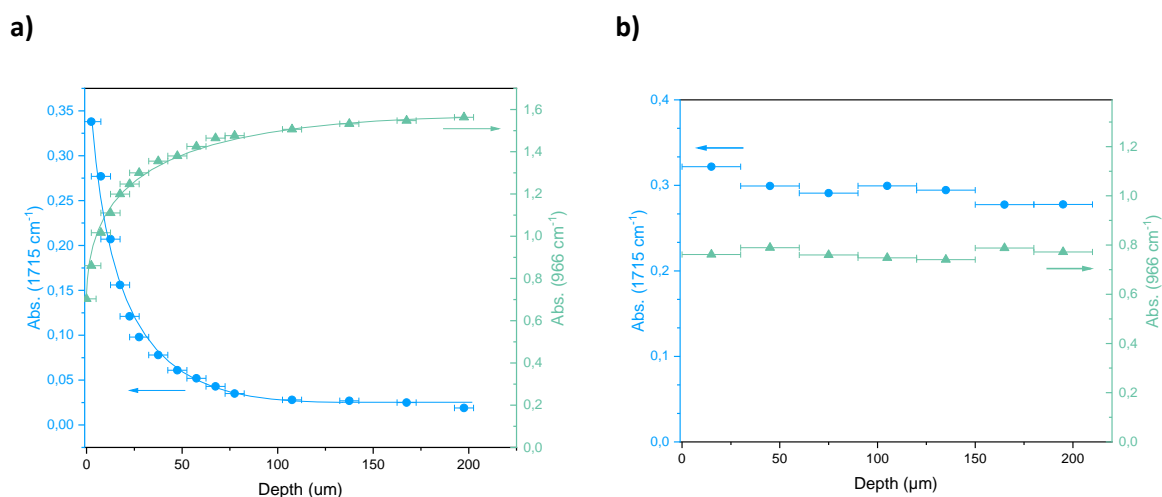


Figure 6. Changes of 1715 (●) and 966 cm⁻¹ (▲) absorbance in function of depth (μm) of the microtomed film of NBR/PVC-1 after 100h of (a): photooxidation and (b): thermooxidation

As shown in Figure 6a, a degradation oxidation profile is observed for the NBR/PVC-1 blend irradiated 100h. The absorbance at 1715 cm⁻¹ has a value of 0.33 at the surface and decreases rapidly over the first 30 μm to reach a threshold value at 80 μm. In contrast, the absorbance at 966 cm⁻¹ corresponding to the 1,4-trans unsaturations has a value of 0.72 at the surface but reaches a plateau at 1.55 after 80 μm.

The micro-FTIR analysis of the NBR/PVC-1 blend that was thermally aged at 120 °C for 100 h are shown in Figure 6b. The absorbance at 1715 cm⁻¹ shows little change between the surface and the core of the sample. However, this absorbance value is higher than that in the initial state, reflecting that the material was oxidized but homogeneously along the thickness of the sample, unlike the photooxidized sample. The same trend was observed for the unsaturation band at 966 cm⁻¹: its absorbance remained constant from the surface to 200 μm in depth. These results are similar to those obtained by Celina *et al.* [62] in their work on uncured NBR aged for 9 days at 125°C. They obtained a weakly marked profile. Considering that we are only probing 200 μm, it seems consistent that there is no degradation profile, especially because of the addition of thermal stabilizer.

These results show that differences are observed between photo- and thermooxidized NBR/PVC blends. It was demonstrated that after irradiation, there was an accumulation of oxidation products and a lower concentration of double bonds at the surface. The measurements allow to estimate that the degraded zone of the material mainly represents the first 50 ± 10 μm. In contrast, the thermooxidized NBR/PVC blend does not show a degradation profile.

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

2.1.5. AFM analysis

The occurrence of an oxidation profile leads to different properties between the surface and the bulk of the blend, peculiarly reflected in hardness difference. The changes in modulus of the blend were characterized at the surface and also in the bulk using atomic force microscopy (AFM).

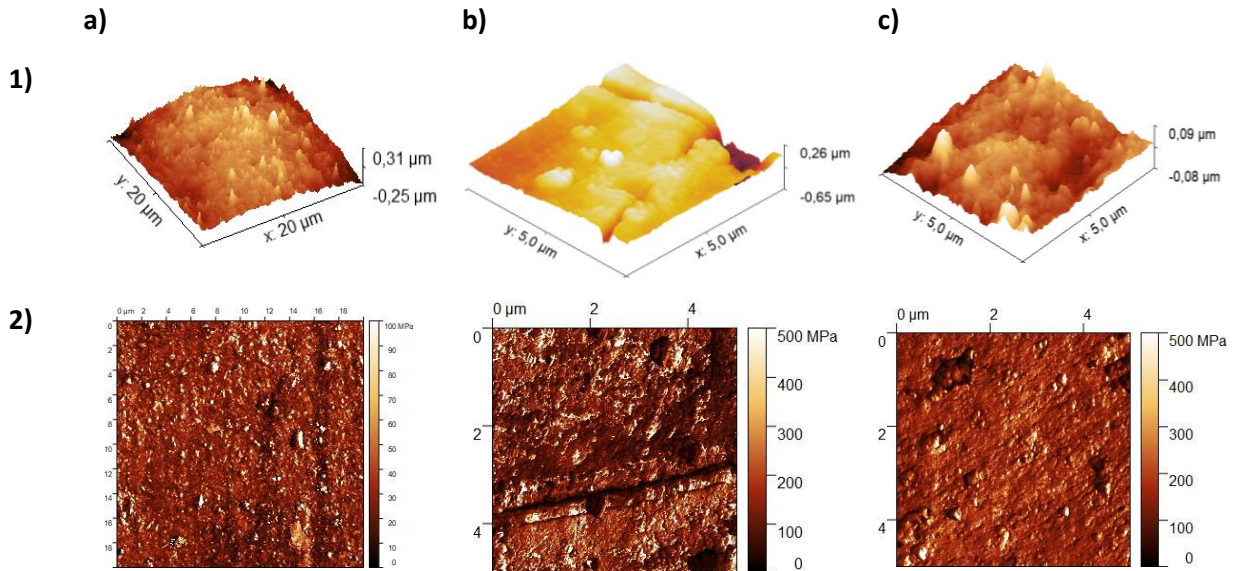


Figure 7. (1): modulus and (2): topography of NBR/PVC-1 blends (a): nonaged (20 μm x 20 μm), (b): photooxidized 100h (5 μm x 5 μm) and (c): thermooxidized 100 h (5 μm x 5 μm).

The modulus is calculated using the DMT model and is an analogue of the reduced Young's modulus. Different zones were analysed, firstly at the surface of the NBR/PVC-1 blend in order to estimate the evolution of the modulus during ageing. Figure 7 shows the results obtained for the pristine NBR/PVC-1 blend (Figure 7a), and that of the photooxidized and thermooxidized blends are respectively shown in Figure 7b and Figure 7c. In Figure 7.1 the images of the topography are shown; the appearance of cracks can be noticed on the surface of the irradiated sample, which is not the case in thermal ageing since the sample has the same surface appearance as before ageing (Figure 7c). It has already been observed for the NBR/PVC-0 blend (Figure 16, chapter 4), so it can be deduced that neither the change in the vulcanisation system nor the addition of a thermal stabilizer have an influence on the appearance of these cracks. In addition, as observed for the NBR/PVC-0 blend, after thermal or photochemical ageing, there is an increase in modulus (Figure 7.2) at the surface. Before ageing, the modulus is 34 ± 5 MPa, rising 200 ± 5 MPa after 100h of irradiation and 157 ± 5 MPa after 100h in an oven at 120°C. This increase is related to the changes in chemical structure, directly linked to the changes in the polymer network, as it was already highlighted.

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

We supplemented these results by producing a modulus profile in the cross-section of the blend. A cryogenic section was prepared with a microtome and we analysed the surfaced cross-section. The modulus values were measured from the surface (0 μm) to the bulk of the sample and the data for the photo- and thermooxidized NBR/PVC-1 blends were compared.

2.1.6. Modulus profiling

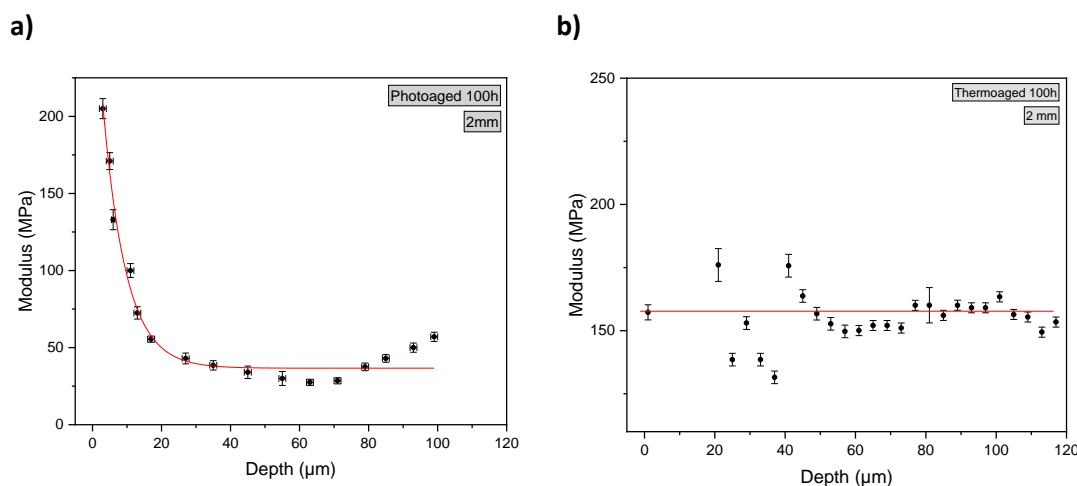


Figure 8. Modulus as a function of core-to-surface distance for an NBR/PVC-1 blend (a): 100h photooxidized and (b): 100h thermooxidized

Figure 8 shows the results obtained when plotting the evolution of the modulus between the surface and the bulk of a NBR/PVC-1 blend both aged 100 h, either photochemically (Figure 8a) or thermally (Figure 8b). Figure 8a shows that the modulus reaches 205 ± 15 MPa at the surface for the photooxidized sample, and then falls sharply over the first 25 μm , with a minimum of 30 ± 5 MPa. After this drastic drop, a plateau appears with an average value of 38 ± 10 MPa, which corresponds to the modulus value of the NBR/PVC-1 blend before ageing (35 ± 5 MPa). It can be deduced that the bulk of the blend has not undergone any change in modulus that can be quantified beyond the degraded layer. These results are consistent with those presented by G. Mertz *et al.* [130] who demonstrated on a uncured SBR (diene elastomer) matrix that was irradiated ($\lambda > 295$ nm and 35°C) that the oxidized layer was limited to of the first 20 μm with an increase in modulus on this first layer of the sample.

It is important to note that the modulus profile (Figure 8a) is even more pronounced than the oxidation profile obtained by infrared microscopy (Figure 6a), monitoring of the absorbance of the IR bands at 1715 cm^{-1} and 966 cm^{-1} . This had already been observed by M. Celina *et al.* [62] when studying the thermal ageing of a nitrile rubber. In fact, the increase in modulus results from the contribution of several factors; both chemical modifications such as the oxidation of NBR in the blend with the

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

appearance of carbonyl species (shown by the development of the band at 1715 cm^{-1}) and particularly changes within the network characterized by the consumption of double bonds. The combination of these different phenomena that occur simultaneously can logically lead to the appearance of a difference between the profiles obtained either from mechanical or infrared analyses.

In addition, it is also important to note that the sensitivity of the measurements is not the same. The data obtained by infrared spectroscopy is the average result of a $10\text{ }\mu\text{m}$ measurement window. Modulus data, on the other hand, is given pixel by pixel, which has enabled to average by pixel line to obtain modulus variations every micron from 0 to $5\text{ }\mu\text{m}$ and then every $5\text{ }\mu\text{m}$ from 5 to 100 or $120\text{ }\mu\text{m}$. The spatial resolution is then different depending on the analytical tool (micro-IR or AFM).

After thermooxidative ageing (Figure 8b), modulus values averaging around $165 \pm 10\text{ MPa}$ are obtained, *i.e.* the surface value are subject to measurement uncertainties. The modulus varies to a greater or lesser extent throughout the material, which suggests that there is also heterogeneous degradation, but the presence of a marked profile as in the case of irradiation of the blend is not observed.

These analyses highlighted significant differences between the photo- and thermooxidized NBR/PVC blends, which could explain the behaviour observed on a macroscopic scale. The cracks only seem to appear when the samples are subjected to irradiation leading to an internal strain that reveals them. We can reasonably assume that this is a consequence of the degradation profile (both oxidation and crosslinking profiles) within the material upon irradiation; it creates such a difference in properties between the surface, which is highly oxidized, crosslinked leading to a high modulus, and the bulk of the material, which is not degraded, that the polymer cracks to relax, whereas thermal ageing did not show any cracks under the conditions studied for these systems. The modification of the vulcanization system and the addition of a thermal stabilizer (to protect PVC during processing) had no impact on the photochemical ageing: the same degradation mechanisms and ageing consequences were observed for NBR/PVC-0 and NBR/PVC- 1. However, differences in kinetics and stoichiometry were noted during thermal ageing. The thermal degradation of the NBR/PVC blend is limited by the addition of a thermal stabilizer for processing, such as stearate salts, which appears to protect from the blend degradation over time.

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

2.2. Fillers and additives: Photooxidation in the presence of fillers and additives

To evaluate the potential benefits of carbon black in NBR/PVC blend, we prepared a model formulation with a low carbon black content (NBR/PVC CB7.5) with 7.5 phr of CB in order to allow us to characterize it using the same analytical techniques as previously used for unfilled blends. This study was completed with industrial formulations with carbon black contents ranging from 7.5 to 30 phr to understand the influence of both the carbon black content and the presence of other additives used in industrial formulations. The aim was to check if it was possible to transpose our previous observations to more complex formulations.

From the visual observations (Figure 9) we can assume that carbon black would protect the material from cracks and delay their appearance when NBR/PVC blend is subjected to irradiation. By increasing the amount of carbon black in the formulation of the blends, we can see that cracks appeared later under the same photoageing conditions.

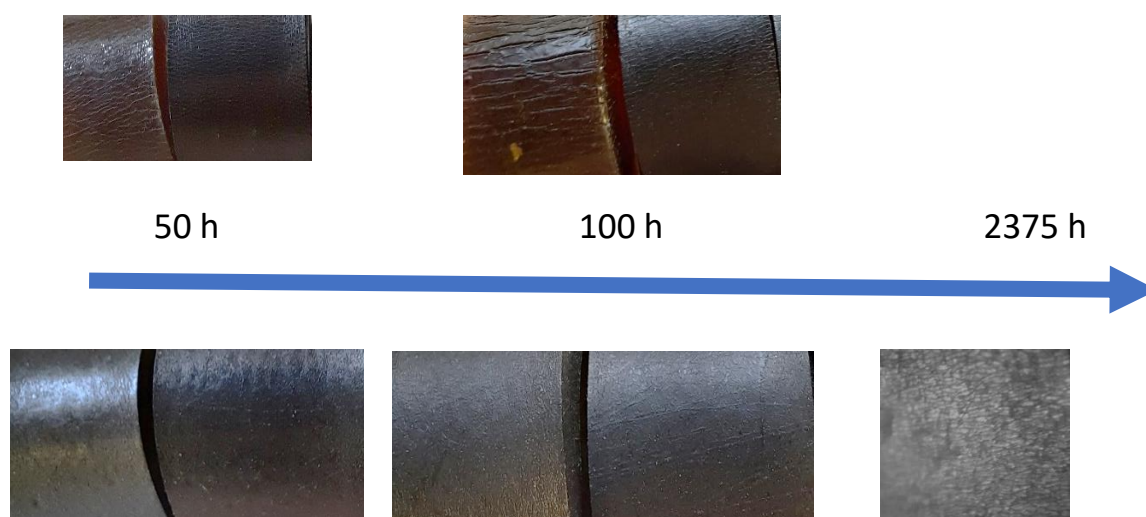


Figure 9. Photographs of blends showing cracks at different ageing times. Top, left to right: NBR/PVC-0 and INBR/PVC CB7.5; Bottom, left to right: INBR/PVC CB15 and INBR/PVC CB30 and INBR/PVC CB15 at 2375h (x10).

2.2.1. Infrared spectroscopy analysis

The samples were analysed using transmission infrared spectroscopy to monitor changes in chemical structure during ageing. Structural changes appear to be the same for filled or unfilled blends; carbon black does not influence the degradation mechanism and the oxidation products were the same as previously identified.

The band at 1715 cm^{-1} was monitored and kinetic curves were plotted in Figure 10a. We note that they all have similar shape, with a rapid increase in absorbance in the first 25 h of irradiation followed by a change in inflection. From 25 to 100 h, the formation of oxidation products is slower before reaching a plateau after about 50h of irradiation or even after 25h in the case of NBR/PVC-1. We have previously

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

observed in the study of NBR/PVC-1 that this curve shape is indicative of a significant oxidation profile within the material: when a highly degraded layer is formed at the surface, it also partially protects the bulk of the polymer film, which slows down the degradation. The samples containing carbon black also show a significantly lower slope at the start of irradiation, reflecting that the formation of carbonyl species is slowed down. However, after 100 h of irradiation, it was found that the INBR/PVC CB 7.5 formulation has also a very high degree of oxidation, unlike NBR/PVC CB7.5. This comparative study allows us to conclude that while carbon black helps to initially limit degradation, the other component of the formulation necessarily contains pro-degrading species that also play a role, such as the plasticizer in particular. Studies have already shown that plasticizers can accelerate PVC degradation [169,170]; these hypotheses put forward their ability to form radical species when they are exposed to long wavelengths (> 300 nm), which are then able to transfer to the polymer chains, or their ability to increase the oxygen permeability of the system. It can be concluded that in the industrials NBR/PVC blends, there will be competition between pro-degradant species and carbon black which acts as a UV-filter, protecting the blend from photooxidation. We assume that carbon black effectiveness is mainly related to its UV absorption ability and results in protecting the material from photochemically induced degradation. An antioxidant property is also considered, as different studies show that carbon black decomposes peroxides and free radical via catalytic reaction. This property is linked to its surface chemistry and the presence of functional groups containing oxygen [105,159].

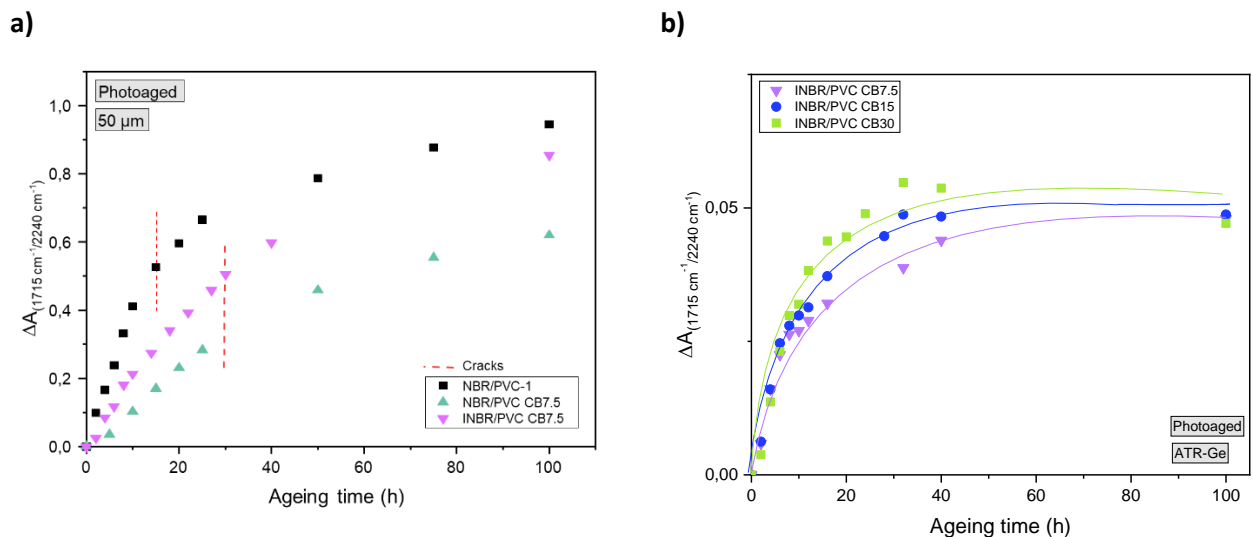


Figure 10. Photooxidation kinetics from (a):IR spectra in transmission and (b)IR spectra in ATR-FTIR (Ge)

The oxidation kinetics of formulated NBR/PVC blends with 7.5 to 30 phr of carbon black was studied, and the variation in absorbance of the IR band at 1715 cm⁻¹ during irradiation was monitored, as shown in Figure 10b. We had to follow the evolution of IR band by ATR-FTIR (Ge) because the presence of high content of carbon black made it impossible to follow it by transmission. The kinetic

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

curves of the IR band at 1715 cm^{-1} for the unfilled NBR/PVC-1 film and those with 7.5 to 30 phr of carbon black are similar; there is a rapid increase in the first few hours of irradiation and then, after 25 h, the absorbance values reach a steady state. The difference in absorbance value when the plateau is reached might be due to different contact between the germanium crystal and the films after irradiation or it can reveal the oxidation level in the first microns. The same oxidation level can be reached for all the films whatever the carbon black content because the extreme surface is not protected by the inner filter effect of carbon black. In transmission mode (Figure 10a), the oxidation of NBR/PVC CB7.5 is lower than that of NBR/PVC-1 as in this case, the whole thickness of the film is analysed and the oxidation profile is concerned by few microns or a few tens of microns.

2.2.2. Densification of the 3D network

Photooxidation of the unfilled model blend (NBR/PVC- 1) revealed crosslinking reactions. To check that, during ageing of NBR/PVC blend with carbon black, the network became also denser, the glass transition using DMTA (Figure 11a-b) and the swelling ratio (Figure 11b-d) were measuring. Initially, thanks to Figure 11a it is remarkable that the addition of carbon black, even at a low content (7.5 phr), leads to a decrease in the $\tan \delta$ peak maximum. In view of the low amount of carbon black, this reduction in the height of the $\tan \delta$ peak is not linked to a dilution effect but means that the mobility of the elastomer chains is changed, in particular by strong interactions between the matrix and the carbon black. After ageing, as for the unfilled NBR/PVC-1 sample, the temperature and the width at half-height of the $\tan \delta$ peak increase. Conversely, the $\tan \delta$ maximum decreases. These changes clearly reflect a change in the macromolecular architecture of the system and, more specifically, a loss of chain mobility after irradiation, revealing network densification.

Figure 11b shows the influence of the other components of the formulation on the transitions of the blends. Before irradiation, for the INBR/PVC CB7.5, it is noticed that the $\tan \delta$ peak maximum is broader and shifted towards lower temperatures compared to NBR/PVC CB7.5, reflecting greater chain mobility due to the presence of a plasticizer in the formulation INBR/PVC CB7.5. Then, the photooxidation of this sample leads to a decrease of the $\tan \delta$ peak, an increase of the width at half-height and a shift of the peak towards higher temperatures. This data shows an increase of the rigidity and a loss of the molecular mobility with the ageing time. Indeed, a network crosslinking phenomenon is observed, which seems to be even more marked for the industrial blend (INBR/PVC CB7.5) than for the blend with only carbon black (NBR/PVC CB7.5). The decrease of maximum $\tan \delta$ is estimated at 50% for INBR/PVC CB7.5 compared with 25% for NBR/PVC CB7.5. This is still far different from the NBR/PVC-1 blend, for which we recorded a loss of 80%.

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

Data were also measured for the other industrial blends and showed a decrease of 50 and 20% of $\tan \delta$ peak maximum for INBR/PVC CB15 and INBR/PVC CB30 respectively. The maximum value remains unchanged between these blends but for INBR/PVC CB30, the $\tan \delta$ peak temperature value is lower than that of the other blends, suggesting that the 30 phr carbon black industrial blend has a reduced mobility in the initial state but also evolves less during irradiation, which can be directly correlated with carbon black stabilizing effect.

The fact that there is no noticeable influence of the carbon black amount when the formulation is complex seems to indicate a balance between the reinforcing effect provided by the carbon black and the rest of the formulation (plasticizer, resin, etc.), which enables mobility to be maintained in the system. If we look carefully at all the changes of $\tan \delta$ peak, we can clearly see that we have a shift of the peak at higher temperature and/or an increase of the width of the $\tan \delta$ peak. This is characteristic of an increase of the polydispersity and of the molecular weight of the different samples corresponding to a crosslinking reaction.

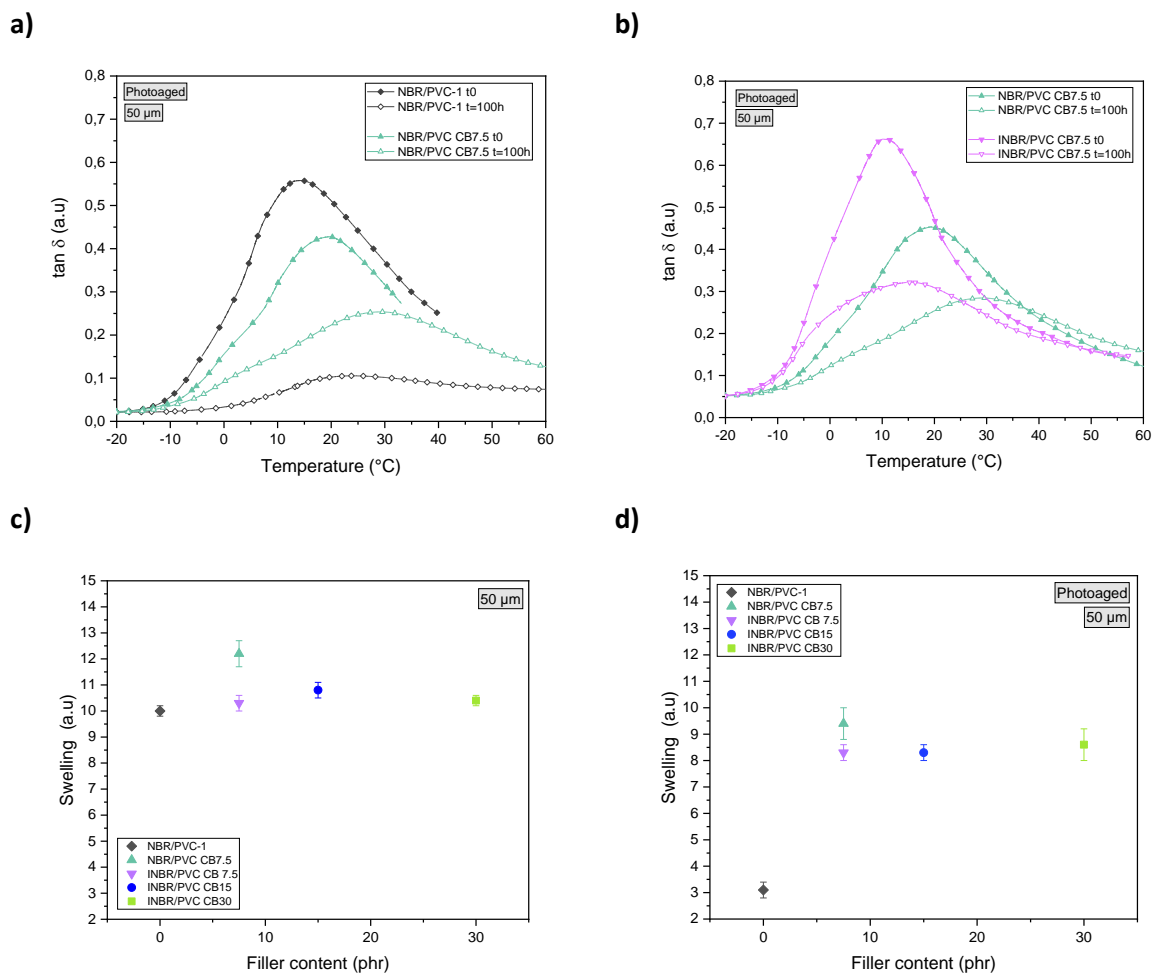


Figure 11. (a): evolution of $\tan \delta$ before irradiation for NBR/PVC-1 and NBR/PVC CB7.5 (b): evolution of $\tan \delta$ after irradiation for NBR/PVC CB7.5 and INBR/PVC CB7.5; (c): Swelling ratio before irradiation; (d): Swelling ratio after irradiation (100 h)

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

These changes in the polymer network can also be revealed by measuring the swelling ratio. Swelling ratio measurements on the model material (NBR/PVC-1) were then carried out as well as on the industrial blends which are represented in Figure 11c. Comparing NBR/PVC-1 and NBR/PVC CB7.5, a similar swelling ratio was found; this would be consistent with most of the observations made regarding the addition of carbon black to a vulcanized system. Before ageing, the swelling ratio of the formulations are relatively closed, which means that the filler does not strongly influence the initial crosslink density of the material. The swelling ratio of the INBR/PVC blend containing from 7.5 to 30 phr of CB were also recorded after ageing and plotted in Figure 11d. After 100 h of irradiation, the blends have a lower swelling ratio than in the initial state. Since the swelling ratio is directly proportional to the critical mass (M_c) between two crosslink points [121], a decrease in the swelling ratio means a decrease in the critical mass and necessarily a densification of the crosslinking network. This effect is even more significant for the unfilled blend, as carbon black limits the crosslinking phenomenon that occurs during photooxidation.

This is consistent with the DMTA results and with our hypothesis that the crosslinking reactions are more important than the chain scissions. Between the different industrial blends (INBR/PVC CB7.5, INBR/PVC CB15 and INBR/PVC CB30), the swelling ratios are also similar after ageing, which suggests that adding more carbon black does not surprisingly provide more protection (filter effect and anti-oxidant activity).

2.2.3. Mechanical properties

It is known that carbon black acts as a reinforcing filler and improves mechanical properties. We characterized these properties in the initial state, as changes in mechanical properties are responsible for the appearance of cracks on the surface of materials. We would like to see whether carbon black and a more complex formulation influence the appearance of these cracks or not.

Table 2. Mechanical properties of NBR/PVC blends as a function of carbon black content before and after 100h of irradiation

	Ageing time (h)	NBR/PVC-1	NBR/PVC CB7.5	INBR/PVC CB7.5	INBR/PVC CB15	INBR/PVC CB30
Elongation at break (%)	0	340 ± 15	380 ± 10	510 ± 10	535 ± 5	550 ± 15
	100	220 ± 10	285 ± 35	470 ± 25	500 ± 5	420 ± 25
Tensile Strength (MPa)	0	10 ± 0.5	16 ± 1	19 ± 1	20 ± 1	20 ± 1
	100	7 ± 1	13 ± 5	16 ± 1	18 ± 1	15 ± 1

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

The mechanical properties of the blends are presented as a function of the filler content in the blend in Table 2. Firstly, comparison of the NBR/PVC-1 and NBR/PVC CB7.5 blends shows the influence of the addition of carbon black in a model formulation: slight increase in elongation at break is observed when a low amount of carbon black (7.5 phr) is added, as well as an increase in tensile strength and hardness. This reflects the reinforcing effect that this filler can have in the blend. Between NBR/PVC CB7.5 and INBR/PVC CB7.5, there is a significant improvement in elongation at break, due to the presence of a plasticizer in the blend. This improves the processability of the blend and the dispersion of the fillers, which has a positive impact on the mechanical properties. Moreover, by comparing the INBR/PVC CB7.5 to INBR/PVC CB30 we can see that increasing carbon black content doesn't have a strong impact on the elongation at break and the tensile strength.

After ageing, for formulations ranging from 0 to 30 phr of carbon black, elongation and stress at break decrease, reflecting the more brittle nature of aged materials. If we notice a modification of the mechanical properties, the NBR/PVC-1 blend, without carbon black, shows the greatest changes after ageing but there is no clear trend emerging from mechanical properties values.

Usually, the appearance of cracks at the surface is linked to a modification of the mechanical properties at the surface and thus to an increase in hardness [51]. Then, the question was: is there a limit value of hardness leading to the appearance of surface cracks?

The data obtained by measuring hardness are shown in Figure 12 and revealed that adding carbon black increases hardness, even at low amount. Surprisingly, there is no trend in hardness as a function of carbon black content. This raises the question about the sensitivity of these Shore A hardness measurements. When the Shore A hardness reaches 72 ± 2 , the unfilled (NBR/PVC-1) and lightly filled (NBR/PVC CB7.5 and INBR/PVC CB7.5) samples crack after 15 and 30 h of irradiation respectively. However, in the case of the blend with 15 phr of carbon black, its hardness limit value is also quickly reached after 100 h, so it should show cracks, which is not the case. Only after 2375 h of irradiation, we can observe cracks.

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

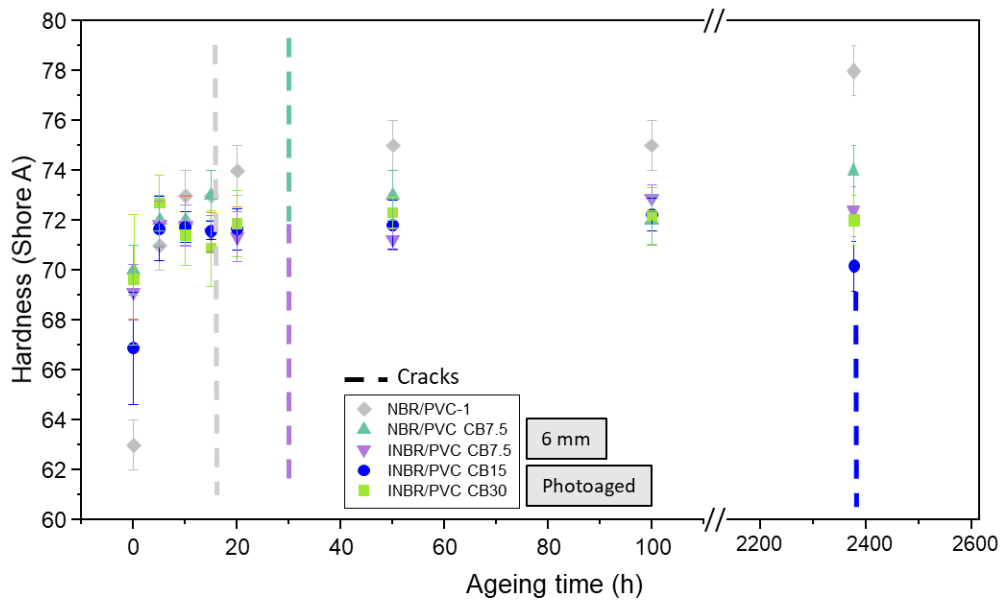


Figure 12. Changes in hardness during photooxidation for NBR/PVC blends filled with carbon black

We assumed that, in addition to reach a threshold hardness value, the degraded layer of the material has to be sufficiently thick to produce marked cracks on the surface. To confirm our hypothesis, an oxidation profile of these materials was carried out in order to assess the distribution of the oxidation products within the materials and the influence of carbon black on this profile.

2.2.4. Depth oxidation profile

Oxidation profiles were analysed for 2 mm thick specimens by micro-FTIR in transmission mode. The cross-sections were cut using a microtome after immersing the samples in liquid nitrogen. The beam moved along an axis from the surface (0 μm) towards the core, and the variations of absorbance at 1715 cm^{-1} was plotted for samples photooxidized for 100 h in Figure 13a. As we have already seen that the amount of carbon black had an influence on the oxidation of the blend, we wanted to see if it has an impact on the oxidation profile formed during the photooxidation of NBR/PVC blends.

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

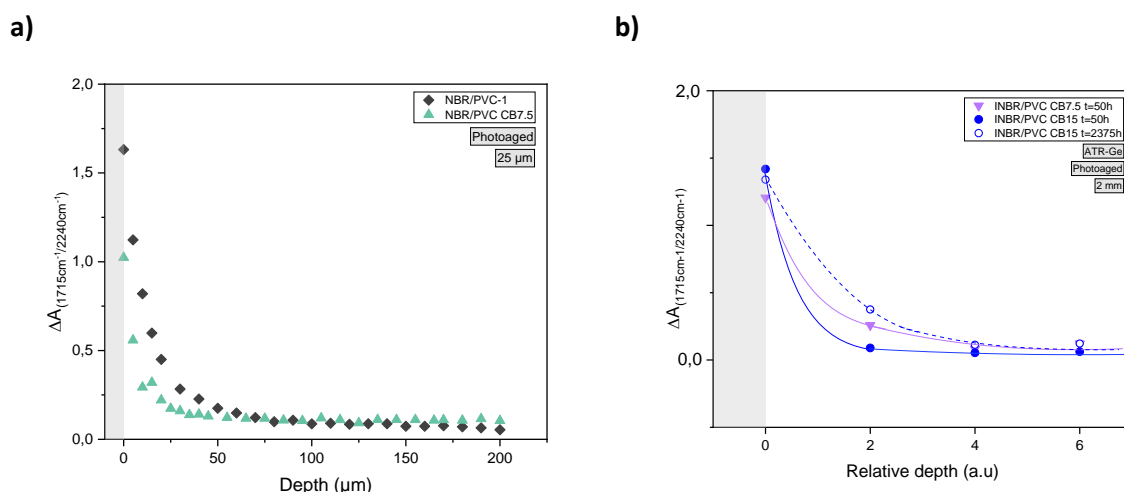


Figure 13. Oxidation profiles of (a): NBR/PVC-1 and NBR/PVC CB7.5 after 100h of irradiation in transmission mode; (b): and in ATR-FTIR (Ge) for INBR/PVC CB7.5, INBR/PVC CB15 after 50h of irradiation and INBR/PVC CB15 after 2375h of irradiation

The results presented in figure 13a show that the absorbance at 1715 cm^{-1} is much higher at the surface for the sample without carbon black (NBR/PVC-1) than for the filled sample (NBR/PVC CB7.5). So after the same irradiation time, the concentration of carbonyl products at the surface of the carbon black filled blend is lower than that of the NBR/PVC-0 blend.

As previously seen (chapter 4), an oxidation profile for NBR/PVC-1 is created over the first $80\ \mu\text{m}$, while the oxidized layer represents only $30\ \mu\text{m}$ for the NBR/PVC CB7.5 blend. The addition of carbon black filler results in reducing the thickness of the oxidized layer. It therefore appears that carbon black acts both as a UV absorber, limiting light penetration, and as an antioxidant.

For the others formulations, the oxidation profiles were measured by ATR-FTIR because the high contents of carbon black did not allow analysis in transmission mode. The curves plotted in Figure 13b show the evolution of absorbance at 1715 cm^{-1} as a function of the distance from the surface of the material. First of all, it is important to note that for all the formulations and all the ageing time, the absorbances are the same. These results confirm previous findings obtained by ATR-FTIR (Figure 10). Then if we look carefully at the shapes of the oxidation profiles, the distribution of oxidation products versus depth, we can see that for the formulation INBR/PVC CB7.5 we noticed that the degradation depth is important, which is not the case for INBR/PVC CB15 at 50h. We have previously shown that cracks are present at 50h for INBR/PVC CB7.5 but not visible for INBR/PVC CB30 at 50h (Figure 13). But after this irradiation time of 50h, these two samples reach the same threshold hardness value (Figure 12). By comparing the oxidation profile of INBR/PVC CB30 after 50h and 2375h of irradiation (when cracks appear), we observe the oxidized layer is more important. This confirms our hypothesis that the degraded layer must be sufficiently thick for a cracks network to appear. This behaviour has been

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

previously seen and described by several authors such as X. Colin *et al.* [56, 171] on polymers and composites. They monitored spontaneous thin cracks occurrence in relation with the oxidized layer and the propagation of the oxidation through these formed cracks that can propagate the oxidation more deeply in the polymer leading to the formation of a more and more important oxidized layer.

Conclusion

The study of the NBR/PVC-1 blend demonstrated that the addition of a thermal stabilizer to the blend formulation, for PVC protection during processing, had no influence on its degradation; the NBR/PVC blend follows the same oxidation kinetics, and a crosslinking reaction takes place, leading to an increase in the material's hardness. This increase is limited to the top layer of the blend, resulting in a large difference in properties between the surface and the core of the blend. This difference is at the origin of the appearance of microcracks, which are considered as a loss of functional property from an industrial point of view. The study of photo- and thermooxidized samples made it clear that cracks occurrence is directly linked to photooxidation; the UV-light adsorption of material being a key parameter.

The addition of carbon black is a solution to reduce material degradation, and the impact of adding carbon black to NBR/PVC blend was studied. It was observed that carbon black can act as an antioxidant, slowing down the oxidation of the blend but it mainly acts as an UV absorber, "reducing" the oxidation profile. These two effects, together with a probable dilution effect, will delay the appearance of surface cracks. The study of blends filled with carbon black also highlighted that the appearance of cracking required a sufficiently oxidized layer and surface hardness value.

The comparative study of model blends with industrial blends shows that we can apply our analytical tools and methods to formulated materials, but limits of the characterization techniques classically used (FTIR, ...) remained due to the complexity of the formulation and the inhomogeneity of these systems.

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

Conclusion générale

L'objectif de ce chapitre était d'étudier un mélange NBR/PVC réticulé de formulation simple mais qui contenait un système de vulcanisation représentatif d'un système industriel ainsi que des stabilisants thermiques pour protéger le mélange (notamment le PVC) lors de la mise en œuvre. Nous sommes parvenus à la conclusion que le mélange NBR/PVC-1 était plus réticulé que le mélange NBR/PVC-0. Les résultats ont montré que le gonflement du mélange NBR/PVC-1 était moins important à l'état initial que le premier mélange modèle NBR/PVC-0, toutefois cela n'a pas d'impact que ce soit sur le mécanisme de dégradation ou la cinétique d'oxydation. Le mélange de stéarates ajouté afin de protéger thermiquement le mélange lors du process a été choisi parce que nous avons montré qu'il était efficace pour avoir une matrice moins dégradée initialement. Cependant, après vulcanisation, nous n'avons pas constaté de différence entre le vieillissement photochimique du mélange avec ou sans stabilisant thermique de process. En revanche, lors de la thermooxydation, le mélange stabilisé présente une meilleure résistance à l'oxydation que le mélange NBR/PVC sans stabilisant.

Les analyses réalisées sur les découpes transversales d'échantillon épais nous ont permis de caractériser le profil de dégradation au sein du mélange. Grâce à la micro-FTIR, nous avons pu constater une accumulation des produits d'oxydation en surface de l'échantillon. La concentration en produits d'oxydation décroît de la surface vers le cœur du matériau et nous avons estimé que la couche oxydée représentait les 80 premiers microns. Nous avons complété ces données avec des mesures de modules en surface de l'échantillon irradié et dans l'épaisseur et nous avons constaté que le module était supérieur en surface après vieillissement thermo- et photooxydatif, en cohérence avec le fait que le mécanisme de dégradation qui prédomine est un mécanisme de réticulation. Le module à cœur du matériau photo-oxydé est plus faible qu'en surface, il a été constaté qu'il était de même ordre que celui de l'échantillon avant exposition aux rayonnements UV. L'échantillon thermooxydé a, quant à lui, un module constant entre sa surface et son cœur. De plus, les images de topographie réalisées par AFM montrent clairement la présence de fissures en surface du mélange photooxydé. Ces résultats confirment notre hypothèse selon laquelle l'apparition de fissures est un processus lié à la dégradation induite par le rayonnement UV. En effet, la photooxydation entraîne un profil d'oxydation, la dégradation est fortement hétérogène et mène à la formation en surface d'une couche fortement oxydée et réticulée qui va fissurer sous contraintes puisque le cœur du matériau conserve ses propriétés initiales.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à des matériaux de formulations industrielles. Pour cela, nous avons étudié un mélange modèle chargé noir de carbone puis une formulation industrielle (avec des additifs) avec un même taux de noir de carbone à laquelle les comparer. Enfin, nous avons fait

CHAPITRE 5. Etude de formulations complexes

varier le taux de noir de carbone. Cette étude nous a permis de montrer que le noir de carbone semblait jouer un rôle stabilisant vis-à-vis de la photooxydation, de par ses propriétés d'absorbeur UV et anti-oxydantes. Cependant, dès que la formulation est plus complexe, il devient plus difficile d'interpréter les résultats ; il y a à la fois des espèces qui visent à ralentir la dégradation du mélange et des espèces pro-dégradantes qui entrent en jeu. Il conviendrait de mener de plus amples études sur chacun des constituants afin de mieux comprendre le rôle de chacun au sein des mélanges.

CHAPITRE 6 :
INFLUENCE DU
GRAPHÈNE SUR LA
PHOTOSTABILITÉ DE
MÉLANGE NBR/PVC

Introduction générale

La nécessité de renforcer les propriétés mécaniques des polymères pour répondre aux exigences industrielles a conduit à utiliser massivement du noir de carbone comme charge. En effet, de par ses propriétés intrinsèques, celui-ci se révèle être un additif de choix pour améliorer les propriétés des matériaux tout en limitant les coûts de production. Outre ses avantages en termes de renforcement mécaniques, il a été démontré qu'il pouvait jouer un rôle crucial vis-à-vis de la stabilité des polymères sur le long terme. De par ses propriétés d'absorption dans l'UV, le noir de carbone va protéger le polymère lors de l'étape d'amorçage de la photooxydation. De plus, sa nature chimique et notamment sa chimie de surface, lui permet de capturer les radicaux libres qui se forment lors de la dégradation, inhibant ainsi la réaction en chaîne de la photooxydation.

Plusieurs études ont également mis en lumière l'influence du type de noir de carbone, de sa surface spécifique et surtout de sa dispersion au sein du matériau sur sa capacité à le protéger des rayonnements UV. Il est donc nécessaire de maîtriser ces paramètres afin de maximiser son efficacité.

Depuis un certain nombre d'années, les charges carbonées : nanotubes de carbones, graphène, graphène oxydé, ... font l'objet de recherches en tant que charges de renfort et en tant que stabilisants. Pour cela, les propriétés mécaniques des composites avec ces nouvelles charges sont généralement comparées avec celles du même matériau chargé noir de carbone. Des tests de vieillissement ont parfois été réalisés pour tester la durabilité de ces nouveaux types de composites. L'objectif pour le monde industriel est de réduire la quantité de charges à introduire tout en conservant, voire améliorant, un même niveau de renfort mais sans réduire la durée de vie du produit fini.

En ce sens, le graphène est un additif prometteur puisqu'il serait capable d'atteindre des niveaux de performance élevée grâce à sa structure chimique, tout en protégeant les matériaux composites de l'oxydation selon divers mécanismes décrits dans la littérature : fonction d'absorbant UV, anti-oxydant, quencher ou encore pour des propriétés barrières.

Dans cette dernière partie nous avons souhaité tester le graphène en le substituant au noir de carbone dans un mélange NBR/PVC. Nous avons préparé les mélanges suivant le même processus industriel utilisé pour les NBR/PVC /noir de carbone afin de savoir s'il était possible, sans modification de mise en œuvre et à taux comparables, d'atteindre le même niveau de propriétés et de stabilisation. Les mélanges ont été soumis aux mêmes conditions de vieillissement ($\lambda > 300$ nm, $T=60^\circ\text{C}$, O_2) et caractérisés avec les mêmes techniques que précédemment. Les modifications de structures

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

chimiques ont été suivies par spectroscopie infrarouge, les mesures de taux de gonflement et de DMTA vont permettre d'analyser les changements concernant les réseaux tridimensionnels et des mesures de dureté Shore A nous donneront une idée de la dureté en surface des échantillons.

Notre objectif est d'étudier si le graphène peut permettre de répondre aux mêmes exigences que le noir de carbone, notamment en termes de stabilisation et de protection des mélanges NBR/PVC vis-à-vis de la photooxydation, l'objectif final serait de pouvoir substituer le noir de carbone par le graphène tout en conservant le même process industriel.

Cette partie de notre travail se présente sous la forme d'un article qui sera soumis à publication dans une revue à comité de lecture. La partie expérimentale ayant déjà été décrite en français dans le chapitre 2 de ce manuscrit, celle-ci sera en italique dans l'article de manière à faciliter la lecture.

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

Introduction

Rubber compounds are widely used in industry for their excellent elastic properties and resistance to deformation. NBR/PVC blends are among those described as miscible in literature [30,140,141] and have a significant number of commercial applications. PVC is expected to improve the ozone and thermal ageing resistance of NBR while NBR can act as a natural plasticizer for PVC. This makes the blend particularly suitable for use in the automotive sector to make pipes, cables or gaskets.

In order to optimize the performance of these materials, additives such as fillers are often incorporated to modify certain key characteristics. The addition of fillers to rubber compounds can have a significant impact on the final properties of polymers, including mechanical strength, thermal stability, oxidation resistance and durability.

Among the wide variety of fillers that can be used, carbon black is one of the most used in elastomer formulations. Its use is appreciated for its ability to improve the mechanical strength, electrical conductivity and abrasion resistance of polymers while limiting production costs [42,13,14,37,38,155]. In addition, various studies have examined its role in the photooxidation of several types of polymer. While it seems obvious that it will absorb UV radiation and therefore act as an inner filter within the material, it is not clearly defined whether it has an anti-oxidant [105,106,159,160,172] or pro-degradant character [109,162]. J.T. Gruver *et al.* [105] studied the influence of several types of carbon black on the thermal degradation of a cis-polybutadiene and concluded that carbon black with oxygenated functional groups on the surface had a higher antioxidant activity than the others. R. Arnaud and his co-workers [162] showed that at low amount, carbon black in PE could locally lead to an increase in temperature by dissipation of photon energy into thermal energy. This accelerates the rate of oxidation of the material by thermal oxidation or photothermal oxidation. At higher loading, the thermal conduction properties of carbon black limit this effect. In addition, a study by A.R. Horrocks *et al.* [172] showed that factors such as particle size, dispersion, polymer structure and the type of carbon black played a role in the anti- or pro-degradation balance effect. Carbon blacks with the smallest particle sizes were the most effective.

On the other hand, graphene, a two-dimensional material composed of atomically thin sheets of carbon, has emerged as a promising additive for composite materials. Graphene has remarkable properties, such as high mechanical strength, high thermal conductivity and large specific surface area, making it an ideal candidate for improving the properties of rubber compounds [113,57,173, 174,175]. Like carbon black, it can act as a UV absorber but not only; its mode of action is described as resulting from a combination of mechanisms due to its structure and geometry. In addition to its UV-filtering

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

effect, graphene acts on the propagation stage of the degradation reaction by inhibiting free radicals [22–26]. D. Frasca *et al.* [46,110] studied the influence of graphene in elastomers blend on mechanical properties and weathering resistance. They observed that blends with graphene better conserve their mechanical properties than neat polymers. It was demonstrated that graphene possessed UV absorbing properties thanks to UV-visible measurements. By comparing the results with graphene to those with carbon black, it was concluded that graphene had a better capacity to absorb UV radiations than carbon black. In addition, studying the radical oxidation of cumene, D. Frasca and collaborators showed that the induction time before reaction with oxygen was higher when graphene was added. This reflect its ability to inhibit free radicals. When studying PP/graphene composites, M.C. Mistretta *et al.* [111] found that addition of graphene delays the oxidation of polypropylene in PP/Graphene composites; the formation of oxidation products rate was slower, confirming the stabilizing role of graphene. Y. Qiu *et al.* [112] came to the same conclusion; they showed the ability of graphene-based materials to protect organic molecules in solution from hydroxyl oxidation. As the stabilizing effect is more important with few layers of graphene than graphene oxide, the scavenger properties were attributed to its pristine network rather than oxygen-containing functional groups.

Finally, another of its remarkable properties would be its role as a physical barrier: it would increase the tortuosity in the polymer matrix thanks to its 2D geometry and would limit the diffusion of gas within the material [113]. K. Kalaitzidou *et al.* [28] studied this property by introducing exfoliated graphite nanoplatelet (xGnP) in polypropylene; it was shown xGnP effectively reduced the permeability to small molecule like oxygen even at low loading. This was not observed with carbon black because of the irregular shape of agglomerate and porosity of aggregates. It clearly appears that the ability to reduce gas permeability is linked to the dispersion of graphene platelets in the polymer matrix. When graphene oxide (GO) is added to carboxylated nitrile rubber (XNBR) [178], strong interaction (H bonding) are observed between the carboxylic groups of XNBR and oxygen-containing functional group of GO, this leads to a strong enhancement of mechanical performance and to better gas barrier properties of the composite because of the uniformly dispersion of the filler.

The aim of this work was to understand the influence of graphene NBR/PVC blends, from functional properties to chemical structure, and the impact of adding graphene to NBR/PVC blends when they are subjected to photochemical ageing.

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

1. Experimental

1.1. Materials

A commercial nitrile butadiene rubber (NBR) with a 33% acrylonitrile content and a Mooney viscosity of 45 and poly(vinyl chloride) (PVC) with $K > 60$ were used. Curing agents were added: sulfur, zinc oxide (ZnO), stearic acid, CBS (N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide) and accelerator agent. Carbon black (N660, $S = 39-49 \text{ g/m}^2$) and graphene nanoplatelets ($S = 750 \text{ g/m}^2$) were also added. All products were provided by Trelleborg Industrie SAS, except graphene nanoplatelets provided by Merck.

Table 1. Composition of the NBR/PVC blends with CB and Graphene in phr (per hundred rubber)

	NBR/PVC-1	NBR/PVC CB7.5	NBR/PVC CB3.75	NBR/PVC G7.5	NBR/PVC G3.75
NBR (33%)	100	100	100	100	100
PVC	50	50	50	50	50
STEARATE SALT	4	4	4	4	4
SULFUR	2	2	2	2	2
ZNO	2	2	2	2	2
STEARIC ACID	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
CBS	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
ACCELERATOR AGENT	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
CARBON BLACK		7.5	3.75		
GRAPHENE				7.5	3.75

1.2. Sample preparation

Blends were prepared at Trelleborg Industrie SAS in a Banbury mixer type. First, NBR and PVC were mixed at 50 rpm for 10 min at 160 °C. Then, the final batch was passed on a two-roll mill at 60 °C for 12 min with curative agents. Rheometric characterization was performed to determine the optimized vulcanization time using a moving die rheometer (Monsanto MDR 2000E) at 155 °C for 1 h, and it appeared that 15 min was needed to cure the samples. Therefore, 2 mm cured samples were made by compression moulding, and thin films were made by pressing uncured blends at 155 °C for 15 min under 200 bar pressure to obtain cured blends.

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

1.3. Accelerated artificial ageing

Films were irradiated under accelerated artificial ageing conditions in a SEPAP 12/24 unit from Atlas (Ametek). It is equipped with polychromatic sources, which are four medium-pressure mercury lamps with borosilicate envelope filtering wavelengths below 295 nm. The irradiance was 90 W/m² in the range 295-420 nm, and the temperature at the surface of the sample was fixed at 60 °C (real temperature: 54 °C) due to a PE film as the probe. Irradiation was carried out in the presence of oxygen (under air).

1.4. Characterization techniques

1.4.1. FTIR spectroscopy

Infrared spectra were recorded in transmission mode using a Thermo Scientific Nicolet 6700 spectrometer with Omnic Software. Spectra were obtained with 32 scans and a 4 cm⁻¹ resolution. A minimum of three samples were analysed to obtain good reproducibility. To compare sample with different content of fillers, we used the IR band at 2240 cm⁻¹ as a reference band (attributed to nitrile groups of NBR) to normalize the absorbances.

1.4.2. MicroFTIR profile

The samples were immersed in liquid nitrogen and then placed in a Leica RM2165 microtome with a tungsten carbide blade inclined at 90°. The section of material was cut to a thickness of 2 mm and the sections obtained (approximately 20 µm) were analysed by micro-FTIR to obtain oxidation profiles. The microscope used was a Nicolet Continuum coupled to a Nicolet IS10 spectrometer (Thermo Scientific). A measurement was recorded every 5 µm with an aperture of 20 µm. The spectra collected consisted of 32 scans with a resolution of 4 cm⁻¹.

1.4.3. DMTA

To determine the dynamic mechanical properties of unaged and aged samples, a TA Instrument (Waters™) Q800 DMA was used. A liquid nitrogen tank was linked to reach low temperature (-50 °C). Tensile mode was used for thin films. Rectangular samples of 1 cm x 6.5 mm x 50 µm were prepared for measurements. The temperature range was from -30 °C to 60 °C, and the heating rate was 3 °C/min at a fixed frequency of 1 Hz. The applied strain was 0.1 %. A minimum of five samples were analysed to ensure good reproducibility.

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

1.4.4. Swelling measurements

Tetrahydrofuran (THF) was chosen as the solvent for swelling measurements because NBR and PVC are both soluble in THF. After curing, the blends swell, and the extent of the swelling depends on the crosslinking degree. A well-known mass of a sample was put into THF at room temperature for 24 h. The swollen sample was then removed, wiped with tissue paper to remove excess solvent from the surface and weighed (W_g). Then, it was placed in an oven under vacuum at 50 °C for 24 h. The dried sample was further weighed (W_{ins}). Then, it was placed in an oven under vacuum at 50 °C for 24 h. The dried sample was further weighed (W_{ins}). The curative system used was chosen to crosslink the NBR phase so the expression of swelling was adjusted to take into account the amount of PVC in the blend based on Flory-Rhener swelling theory and Kraus rubber-filler interaction theory [132,163]. The expression of the swelling is calculated as

$$\text{Swelling ratio } (Q) = 1 + \frac{\rho_{poly}}{\rho_{sol}} * \frac{W_g - W_{ins}}{W_{ins} (1 - \varepsilon)} \quad \text{Eq.1}$$

where ρ_{poly} is the polymer volumic mass, ρ_{sol} is the solvent volumic mass (THF) et ε is the fillers weight fraction in the blend. PVC is considered as a filler.

1.4.5. Shore A Hardness measurement

Shore A hardness measurements were made with a Hildebrand durometer (HD3000). According to the norm [ISO 48-4:2018], 6 mm thickness samples were used, and an average of 10 tests is given.

1.4.6. DisperGRADER

The disperGRADER is a device for analysing the surface of a sample giving a black and white image based on what is the filler (white) or the polymer matrix (black). It is a microscopic analysis based on reflection light. The images are processed to calculate several parameters, described as such:

- *X value: represents the measurement of the filler distribution as a function of a set of 10 normalized reference images. These images are noted from 1 to 10 and X represents the comparative results of the studied sample. The higher the X value, the better the dispersion.*
- *Y value: represents the measure of the agglomerate's dispersion as a function of their number and size. Agglomerates will create a reflection of the incident light on the surface, which allows them to be detected. When they are too small (< 23 μm) they are ignored. Y is therefore, linked to large agglomerates (Y = 10 when there is no agglomerate larger than 23 μm). When there are many agglomerates smaller than 23 μm then Y > X.*

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

- *White area (%)*: represents the percentage of white areas identified in the binarized image. This is used to quantify the particles which are visible in the image. The lower the percentage, the better the dispersion.
- *Average agglomerate size (μm)*: only agglomerates between 3 and 57 μm in size are classified by the device, those smaller than 3 μm are not detected, while those larger than 57 μm are grouped in the 57 μm category.

Analysis were realized on thick samples with a disperGRADER Alpha view (Alpha technology).

2. Results and discussion

2.1. Infrared and UV-Visible spectroscopy

Figure 1 shows superimposed spectra of NBR/PVC blend films with carbon black (CB7.5) and graphene (G7.5) before ageing and it appears that these two filled blends have similar IR bands. NBR characteristic IR bands are observed: at 2240 cm^{-1} (nitrile groups), 1668 and 1640 cm^{-1} (C=C stretching), 966 cm^{-1} , 920 cm^{-1} and 730 cm^{-1} (C=C bending). IR band of PVC can be seen at 1255 cm^{-1} (C-Cl bending) and 690 and 615 cm^{-1} (C-Cl stretching). No characteristic band of the fillers can be observed.

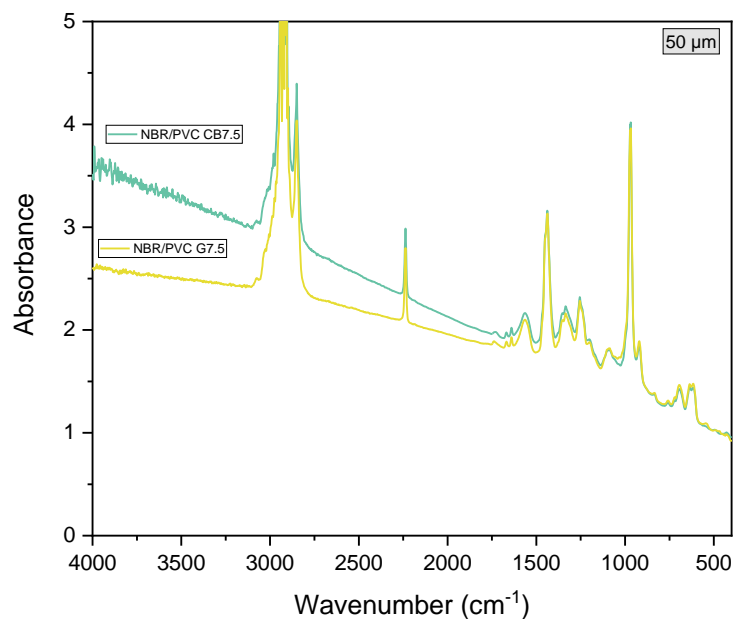


Figure 1. FTIR spectra of a NBR/PVC CB7.5 and a NBR/PVC G7.5 films ($e=50\text{ }\mu\text{m}$)

The only noticeable difference is a baseline shift from horizontality, more observable for the sample with carbon black (NBR/PVC CB7.5) than graphene (NBR/PVC G7.5). A baseline shift could result from different phenomena; in particular a radiation scattering effect due to fillers in the blend.

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

Figure 2 shows a UV-visible spectrum of the blend film without filler (NBR/PVC-1) and with carbon black or graphene at 7.5 phr. We can see that the films ($e=10\ \mu\text{m}$) of the blend containing carbon black absorbs over the entire visible range and that its absorbance is higher than that of the blend containing graphene.

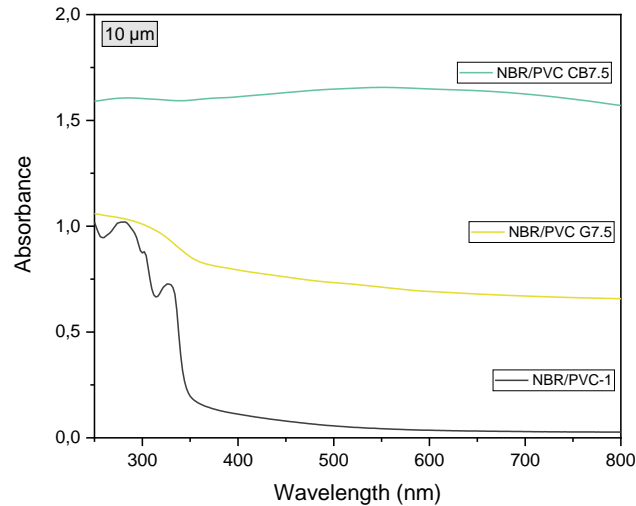


Figure 2. UV-Visible spectra in absorbance mode ($e = 10\ \mu\text{m}$) of NBR/PVC-1, NBR/PVC G7.5 and NBR/PVC CB7.5

2.1. Mechanical properties and dispersion

In the literature, graphene is described as a particularly interesting material because it can achieve levels of reinforcement similar to that of carbon black, as well as having a protective role against photooxidation. The addition of fillers to a rubber compound generally aims at improving the mechanical properties of the system. To obtain optimized properties, there are a number of parameters to consider, including the volume fraction of fillers, their structure, size and filler-matrix interactions. One of the key parameters is also the state of dispersion and distribution of the fillers within the polymer. In general, the better the dispersion and distribution, the better the final properties [37,179]. The dispersion of carbon black is also known to have an influence on its impact on oxidation [180]. We performed analysis with disperGRADER tool to quantify the state of dispersion of the carbon black and graphene fillers within the NBR/PVC blends. Figure 3 shows the binarized images obtained during the disperGRADER analysis of the filled blends and Table 2 gathered the values calculated by the data processing software for evaluation of the state of dispersion.

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

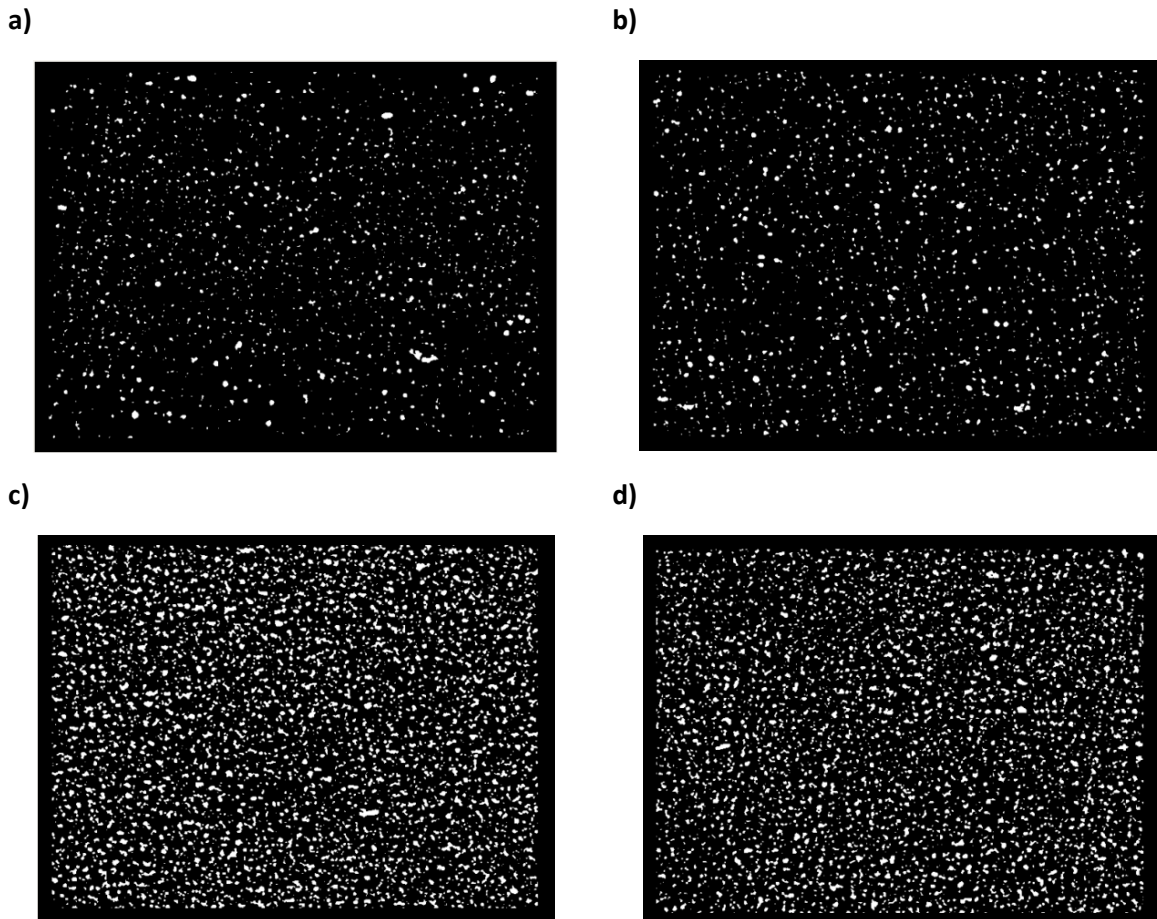


Figure 3. Binarized images of filled blends (a): NBR/PVC CB7.5; (b): NBR/PVC 3.75; (c): NBR/PVC G7.5; (d): NBR/PVC G3.75 (x100)

If we compare the X values obtained for each of the blends, the carbon black-filled blends are relatively close to each other. They have higher X values than the blends with graphene, since X gives an indication of the particle distribution. We can make the same observation about the value of Y; we can see that the value of Y follows the order: NBR/PVC CB7.5 > NBR/PVC CB3.75 > NBR/PVC G3.75 > NBR/PVC G7.5. This means that there are more agglomerates larger than 23 μm in samples containing graphene than in those with carbon black. In addition, the percentages of white surface detected for each blend support the results obtained with X and Y: the percentage of surface represented by fillers is much lower for carbon black, and this is also visible in the binarized images in Figure 3. The largest surface area is obtained for the blend with 7.5 phr of graphene. We also note that, at the filler content chosen, the carbon black content has little influence on its dispersion within the blend, whereas in the case of graphene, the amount has an impact, since the dispersion is poorer for higher amount.

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

Table 2. Average values of X, Y and the white surface of CB or graphene filled blends obtained by disperGRADER

	NBR/PVC CB7.5	NBR/PVC CB3.75	NBR/PVC G7.5	NBR/PVC G3.75
X Value	7.58 ± 0.03	7.42 ± 0.02	5.28 ± 0.02	5.72 ± 0.02
Y Value	9.84 ± 0.02	9.80 ± 0.01	8.75 ± 0.03	9.13 ± 0.02
White Area (%)	3.68 ± 0.10	4.26 ± 0.06	13.28 ± 0.10	11.77 ± 0.08

The number of agglomerates as a function of their size was also monitored for the four filled blends and is shown in Figure 4. Overall, composites with graphene have a greater number of agglomerates than those with carbon black. The size of these agglomerates is also larger. As the disperGRADER analysis method is not chemical but based on optical measures, we cannot assert that only carbon black or graphene agglomerates are detected. Indeed, other compounds which are present in the formulation, such as zinc oxide, can agglomerate and be detected. However, these results show that graphene leads to a blend with larger agglomerates and greater numbers. This reflects that under the industrial mixing conditions of the applied process, the final state of the NBR/PVC blend is not the same between these two fillers: CB or graphene. This may be due to their different structures, which means that the mechanical solicitations during mixing are not transmitted to the filled blends in the same way. In order to achieve the same state of dispersion of graphene as for carbon black, it may be necessary to modify the process with longer mixing time of the blend, which was not the aim of this study.

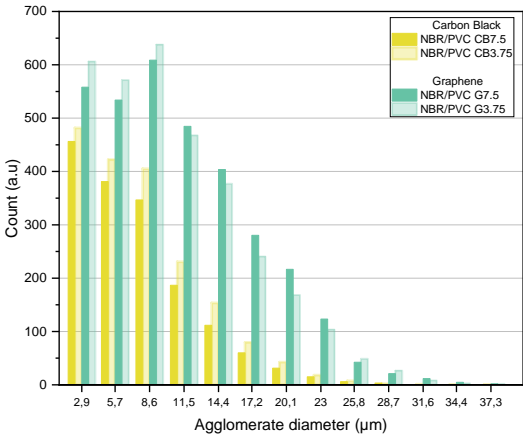


Figure 4. Histogram of agglomerates within filled samples

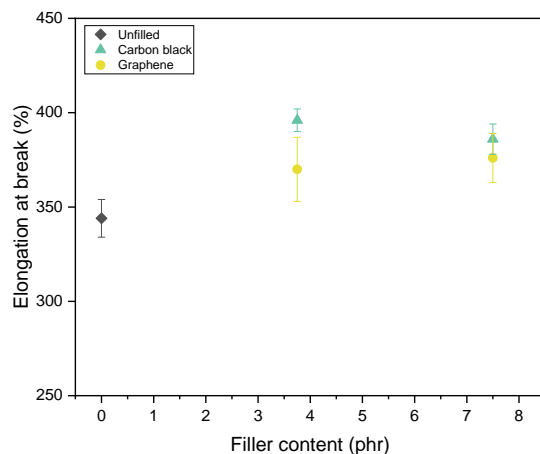
These analyses show that although graphene seems to be more difficult to disperse than carbon black, its distribution within the blend is rather good. It has already been shown that the dispersion state of carbon black affects its stabilising effect. Therefore, the larger the agglomerates, the smaller

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

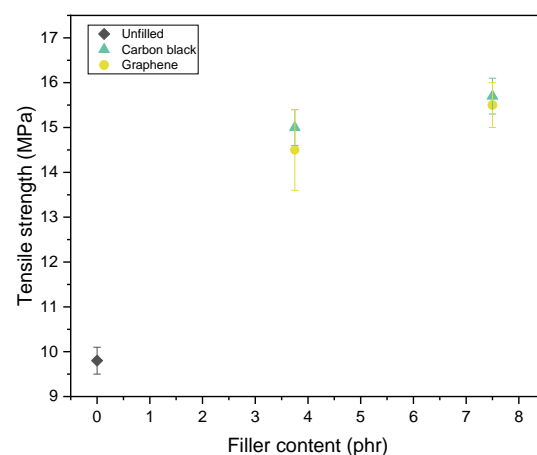
the stabilising effect might be, as UV light would be more scattered than absorbed. J.V. Accorsi [180] reported tests on LLDPE blends with well-dispersed and deliberately under-dispersed carbon black and he found that the composites lifetime is reduced when carbon black is not well-dispersed. He was interested in the light transmission effectiveness of these materials, studying the lifetime in function of transmitted light and observed that both were correlated. They concluded that a poor dispersion state leads to a lower opacity (higher transmission) and to a poor UV stability. This would be consistent with what we have already shown by UV-Visible spectroscopy (Figure 2) and it can be observe on photography added in supporting information (Figure S12).

Figure 5 shows the mechanical properties and swelling ratio as a function of filler content and type in our NBR/PVC blends. We can see that the addition of carbon black or graphene improves the mechanical properties of the blends, even at low amount. Based on the results, we can assume that there is an increase in elongation at break (Figure 5a) when both fillers are added. The tensile strength (Figure 5b) is also higher when fillers are incorporated into the blend. This confirms the reinforcing role of the fillers, which make the blends more rigid by reducing the mobility of the macromolecular chains. The results are similar for both types of filler even if specific surface ($S_p = 750 \text{ g/m}^2$) of graphene is larger. Similar observations were made by Möwes *and al.* [181] when they compared NBR filled with carbon black and C-type graphene ($S_p = 750 \text{ g/m}^2$).

a)



b)



CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

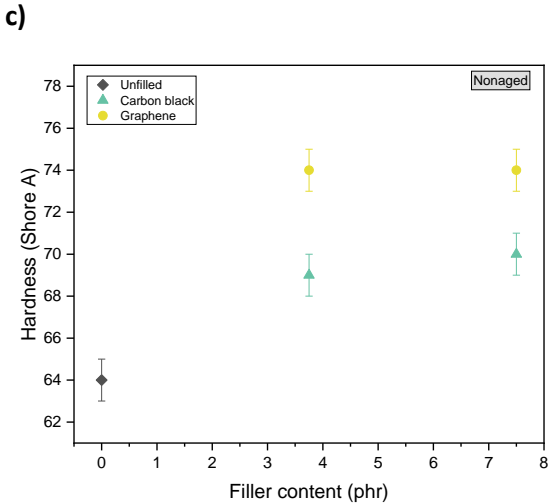


Figure 5. (a): Elongation at break; (b): tensile strength; (c): hardness as function of the filler content for samples with carbon black and graphene before irradiation

Figure 5c presents the hardness as a function of the filler content in our samples. The filled blends have a higher hardness value than the NBR/PVC blend without any filler. In addition, the blends in which graphene is introduced have a higher hardness value than those with carbon black. However, we can note that there is no significant difference in hardness values depending on the filler content, the same effect is observed for 3.75 or 7.5 phr content on the increase the hardness value of the NBR/PVC blend with both fillers.

2.2. Macromolecular architecture

We measured swelling ratio (Figure 6a) and changes in the loss factor ($\tan \delta$) by DMTA (Figure 6b) before irradiation for NBR/PVC blends with a 7.5 phr content of fillers and compared with that of the unfilled blend.

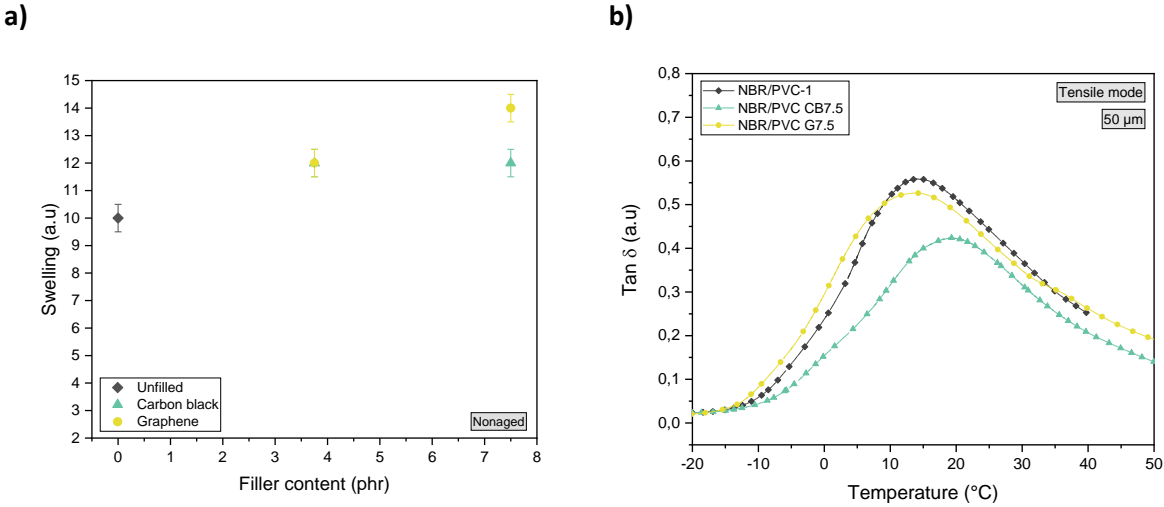


Figure 6.(a) Swelling ratio as function of the filler content for samples ($e = 50 \mu\text{m}$) with carbon black and graphene (b): Evolution of $\tan \delta$ for NBR/PVC-1, NBR/PVC CB7.5 and NBR/PVC G7.5 before irradiation

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

The obtained results of swelling ratio (Figure 6a) show that at the lowest graphene and carbon black content, the swelling ratios are similar to those of the unfilled blend. This might reflect that the fillers had little or no impact on the macromolecular network. For the higher amount of fillers (7.5 phr), we can see significant differences between the blends. The blend with 7.5 phr of carbon black shows a lower swelling ratio than the other blends, this would mean that a denser three-dimensional network was formed than the other composites. To confirm this hypothesis, we also monitored the loss factors ($\tan \delta$) by DMTA measurement (Figure 6b).

Figure 6b displays the loss factor before ageing of the blends and it shows that carbon black fillers have an influence on the $\tan \delta$. We can see a change in the height of the $\tan \delta$ peak, in the case of 7.5 phr of graphene addition, the $\tan \delta$ peak maximum is slightly modified, which may be due to a dilution effect of the matrix rather than a real reinforcement caused by the addition of the filler. At the opposite, when 7.5 phr of carbon black is added, the effect is important with a drop of the $\tan \delta$ peak maximum. This can be associated to a reinforcement effect of the matrix by the fillers. In addition, there is also a shift in the onset of the $\tan \delta$ peak towards higher temperatures when carbon black is added. This reflects the fact that the network chains mobility is less important. These effects could be due to the different states of dispersion of the fillers; i.e. a better state of dispersion leads to more filler-elastomer-filler interaction [179].

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

2.1. Chemical modifications during photooxidation

During photooxidation, infrared spectra carried out on films ($e=50\ \mu\text{m}$) of the blends revealed changes in the chemical structure. The results are shown in Figure 7 for the NBR/PVC G7.5 blend film (as the same changes are similar to NBR/PVC CB7.5 blend).

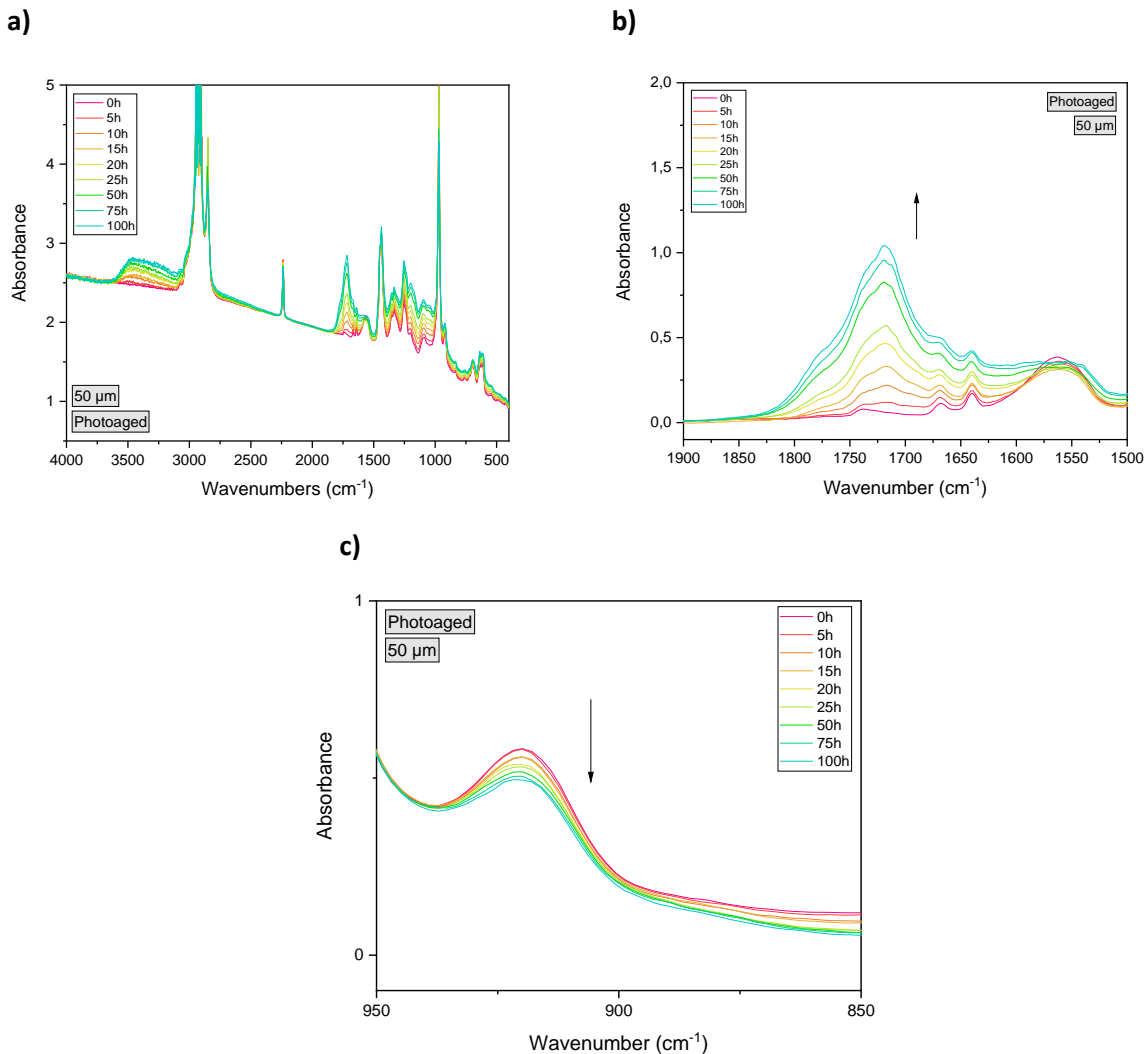


Figure 7. FTIR spectra of a NBR/PVC G7.5 film ($e=50\ \mu\text{m}$) photooxidized at $\lambda > 300\ \text{nm}$, at $60\ ^\circ\text{C}$; (a): direct spectra in the zone $4000\text{-}400\ \text{cm}^{-1}$; (b): direct spectra in the zone $1900\text{-}1500\ \text{cm}^{-1}$; (c): direct spectra in the zone $1000\text{-}750\ \text{cm}^{-1}$

The IR spectra in the $3800\text{-}3100\ \text{cm}^{-1}$ zone (Figure 7a) shows a very noisy signal and the baseline is instable due to interferences from the presence of black fillers (Carbon black or graphene). However, we can distinguish the formation of hydroxyl products during ageing; a broad absorption band develops and is centred at $3490\ \text{cm}^{-1}$. These products are attributed to the formation of alcohol functions [54,68]. The Figure 7b shows changes in the carbonylated products domain of IR spectra ($1900\text{-}1500\ \text{cm}^{-1}$); we observe the appearance of new absorption bands at $1715\ \text{cm}^{-1}$ and $1690\ \text{cm}^{-1}$ as well as a shoulder at $1775\ \text{cm}^{-1}$, as observed for NBR/PVC blend (cf. Chapter 3). As the same oxidation

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

products as previously observed in the case of the NBR/PVC blend are formed, we can attribute them mainly to the degradation of the butadiene part of the NBR in the blend (cf. Chapter 3). These species have already been identified as carboxylic acids, ketones and γ -lactones, respectively by C. Adam *et al.* [68] in their previous work on the photochemical ageing of non-crosslinked NBRs.

We also note a decrease in the 1,2-vinyl unsaturation bands at 920 cm^{-1} (Figure 7c). The consumption of this band is observed during the degradation of diene materials and is partly associated with crosslinking reactions of the material or densification of the initial vulcanized network [54,68,77].

2.1.1. Mechanism

In the presence of fillers, the NBR/PVC CB7.5 and NBR/PVC G7.5 blends exhibit the same oxidation products as those identified for the unfilled NBR/PVC-1 blend. These products are characteristic of the degradation of polybutadiene, which is the part of the NBR copolymer that is most sensitive to UV radiation. The fillers do not modify the mechanism already described in the literature for NBR [54,68]. Under photooxidative conditions, degradation of the blends is initiated by the presence of chromophore defects, which absorb UV radiation and lead to the formation of radicals. Macro-radicals are formed by the abstraction of labile hydrogen in the α position of the double bonds and will react with the oxygen present in the environment to form hydroperoxides (3390 cm^{-1}). The hydroperoxides will decompose under the effect of UV-light to form hydroxyl and alkoxy radicals. The alkoxy radicals will then lead to α , β -unsaturated alcohols (at 3490 cm^{-1}) by attack of a labile hydrogen; α , β -unsaturated ketones (1690 cm^{-1}) obtained by cage reaction and decompose into saturated carboxylic acids (1715 cm^{-1}); the unsaturated aldehydes obtained by β -scissions are converted into saturated aldehydes and carboxylic acids.

2.1.2. Rate of oxidation and oxidation profiles

The photooxidation kinetics of NBR/PVC blends were compared in Figure 8a by measuring the increase in absorbance at 1715 cm^{-1} (carboxylic acid functions) as a function of irradiation time for different amounts and type of fillers used in the NBR/PVC blend.

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

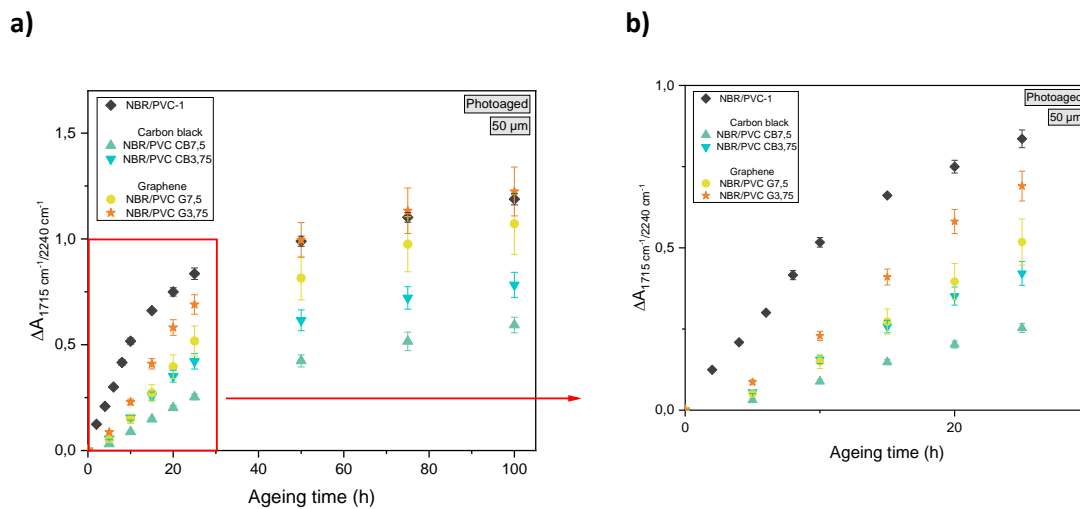


Figure 8. Evolution of absorbance at 1715 cm⁻¹ as a function of irradiation time(a): during 100h and (b): zoom in the first 25h irradiation hours

Figure 8a shows that the absorbance at 1715 cm⁻¹ increases rapidly as the irradiation starts and reaches an almost steady-state after 25 h for the unfilled NBR/PVC blend. The blend with the lowest graphene content (NBR/PVC G3.75) follows the same trend, with a rapid increase from 0 to 25 h, until it reaches a plateau. If we have a look on the first 25h of irradiation (Figure 8b), the slope of the curve is lower in the case of blends containing CB, we can reasonably assume that there is a stabilizing effect. By adding 7.5 phr of graphene (NBR/PVC G7.5), we observe that the slope of the formation of carbonyl products is lower than for the NBR/PVC G3.75 sample and the unfilled sample. The higher the level of graphene is, the more it seems to have a positive effect on the blend stabilization, however, the amount of oxidation products after 100h of irradiation remains high and close to that of the unfilled NBR/PVC blend. It's even more obvious when we compare these results with those obtained when carbon black is added. Over the first 25 h, NBR/PVC G7.5 and NBR/PVC CB3.75 have similar oxidation rates, but for longer irradiation time, we observe a higher oxidation of NBR/PVC G7.5 than for NBR/PVC CB3.75.

The absorbance at 1715 cm⁻¹ slowed down after 25 h for all the NBR/PVC blend (filled or not). This is a phenomenon that we have already observed when studying the unfilled blend (NBR/PVC-1) and it was correlated with the occurrence of a degradation profile within the material. There are two possible causes of this oxidation profile: either it is due to a UV-light absorption profile linked with the UV absorbing effect of CB or graphene, or it can be due to a limitation to O₂ diffusion linked to the O₂ permeability in the material [50]. These two phenomena will lead to heterogeneous degradation of the polymer system. The oxygen permeability of the sample is linked to the ability of the oxygen to diffuse within the network; a very dense network will significantly decrease the diffusion of oxygen.

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

The macromolecular and morphology characterizations indicate that the three-dimensional network became denser during ageing. We can assume that this certainly has a negative impact on oxygen permeability, in accordance with the work of M. Celina *et al.* [62,182] and C. Adam *et al.* [68].

However, from Figure 8, the oxidation rate is higher in the case of graphene compared to carbon black, after 100h of irradiation, blends filled with graphene are more degraded than those with carbon black. This result is not in agreement with studies carried out by different scientific groups on graphene [46,110,176,177] reporting antioxidant properties of graphene. This means there is still a lack of knowledge about these graphene-based materials. Y. Qiu *and al.* [112], started by studying graphene under different forms (as graphene oxide (GO) and few-layer graphene (FLG)) and demonstrated that stabilizing effect of graphene is linked to its ability to absorb light radiation and to act as a radical scavenger of hydroxyl radicals. They managed to show that the antioxidant activity of graphene-based compound was due to their chemical structures rather than their surface activities. Their effectiveness would rather lie in the presence of sp^2 carbon in their chemical structure. In addition, their study showed that at low levels, graphene-based materials do not show remarkable antioxidant properties, so they recommend to use it as filler in an organic matrix but it requires to have a high filler content as well as good dispersion. Then, M.C. Mistretta *et al.* [111], showed that introduction of graphene, even at low content (0.5 to 2 %wt), stabilizes polypropylene (PP). By monitoring mechanical properties, they observed a better durability of PP with graphene and by ATR-FTIR analysis they obtained a lower oxidation degree.

In the case of the filled blends (with CB or graphene), we have shown that the UV-light will be strongly absorbed by the fillers, so we can forecast that the degradation will be localized in an even more superficial area than in the unfilled NBR/PVC-1 blend. Figure 9 shows the absorbance of the band at 1715 cm^{-1} as a function of the thickness of the irradiated blend. The analysis is carried out in cross-sectional films ($e= 25\text{ }\mu\text{m}$) to obtain the distribution of oxidation products and the results confirm the existence of a strong oxidation profile in the blends.

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

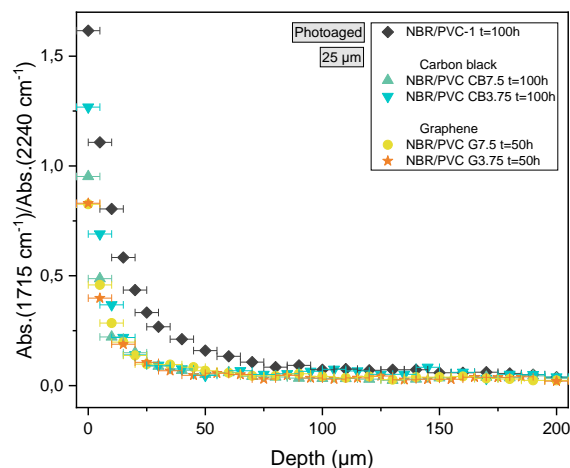


Figure 9. Absorbance at 1715 cm^{-1} as a function of the depth of irradiated thick blends

Indeed, for all the studied samples, the absorbance of the IR band at 1715 cm^{-1} , is higher at the surface of the film than in the bulk. The NBR/PVC-1 blend has a more extend degradation profile; we can estimate that the oxidized layer after 100 h of irradiation represents the first 80 microns of the material.

In order to highlight the influence of carbon black or graphene on the distribution of oxidation products as a function of the depth, we have chosen to compare samples with a similar oxidation degree for a same filler content (i.e. 7.5 phr) which means a same absorbance value. We estimated 50h of irradiation was necessary for the samples with graphene and 100h of irradiation for sample with carbon black. We can observe the same oxidation profile in the depth of filled blends (in both cases with CB or graphene), the absorbance at 1715 cm^{-1} decreases over the first 40 microns.

As expected from the UV-Visible spectra, carbon black filler acts as a UV absorber, limiting the degradation to a thinner layer in CB filled blends than for the unfilled one.

However, if we have a look at the absorbance value of the first microns either for blends filled with CB or with graphene, we can observe a difference: oxidation is more important for blend with CB 3.75 compared to that with CB7.5. Indeed, after 100 h of photoageing, the absorbance at the surface of the 1.27 for NBR/PVC CB3.75 and 0.95 for NBR/PVC CB7.5. It seems to act as an antioxidant, since for low amount, oxidation is more important (for blend with CB 3.75 compared to 7.5), in agreement with the oxidation kinetics previously obtained (Figure 8).

By comparison, the NBR/PVC G3.75 and NBR/PVC G7.5 blends reach a similar absorbance to that of NBR/PVC CB7.5 after 50 h of irradiation (Abs: 0.83 and 0.82 vs 0.95 respectively). These results are consistent with previous ones (Figure 8); graphene also acts as a UV absorber. We do not see any effect on the distribution of oxidation product, we have the same oxidation profile with graphene or carbon

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

black. This result can be surprising due to the UV-absorbances differences (Figure 2) but in fact if we calculate the percentage of light absorbed, using Beer-Lambert law, we have seen that more than 95% of the light will be absorbed in the first 20 μm whatever the formulation.

2.2. Macromolecular architecture and hardness changes

Swelling ratios were measured for filled (or not) NBR/PVC blends after 100h of irradiation depending on the amount of each filler (Figure 10a).

Figure 10a shows that there is a decrease in swelling ratio after photooxidation, for both the unfilled and the filled samples by comparison with the initial swelling ratio presented in Figure 6a. For blends with fillers at 3.75 phr, we can see that the carbon black and graphene blends each lose 40% of their swelling ratio, which means that even after irradiation there is insignificant difference between these two blends. This loss is less than the unfilled blend (70% reduction). The composite with 7.5 phr of graphene has a value of swelling ratio similar to that of the blend with 3.75 phr of graphene, which shows that the effect of the graphene content is not quantifiable. The blend with 7.5 phr of carbon black was found to be the blend with the highest swelling ratio after irradiation. This may indicate a less advanced state of degradation than for the other blends. As the swelling ratio is associated with a state of the three-dimensional network, a decrease in the swelling ratio generally reflects a mechanism of crosslinking or densification of the network. Indeed, the swelling ratio is directly proportional to the mass between two crosslinking bridges (M_c) in a polymer material [121]; if it decreases, this signifies a shrinkage of the mesh size of the network, indicating an increase in crosslinking density. From these observations we deduce that the photooxidation of filled blends is mainly influenced by a crosslinking process, just like the unfilled blend.

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

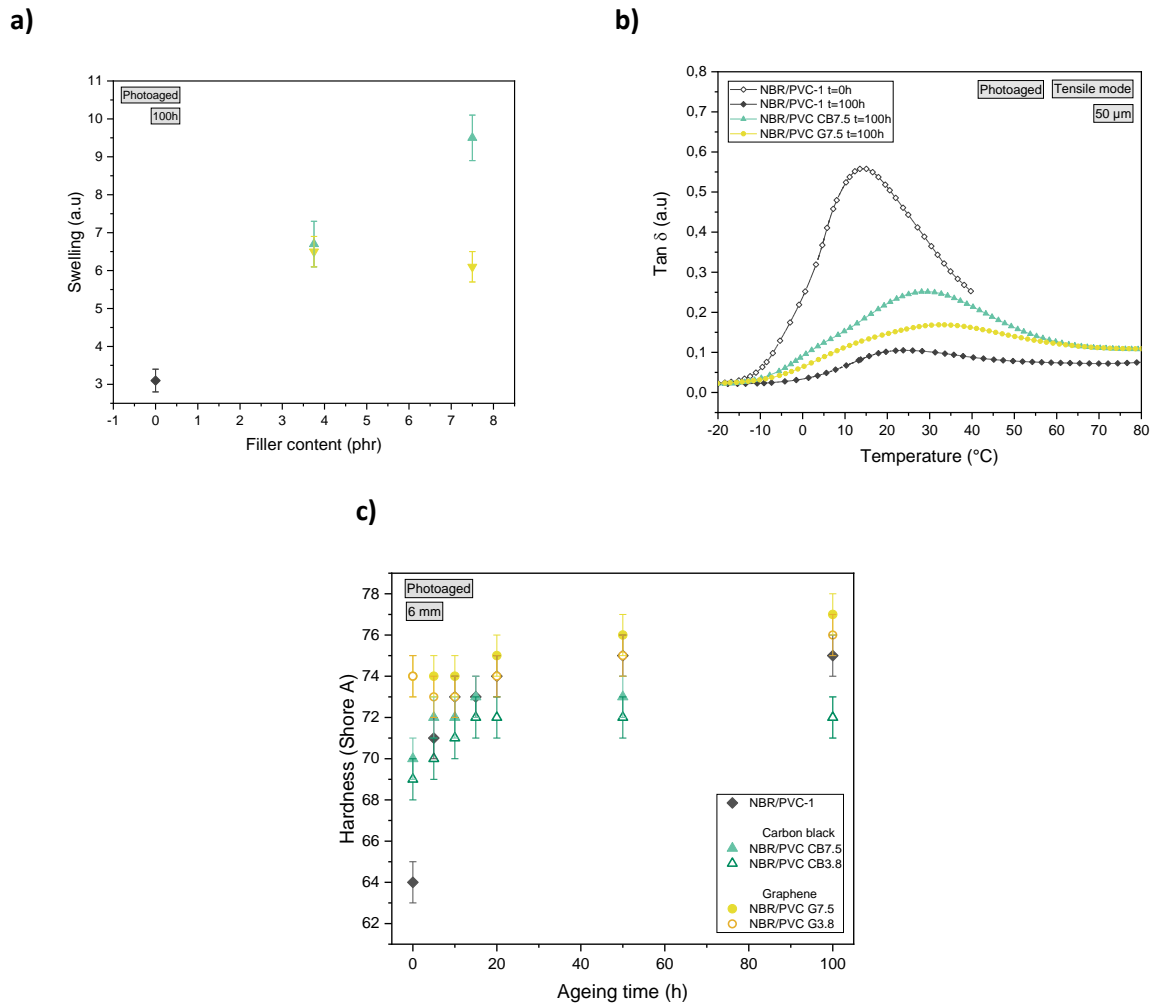


Figure 10. (a): evolution of swelling ratio and (b): evolution of $\tan \delta$ for NBR/PVC-1, NBR/PVC CB7.5 and NBR/PVC G7.5 after photooxidation (100 h of irradiation) ($e = 50 \mu\text{m}$); (c): hardness evolution as function of irradiation time

To complete these observations, we plotted the $\tan \delta$ for 100h irradiated samples of blends filled with 7.5 phr CB or graphene or the unfilled blend (Figure 10b). We also note a strong impact of the fillers on the $\tan \delta$ peak (Figure 10b).

By direct comparison with Figure 6b, in the case of the unfilled blend, we see an increase in the width at half-height, reflecting the fact that the size of the meshes within the network becomes heterogeneous (polydispersity increases). Moreover, there is an increase in the temperature at the start of the $\tan \delta$ peak after ageing, which means that the sizes of the macromolecular chains are also increasing. These effects are characteristic of crosslinking of the blend. Similar results were observed for the filled blends.

After photooxidation, we found that the shift of the $\tan \delta$ peak temperature is of the same order for each blend, i.e. $+11 \text{ }^{\circ}\text{C}$ on average. The blend with carbon black shows the smallest temperature change ($10 \text{ }^{\circ}\text{C}$). This seems consistent previous observation made with swelling ratio: as NBR/PVC-1 and NBR/PVC G7.5 exhibit a similar swelling ratio after ageing. We consider that adding carbon black or graphene has little influence on the chain mobility during photoaging. On the contrary, we notice

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

significant evolution on the peak value of $\tan \delta$. Without filler, the value of $\tan \delta$ for NBR/PVC-1 is reduced by 80%, compared with only 60% and 25% for NBR/PVC G7.5 and NBR/PVC CB7.5 respectively. NBR/PVC-1 material becomes more stiffer than filled sample after photooxidation. Those findings indicate that carbon black better protects the material from degradation.

Figure 10c represents the hardness value of the filled blends during photooxidation for the two different amounts of the fillers. We can see that the hardness of the unfilled sample increases rapidly from the first hours of irradiation, rising 74 (from 64) in 100 h of irradiation and reaching a plateau after 25 h. The filled blends became harder upon irradiation, they have a smaller variation during ageing than the unfilled blend. The hardness at the surface of the blends with carbon black increases rapidly and the hardness value reaches a plateau after 20 h of photooxidation (Figure 5d). Blends with graphene show little change that we can characterise by Shore A hardness, given the sensitivity of the measurement. These results can be explained by crosslinking phenomenon occurring during irradiation, as shown with swelling measurements and DMTA analysis (Figure 10a and Figure 10b): crosslinking reactions lead to a harder surface of the blend which can be subject to stress cracking.

a)



b)

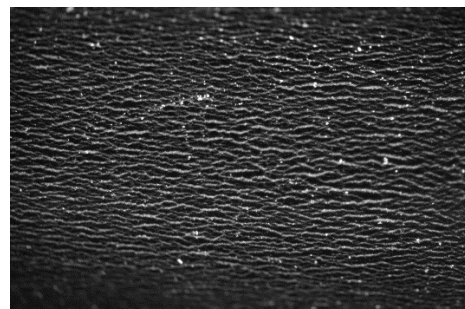


Figure 11. Micrograph of (a): NBR/PVC CB7.5 and (b): NBR/PVC G7.5 blends after 25h of irradiation (x10)

As an example, Figure 11 shown the micrograph corresponding to the surface of photooxidized NBR/PVC CB7.5 (Figure 11a) and NBR/PVC G7.5 (Figure 11b) blend films. It is clear that microcracks appeared after 25h of irradiation for both of them. From oxidation profile (Figure 9), we observed that the oxidized layer represents the first 40 μ m and as previously observed in chapter 5, it can generate cracks at the surface.

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

Conclusion

Photooxidation of NBR/PVC blends filled with CB or graphene led to oxidation of the NBR part and an increase in the density of the polymer network, whether it was filled or not. This has a direct impact on the mechanical properties of the material and its use. The addition of fillers such as carbon black is a solution and this is what is industrially adopted. From our results, it is clear that it protects the NBR/PVC blend by acting as a UV absorber: the oxidation profile in the filled blends with carbon black is limited to a reduced oxidised layer compared with unfilled NBR/PVC. The oxidation rate is also lowered, which means that the cross-linking of blends with carbon black is less significant for the same irradiation time. We can therefore deduce that, as well as being an effective UV absorber, it seems to act as an antioxidant.

On the contrary, the results obtained with graphene are not in agreement with those observed in the literature. We found that graphene did play an interesting reinforcing role, since even with a poorer state of dispersion than carbon black, it made it possible to achieve similar levels of properties. However, blends in which graphene is incorporated, does not show any better resistance to oxidation. This may be a direct consequence of poor mixing. It is clear that although graphene seems promising, its use in industrial sectors cannot be achieved without adjustments and processing modifications. Mixing processes need to be reviewed, which is costly from an economic point of view but also in terms of time. At the moment, using graphene instead of carbon black in NBR/PVC blends with the process used for the studied samples is not a cost-effective alternative.

Supporting information

➤ Transmitted light

Figure S12 shows a photography of NBR/PVC CB3.5 and NBR/PVC G3.5. It is visually clear that the sample with graphene has a lower opacity than the sample with the same content of carbon black.



Figure S12. Photography of NBR/PVC CB3.5 (left) and NBR/PVC G3.5 (right)

Conclusion générale

Dans cette dernière partie, nous avons comparé des mélanges NBR/PVC réticulés chargés avec de noir de carbone ou du graphène. Nos objectifs étaient d'étudier le pouvoir stabilisant du graphène lorsqu'il était ajouté dans les mêmes conditions au mélange.

En ce sens, nous avons tout d'abord suivi la formation de produits d'oxydation par spectroscopie infrarouge en transmission, ce qui nous a permis de constater que les mélanges avec noir de carbone ont des cinétiques d'oxydation plus lentes et un degré d'oxydation en fin d'irradiation moins important. Les profils d'oxydation ont montré que le profil était également moins marqué lorsque du noir de carbone est ajouté à la formulation. De plus, le taux de noir de carbone influence l'oxydation du polymère. Ces résultats sont cohérents avec les travaux avançant que le noir de carbone agit comme absorbeur UV et anti-oxydant. Logiquement, les analyses par mesure du taux de gonflement et de DMTA ont montré que le réseau conservait plus de mobilité après vieillissement pour les mélanges avec du noir de carbone par comparaison au mélange modèle non chargé. La densité de réticulation est moins importante. Cela entraîne également un retard au niveau du temps d'apparition des craquelures, qui finissent tout de même par être visibles.

Par comparaison avec le noir de carbone, des échantillons avec du graphène ont été soumis au rayonnement UV. Contrairement à ce que nous attendions, nous n'avons pas observé d'amélioration de la tenue des mélanges avec graphène. Dans les premiers temps de l'irradiation, il semble que le graphène ralentit l'oxydation du mélange cependant rapidement le degré d'oxydation atteint le même niveau que celui du mélange non chargé. Les profils d'oxydation montrent pourtant qu'il y a bien un effet absorbeur UV du graphène puisque la zone oxydée est limitée à quelques microns, tout comme pour les mélanges avec noir de carbone. En dépit de ce constat, le graphène montre une faible efficacité pour protéger les mélanges NBR/PVC de la photooxydation.

Nous nous sommes interrogés sur la raison de ce résultat et nous sommes intéressés à la qualité de la dispersion des charges dans notre mélange. Il apparaît alors clairement que, dans les mêmes conditions de mélangeage, les états de dispersion sont largement différents. Dans les mélanges avec graphènes, la distribution des charges est bonne cependant des agglomérats de plus grandes tailles sont visibles. Si nous considérons que ces agglomérats sont majoritairement du graphène, cela permettrait d'expliquer les moins bons résultats que nous avons obtenus pour les composites NBR/PVC/graphène.

Cette conclusion nous amène à repenser la manière dont nos mélanges ont été préparés : il semble que même si le graphène et le noir de carbone sont des matériaux proches, leur structure peut

CHAPITRE 6. Influence du graphène sur la photostabilité de mélange NBR/PVC

entraîner des différences de comportement lors du mélangeage. En effet, il suffit qu'ils ne dispersent pas la chaleur de la même façon pour que les conditions de mélangeage diffèrent ; si le graphène conduit moins la chaleur que le noir de carbone, il peut être nécessaire d'augmenter le temps de malaxage par exemple pour améliorer sa dispersion au sein du polymère. Actuellement, il paraît clair que l'utilisation de graphène dans les élastomères nécessite des ajustements en termes de procédé de production pour réussir à trouver un compromis entre les propriétés attendues et le coût, le temps ou encore l'énergie nécessaire pour les atteindre.

CONCLUSION
GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Ce projet de thèse s'est inscrit dans le cadre d'un travail collaboratif entre l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand et l'entreprise Trelleborg Industrie SAS. La finalité de nos recherches était de proposer un mécanisme de dégradation des mélanges NBR/PVC afin de comprendre ce qui pouvait mener à l'apparition de craquelures en surface. Nous souhaitions également étudier l'influence de charges (noir de carbone et graphène) et additifs (stabilisants thermiques, systèmes de vulcanisation) sur les cinétiques d'oxydation et sur la formation de profils de dégradation au sein des échantillons. Afin de remplir ces objectifs, nous avons appliqué une méthodologie de travail multi-échelles pour caractériser les différents changements ayant lieu pendant le vieillissement. Pour cela, nous avons combiné différentes techniques de caractérisation, permettant d'analyser la structure chimique, le réseau polymère et les propriétés mécaniques.

La première partie de notre travail a majoritairement consisté à caractériser un mélange NBR/PVC modèle, dépourvu d'additif et de charge. Nous l'avons étudié avant et après vulcanisation afin de nous affranchir le plus possible de l'ensemble des constituants d'une formulation industrielle. Nous avons pu utiliser ce premier travail comme base puisque cela nous a permis de mettre en évidence que la dégradation de ce mélange est gouvernée par la dégradation des parties polybutadiènes qui composent le copolymère NBR. Il s'agit d'un processus rapide qui entraîne la formation de produits d'oxydation, la consommation de doubles liaisons par réaction de réticulation du système et une augmentation de la dureté en surface.

Constatant que la mise en œuvre pouvait jouer un rôle dans la dégradation rapide du mélange, nous avons tenté d'en limiter l'impact en intégrant des stabilisants thermiques à notre formulation. Cela avait pour objectif de limiter la formation de produits colorés capable d'absorber la lumière et donc d'initier la photooxydation. Nous avons eu des résultats significatifs et satisfaisants sur des mélanges NBR/PVC non vulcanisés et avons fait le choix de sélectionner un stabilisant thermique classique du PVC constitué de sels métalliques. Cependant, il s'est avéré qu'après vulcanisation les mélanges avec et sans stabilisant présentaient un même état de dégradation et des cinétiques d'oxydation de même ordre lors du photo-vieillissement. Lors du vieillissement thermooxydatif, des différences nettes sont constatées, le mélange stabilisé s'oxyde plus lentement.

Les observations concernant les mélanges photooxydés réticulés nous ont permis de mettre en évidence la formation de profil de dégradation au cours du vieillissement. Nous les avons caractérisés à la fois par spectroscopie infrarouge pour les produits d'oxydation et à la fois par microscopie à force atomique pour les profils de module. L'analyse par spectroscopie UV-visible nous a tout d'abord permis de comprendre que les mélanges NBR/PVC étudiés absorbaient la lumière sur une zone restreinte, ce qui nécessairement limite la dégradation à cette zone. Nous l'avons estimé à 80 microns environ, ce qui s'est révélé être également la profondeur de couche oxydée déterminée par micro-FTIR. Les

Conclusion générale et perspectives

mesures par AFM ont montré une variation de module sur 20 μm seulement, ce que nous avons attribué aux différences de sensibilité de mesure. Dans l'ensemble, cela nous a permis de confirmer notre hypothèse concernant la photooxydation du mélange responsable de l'apparition de craquelures. La différence entre la surface des échantillons qui est fortement réticulée et le cœur qui n'a pas vieilli va entraîner la fissuration de la surface sous contrainte. Cette première étape nous a également permis de mettre clairement en lumière les corrélations qui existent entre les différentes échelles sondées.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'impact de charges et d'additifs constituant une formulation industrielle complexe sur le mélange et sur son vieillissement. Nous avons appliqué la même méthodologie de travail et avons constaté que le mécanisme de dégradation restait similaire quelle que soit la formulation, les cinétiques de dégradation sont néanmoins impactées ainsi que la profondeur de zone dégradée.

Il est apparu que l'introduction de noir de carbone dans le mélange NBR/PVC avait un effet stabilisant concernant la photooxydation. Celui-ci joue avant tout le rôle d'un absorbeur UV puissant puisqu'il absorbe presque entièrement les rayonnements compris entre 300 et 400 nm. A cela s'ajoute sa capacité à désactiver les radicaux libres formés lors de la réaction d'oxydation, certainement grâce aux groupements spécifiques se trouvant à sa surface, comme cela a pu être mis en lumière dans les travaux sur le sujet. Cette efficacité est néanmoins fortement dépendante de la qualité de la dispersion de noir de carbone dans le mélange, comme a pu nous le montrer notre étude sur le graphène en substitut de noir de carbone. En effet, en remplaçant le noir de carbone par une autre charge carbonée, le graphène, nous n'avons pas obtenu des résultats satisfaisants concernant la tenue des mélanges au photovieillissement. Contrairement à ce qui a été montré dans la littérature, nos mélanges avec graphène ont atteint des niveaux d'oxydation en fin de vieillissement similaires à ceux du mélange non chargé. Nous avons attribué cette efficacité limitée à la présence d'agglomérats au sein du mélange avec graphène, ce qui influence notamment son pouvoir couvrant qui sera réduit par rapport à celui du noir de carbone.

Nous pensons que le graphène peut effectivement présenter un intérêt pour le secteur industriel mais son utilisation ne se fera pas sans adapter les processus de fabrication, ce qui peut poser des problèmes de coûts financiers.

L'étude de mélanges industriels nous a principalement permis de conclure que même si le noir de carbone permettait de ralentir l'oxydation des mélanges et de retarder l'apparition de craquelures, le reste des composés de la formulation avait plutôt tendance à accélérer la dégradation des mélanges. Il apparaît cependant évident que l'analyse de ces formulations est limitée par le fort taux de charges

Conclusion générale et perspectives

et additifs qui rend difficile leur caractérisation. A cela s'ajoutent des difficultés de compréhension des mécanismes propres à chaque additif et de leur rôle dans la dégradation des mélanges. Cela représente donc un vrai défi scientifique puisqu'il s'agit d'une étape clé pour lier recherche académique et développement industriel.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Trelleborg AB. *History*. <https://www.trelleborg.com/en/about-us/history>.
- [2] Trelleborg AB. *Organization*. <https://www.trelleborg.com/en/about-us/organization> (accessed 2023-04-06).
- [3] Trelleborg Group. *About us*. <https://www.trelleborg.com/en/fluidhandling/about-us> (accessed 2023-04-06).
- [4] Trelleborg Group. *Volukler VR assembly*. <https://www.trelleborg.com/en/fluidhandling/products-and-solutions/industrial-hoses/oil-petroleum/volukler-vr-assembly> (accessed 2023-04-06).
- [5] Trelleborg Group. *Volukler*. <https://www.trelleborg.com/en/fluidhandling/products-and-solutions/industrial-hoses/oil-petroleum/volukler> (accessed 2023-04-06).
- [6] Bertram, H. H. Developments in Acrylonitrile-Butadiene Rubber (NBR) and Future Prospects. In *Developments in rubber technology - 2 Synthetix Rubbers*; Applied Science Publishers, **1981**; Vol. 2, pp 51–85.
- [7] De Zélicourt, Y. Caoutchoucs : méthodes d'obtention et propriétés. *Techniques de l'ingénieur* **2015**, *Plastiques et composites* (AM7705 V1).
- [8] James G., S. Chapter 14 : Monomers, Polymers, and Plastics. In *Handbook of industrial hydrocarbon Processes*; Gulf Professional Publishing, **2020**; pp 597–640.
- [9] Martinon, P. Élastomères : mise en oeuvre. *Techniques de l'ingénieur* **1994**, *Archives* (A2550 V1).
- [10] Collin, V. Étude Rhéo-Optique Des Mécanismes de Dispersion Du Noir de Carbone Dans Des Élastomères, Ecole des mines de Paris, **2004**.
- [11] Coran, A. Y. Chemistry of the Vulcanization and Protection of Elastomers: A Review of the Achievements. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *87* (1), 24–30.
- [12] Bennani, A. Elaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice. *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris* **2006**.
- [13] Houdret, C. Élastomères. Ingrédients. *Techniques de l'ingénieur* **1990**, *Plastiques et composites* (A7710 V1).
- [14] Janin, C. Matières premières du caoutchouc. *Techniques de l'ingénieur* **2016**, *Plastiques et composites* (AM8010 V1).
- [15] Kaufman, M. A History of the Chemistry in Industrial Production of PVC, Imperial College London, **1968**.
- [16] Mulder, K.; Knot, M. PVC Plastic: A History of Systems Development and Entrenchment. *Technology in Society* **2001**, *23* (2), 265–286.
- [17] Hruska, Z.; Guesnet, P.; Salin, C.; Couchoud, J.-J. Poly(chlorure de vinyle) ou PVC. *Techniques de l'ingénieur* **2007**, *Plastique et composites* (AM3325 V3).
- [18] Verrier, P. Plastifiants. *Techniques de l'ingénieur* **1992**, *Plastiques et composites* (A3231 V1).
- [19] Daniels, P. H. A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-Plasticizer Interaction. *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2009**, *15* (4), 219–223.
- [20] Royaux, A. Compréhension des mécanismes de perte de plastifiant et d'exsudation des PVC plastifiés, Université de Cergy Pontoise, **2017**.
- [21] Aiken, W.; Alfrey, T.; Janssen, A.; Mark, H. Creep Behavior of Plasticized Vinylite VYNW. *Journal of Polymer Science* **1947**, *2* (2), 178–198.
- [22] Mangaraj, D. Elastomer Blends. *Rubber Chemistry and Technology*. **2002**, pp 365–427.

Références Bibliographiques

- [23] Robeson, L. M. *Polymer Blends: A Comprehensive Review*; Hanser: Munich ; Cincinnati, **2007**.
- [24] Sarath, C. C.; Shanks, R. A.; Thomas, S. Polymer Blends. In *Nanostructured Polymer Blends*; Elsevier, **2014**; pp 1–14.
- [25] Datta, S. Elastomer Blends. In *The Science and Technology of Rubber*; Elsevier, 2013; pp 547–589.
- [26] Plattier, J. Structuration Des Charges Dans Des Mélanges de Polymères Immiscibles, Université du Maine, **2013**.
- [27] George, K. E. Studies on polymer blends with special reference to nbr/pvc and cr/pvc blends, University of Science and Technology Cochin, **1987**.
- [28] Sathaye, A.; Parkhi, S. Y.; Haridas, J. D. Experimental Optimization of NBR/PVC Formulation for Automobile Rubber Components; 2008; pp 2008-01–1472.
- [29] Pruneda, F.; Suñol, J. J.; Andreu-Mateu, F.; Colom, X. Thermal Characterization of Nitrile Butadiene Rubber (NBR)/PVC Blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2005**, *80* (1), 187–190..
- [30] George, K. E.; Joseph, R.; Francis, D. J. Studies on NBR/PVC Blends. *Journal of Applied Polymer Science* **1986**, *32* (1), 2867–2873.
- [31] Manoj, N. R.; De, P. P.; De, S. K. Self-Crosslinkable Plastic-Rubber Blend System Based on Poly (Vinyl Chloride) and Acrylonitrile-Co-Butadiene Rubber. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, *49* (1), 133–142.
- [32] Perera, M. C. S.; Ishiaku, U. S.; Ishak, Z. A. M. Characterisation of PVC/NBR and PVC/ENR50 Binary Blends and PVC/ENR50/NBR Ternary Blends by DMA and Solid State NMR. *European Polymer Journal* **2001**, *37*, 167-178.
- [33] Wang, C. B.; Cooper, S. L. Morphology and Properties of Poly(Vinyl Chloride)–Poly(Butadiene-Co-Acrylonitrile) Blends. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1983**, *21* (1), 11–27.
- [34] Coleman, M. M.; Serman, C. J.; Bhagwagar, D. E.; Painter, P. C. A Practical Guide to Polymer Miscibility.
- [35] Zakrzewski, G. A. Investigation of the Compatibility of Butadiene—Acrylonitrile Copolymers with Poly(Vinyl Chloride). *Polymer* **1973**, *14* (8), 347–351.
- [36] Fox, T. G.; Flory, P. J. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. *Journal of Applied Physics* **1950**, *21* (6), 581–591.
- [37] Majesté, J.-C. Renforcement des élastomères. *Techniques de l'ingénieur* **2017**, *Plastiques et composites* (AM8100 V1).
- [38] Fan, Y.; Fowler, G. D.; Zhao, M. The Past, Present and Future of Carbon Black as a Rubber Reinforcing Filler – A Review. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *247*, 119115.
- [39] *Fiche Complète Noir de Carbone (CAS 1333-86-4)*; Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail.
- [40] *Carbon Black User's Guide, Safety, Health & Environmental Information*; International Carbon Black Association, **2004**.
- [41] Moulin, L. Vapothermolyse des pneus usagés. Valorisation du noir de carbone récupéré, relation procédé-produit, Université de Toulouse, **2012**.
- [42] Poisson, R. Le Noir de Carbone. *L'actualité chimique* **2015**, *315*, 63–64.
- [43] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nature Materials* **2007**, *6*, 183–191.
- [44] Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Graphene/Elastomer Nanocomposites. *Carbon* **2015**, *95*, 460–484..

Références Bibliographiques

- [45] Varghese, T. V.; Ajith Kumar, H.; Anitha, S.; Ratheesh, S.; Rajeev, R. S.; Lakshmana Rao, V. Reinforcement of Acrylonitrile Butadiene Rubber Using Pristine Few Layer Graphene and Its Hybrid Fillers. *Carbon* **2013**, *61*, 476–486.
- [46] Frasca, D.; Schulze, D.; Wachtendorf, V.; Huth, C.; Schartel, B. Multifunctional Multilayer Graphene/Elastomer Nanocomposites. *European Polymer Journal* **2015**, *71*, 99–113.
- [47] Kim, H.; Miura, Y.; Macosko, C. W. Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (11), 3441–3450.
- [48] Rånby, B. Photodegradation and Photo-Oxidation of Synthetic Polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1989**, *15*, 237–247.
- [49] Scott, G. Initiation Processes in Polymer Degradation. *Polymer Degradation and Stability* **1995**, *48* (3), 315–324. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00090-9](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00090-9).
- [50] Gardette, J.-L.; Baba, M.; Mailhot, B.; Morlat-Thérias, S. Photodégradation des matériaux polymères. *L'Actualité chimique Polymère et lumière-317*, **2008**.
- [51] Celina, M. C. Review of Polymer Oxidation and Its Relationship with Materials Performance and Lifetime Prediction. *Polymer Degradation and Stability* **2013**, *98* (12), 2419–2429.
- [52] Habib, M. I. M. Applications Des Méthodes de l'analyse Thermique à l'étude Du Vieillessement Des Polymères, Université Blaise Pascal, 2013.
- [53] Gardette, J. L.; Gaumet, S.; Lemaire, J. Photooxidation of Poly(Vinyl Chloride). 1. A Reexamination of the Mechanism. *Macromolecules* **1989**, *22* (6), 2576–2581.
- [54] Piton, M.; Rivaton, A. Photooxidation of Polybutadiene at Long Wavelengths ($\lambda > 300\text{nm}$). *Polymer Degradation and Stability* **1996**, *53*, 343–359.
- [55] Guzzo, M.; De Paoli, M.-A. The Photo-Oxidation of EPDM Rubber: Part V—Mechanical Properties Degradation of Vulcanized Filled Samples. *Polymer Degradation and Stability* **1992**, *38* (1), 41–45.
- [56] Colin, X.; Mavel, A.; Marais, C.; Verdu, J. Interaction between Cracking and Oxidation in Organic Matrix Composites. *Journal of Composite Materials* **2005**, *39* (15), 1371–1389.
- [57] Karimi, S.; Helal, E.; Gutierrez, G.; Moghimian, N.; Madinehei, M.; David, E.; Samara, M.; Demarquette, N. A Review on Graphene's Light Stabilizing Effects for Reduced Photodegradation of Polymers. *Crystals* **2020**, *11* (1), 3.
- [58] Richaud, E.; Verdu, J. Vieillessement chimique des polymères - Physicochimie de la stabilisation. *Techniques de l'ingénieur* **2012**, *Plastiques et composites (AM3153 V2)*.
- [59] White, J. R. Polymer Ageing: Physics, Chemistry or Engineering? Time to Reflect. *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9* (11–12), 1396–1408.
- [60] Grassie, N.; Heaney, A. Thermal Degradation of Copolymers of Butadiene and Acrylonitrile. *European Polymer Journal* **1974**, *10*, 415–424.
- [61] Budrugaec, P. Accelerated Thermal Ageing of Nitrile-Butadiene Rubber under Air Pressure. *Polymer Degradation and Stability* **1995**, *47* (1), 129–132.
- [62] Celina, M.; Wise, J.; Ottesen, D. K.; Gillen, K. T.; Clough, R. L. Oxidation Profiles of Thermally Aged Nitrile Rubber. *Polymer Degradation and Stability* **1998**, *60* (2–3), 493–504.
- [63] Delor-Jestin, F.; Barrois-Oudin, N.; Cardinet, C.; Lacoste, J.; Lemaire, J. Thermal Ageing of Acrylonitrile-Butadiene Copolymer. *Polymer Degradation and Stability* **2000**, *70* (1), 1–4.

Références Bibliographiques

- [64] Zhao, J.; Yang, R.; Iervolino, R.; Barbera, S. Investigation of Crosslinking in the Thermo-oxidative Aging of Nitrile-Butadiene Rubber. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132* (3).
- [65] Pazur, R. J.; Cormier, J. G.; Korhan-Taymaz, K. The effect of acrylonitrile content on the thermo-oxidative aging of nitrile rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **2014**, *87* (1), 53–69.
- [66] Liu, J.; Li, X.; Xu, L.; Zhang, P. Investigation of Aging Behavior and Mechanism of Nitrile-Butadiene Rubber (NBR) in the Accelerated Thermal Aging Environment. *Polymer Testing* **2016**, *54*, 59–66.
- [67] Li, B.; Li, S.; Shen, M.; Xiao, Y.; Zhang, J.; Xiong, G.; Zhang, Z. Tribological Behaviour of Acrylonitrile-Butadiene Rubber under Thermal Oxidation Ageing. *Polymer Testing* **2021**, *93*, 106954.
- [68] Adam, C.; Lacoste, J.; Lemaire, J. Photo-Oxidation of Elastomeric Materials: Part 3 - Photo-Oxidation of Acrylonitrile-Butadiene Copolymer. *Polymer Degradation and Stability* **1990**, *27* (1), 85–97.
- [69] Delor-Jestin, F. Comportement Thermique et Photochimique à Long Terme d'élastomères Pour Applications Dans Le Secteur Automobile, Université Blaise Pascal, **1996**.
- [70] Cardona, F.; Hill, D. J. T.; Pomery, P. J.; Whittaker, A. K. A Comparative Study of the Effects of UV- and γ -Radiation on Copolymers of Acrylonitrile/Butadiene. *Polymer International* **1999**, *48* (10), 985–992.
- [71] Skowronski, T. A.; Rabek, J. F.; Rånby, B. Photo-Oxidation of Copolymers of Butadiene and Acrylonitrile. *Polymer Degradation and Stability* **1983**, *5* (3), 173–188.
- [72] Scott, G.; Tahan, M. Comparison of the Photo-Oxidative Behaviour of Some Polybutadiene-Based Polyblends. *European Polymer Journal* **1977**, *13* (12), 981–987.
- [73] Adam, C.; Lacoste, J.; Lemaire, J.; Pascal, B. Photo-Oxidation of Elastomeric Materials. Part I-Photo- Oxidation of Polybutadienes. *Polymer Degradation and Stability* **1989**, *24*, 185–200.
- [74] De Paoli, M.-A. The Chemical Effects of Photo-Oxidation on Butadiene Rubber. *European Polymer Journal* **1983**, *19* (9), 761–768.
- [75] Kagiya, V. T.; Takemoto, K. Crosslinking and Oxidation of 1, 2-Polybutadiene by UV Irradiation. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1976**, *10* (5), 795–810.
- [76] Celina, M.; Wise, J.; Ottesen, D. K.; Gillen, K. T.; Clough, R. L. Correlation of Chemical and Mechanical Property Changes during Oxidative Degradation of Neoprene. *Polymer Degradation and Stability* **2000**, pp 171–184.
- [77] Mertz, G. Evolution Des Propriétés Physico-Chimiques et Mécaniques de Composite à Base de Caoutchoucs Lors Du Photo-Vieillessement, Institut National Polytechnique de Lorraine, **2011**.
- [78] Starnes, W. H. Structural and Mechanistic Aspects of the Thermal Degradation of Poly(Vinyl Chloride). *Progress in Polymer Science* **2002**, *27* (10), 2133–2170.
- [79] Starnes, W. H.; Edelson, D. Mechanistic Aspects of the Behavior of Molybdenum(VI) Oxide as a Fire-Retardant Additive for Poly(Vinyl Chloride). An Interpretive Review. *Macromolecules* **1979**, *12* (5), 797–802. <https://doi.org/10.1021/ma60071a001>.
- [80] Owen, E. D., Degradation and Stabilisation of PVC; Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, **1984**.

Références Bibliographiques

- [81] Hjertberg, T.; Sörvik. On the Influence of HCl on the Thermal Degradation of Poly(Vinyl Chloride). *Journal of Applied Polymer Science* **1978**, *22* (9), 2415–2426.
- [82] Chabrol, A.; Girois, S. Stabilisation du PVC. *Techniques de l'ingénieur* **2013**, *Plastiques et composites (AM3233 V2)*.
- [83] Gardette, J.-L.; Lemaire, J. Wavelength Effects on the Discoloration and Oxidation of Poly(Vinyl Chloride). *Polymer Degradation and Stability* **1989**, *25* (2–4), 293–306.
- [84] Geddes, W. C. The Thermal Decomposition of Polyvinylchloride—I. Kinetics of Dehydrochlorination. *European Polymer Journal* **1967**, *3* (2), 267–281.
- [85] Abbàs, K. B.; Sörvik, E. M. On the Thermal Degradation of Poly(Vinyl Chloride). II. The Effect of Atmosphere. *Journal of Applied Polymer Science* **1973**, *17* (12), 3577–3594.
- [86] Gardette, J.-L.; Lemaire, J. Photothermal and Thermal Oxidations of Rigid, Plasticized and Pigmented Poly(Vinyl Chloride). *Polymer Degradation and Stability* **1991**, *34* (1–3), 135–167.
- [87] Jian, L.; Dafei, Z.; Deren, Z. The Photo-Degradation of PVC: Part II—Structural Changes in PVC Chains. *Polymer Degradation and Stability* **1991**, *31* (1), 1–7.
- [88] Osawa, Z.; Aiba, M. Initiation Mechanism of the Photo-Degradation of Poly(Vinyl Chloride). *Polymer Photochemistry* **1982**, *2* (6), 397–407.
- [89] Winkler, D. E. Mechanism of Polyvinyl Chloride Degradation and Stabilization. *Journal of Polymer Science* **1959**, *35* (128), 3–16.
- [90] Schiller, M. *PVC Additives: Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability*; Hanser: München, **2015**.
- [91] Abbàs, K. B.; Sörvik, E. M. Heat Stabilizers for Poly (Vinyl Chloride). I. Synergistic Systems Based on Calcium/Zinc Stearate. *Journal of Vinyl and Additive Technology* **1980**, *2* (2), 87–94.
- [92] Šimon, P.; Oremusová, J.; Valko, L.; Kovařík, P. Influence of Metal Stearates on Thermal Stability of Polyvinyl Chloride) II. Magnesium Stearate. *Chem. Papers* **1991**, *145* (1), 127–134
- [93] Wang, M.; Li, H.; Tang, X.; Huang, X. Effect of Calcium Stearates and Zinc Stearates on Polyene Formation of Poly(Vinyl Chloride) under Degradation. *Journal of Elastomers & Plastics* **2013**, *45* (2), 173–186.
- [94] Asawakosinchai, A.; Jubsilp, C.; Mora, P.; Rimdusit, S. Organic Heat Stabilizers for Polyvinyl Chloride (PVC): A Synergistic Behavior of Eugenol and Uracil Derivative. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2017**, *26* (10), 4781–4788.
- [95] Asawakosinchai, A.; Jubsilp, C.; Rimdusit, S. Organic Based Heat Stabilizers for PVC: A Safer and More Environmentally Friendly Alternatives. *Key Engineering Materials* **2015**, *659*, 321–326.
- [96] Ge, X.; Culyba, E. K.; Grinnell, C. L.; Zestos, A. G.; Starnes, W. H. Mechanism of Action and Effectiveness of Ester Thiols as Thermal Stabilizers for Poly(Vinyl Chloride). *Journal of Vinyl and Additive Technology* **2007**, *13* (4), 170–175.
- [97] Chen, X.; Wang, J.; Shen, J. Effect of UV-Irradiation on Poly(Vinyl Chloride) Modified by Methyl Methacrylate–Butadiene–Styrene Copolymer. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *87* (3), 527–533.
- [98] Kolawole, E. G.; Agboola, M. O. Environmental Degradation of Some Polymer Blends. Blends of Polystyrene with Acrylonitrile Butadiene Styrene, Poly(Vinyl Chloride), and Polybutadiene and Blends of Polybutadiene with Poly(Vinyl Chloride). *Journal of Applied Polymer Science* **1982**, *27* (7), 2317–2335.

Références Bibliographiques

- [99] Chai, R. D.; Zhang, J. Synergistic Effect of Hindered Amine Light Stabilizers/Ultraviolet Absorbers on the Polyvinyl Chloride/Powder Nitrile Rubber Blends during Photodegradation. *Polymer Engineering & Science* **2013**, *53* (8), 1760–1769.
- [100] Lala, D.; Rabek, J. F.; Rånby, B. Photo-Degradation and Photo-Stabilisation of the Two-Phase System Poly(Vinyl Chloride)-Polybutadiene. *Polymer Degradation and Stability* **1981**, *3* (4), 307–321.
- [101] Mailhot, B.; Morlat, S.; Gardette, J.-L. Photooxidation of Blends of Polystyrene and Poly(Vinyl Methyl Ether): FTIR and AFM Studies. *Polymer* **2000**, *41* (6), 1981–1988.
- [102] Waldman, W. R.; De Paoli, M.-A. Photodegradation of Polypropylene/Polystyrene Blends: Styrene–Butadiene–Styrene Compatibilisation Effect. *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93* (1), 273–280.
- [103] Skowronski, T.; Rabek, J. F.; Rånby, B. Photodegradation of Some Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Blends: PVC/Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Copolymers and PVC/Butadiene-Acrylonitrile (NBR) Copolymers: Photodegradation of Some Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Blends. *Polymer Engineering & Science* **1984**, *24* (4), 278–286.
- [104] Manoj, N. R.; De, P. P. Hot Air and Fuel Ageing of Poly(Vinyl Chloride)/Nitrile Rubber and Poly(Vinyl Chloride) /Hydrogenated Nitrile Rubber Blends, *Polymer Degradation and Stability* **1994**, *44*, 43-47
- [105] Gruver, J. T.; Rollmann, K. W. Antioxidant Properties of Carbon Black in Unsaturated Elastomers. Studies with Cis-Polybutadiene. *Journal of Applied Polymer Science* **1964**, *8* (3), 1169–1183.
- [106] Kovács, E.; Wolkober, Z. The Effect of the Chemical and Physical Properties of Carbon Black on the Thermal and Photooxidation of Polyethylene: CARBON BLACK IN POLYETHYLENE OXIDATION. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* **1976**, *57* (1), 171–180.
- [107] Mwila, J.; Mirafatab, M.; Horrocks, A. R. Effect of Carbon Black on the Oxidation of Polyolefins—An Overview. *Polymer Degradation and Stability* **1994**, *44* (3), 351–356.
- [108] Liu, M.; Horrocks, A.R. Effect of Carbon Black on UV stability of LLDPE films under artificial weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability* **2002**, *75* (3), 485-499
- [109] Winn, H.; Shelton, J. R.; Turnbull, D. Role of Carbon in Oxidation of GR-S Vulcanizates. *Industrial And Engineering Chemistry* **1946**, *38* (10).
- [110] Frasca, D.; Schulze, D.; Wachtendorf, V.; Krafft, B.; Rybak, T.; Schartel, B. Multilayer Graphene/Carbon Black/Chlorine Isobutyl Isoprene Rubber Nanocomposites. *Polymers* **2016**, *8* (3), 95.
- [111] Mistretta, M. C.; Botta, L.; Vinci, A. D.; Ceraulo, M.; La Mantia, F. P. Photo-Oxidation of Polypropylene/Graphene Nanoplatelets Composites. *Polymer Degradation and Stability* **2019**, *160*, 35–43.
- [112] Qiu, Y.; Wang, Z.; Owens, A. C. E.; Kulaots, I.; Chen, Y.; Kane, A. B.; Hurt, R. H. Antioxidant Chemistry of Graphene-Based Materials and Its Role in Oxidation Protection Technology. *Nanoscale* **2014**, *6* (20), 11744–11755.
- [113] Cui, Y.; Kundalwal, S. I.; Kumar, S. Gas Barrier Performance of Graphene/Polymer Nanocomposites. *Carbon* **2016**, *98*, 313–333.
- [114] Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. Multifunctional Polypropylene Composites Produced by Incorporation of Exfoliated Graphite Nanoplatelets. *Carbon* **2007**, *45* (7), 1446–1452.

Références Bibliographiques

- [115] Gardette, J.-L.. Caractérisation des polymères par spectrométrie optique. *Techniques de l'ingénieur* **1996**, Mesures-Analyses (P3762 V1)
- [116] Thunderdome™ User's Manual, **1997**.
- [117] Tanford C. *Physical Chemistry of Macromolecules, Chapitre 4*, John Wiley.; **1961**.
- [118] Saleh, K.; Guigon, P. Caractérisation et analyse des poudres - Propriétés physiques des solides divisés. *Techniques de l'ingénieur* **2009**, (J2251 V1) .
- [119] Charpin, J.; Rasneur, B. Caractérisation de la texture poreuse des matériaux. *Techniques de l'ingénieur* **1987**, Archives [P1050 V1).
- [120] Adam, C. Etude Des Mécanismes de Photo-Oxydation d'élastomères Diéniques, Université Blaise Pascal, **1989**.
- [121] Baba, M.; Gardette, J.-L.; Lacoste, J. Crosslinking on Ageing of Elastomers: I. Photoageing of EPDM Monitored by Gel, Swelling and DSC Measurements. *Polymer Degradation and Stability* **1999**, 63 (1), 121–126.
- [122] Bussière, P.-O.; Gardette, J.-L.; Lacoste, J.; Baba, M. Characterization of Photodegradation of Polybutadiene and Polyisoprene: Chronology of Crosslinking and Chain-Scission. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 88 (2), 182–188.
- [123] Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, Ch. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* **1986**, 56 (9), 930–933.
- [124] Bussiere, P.-O. Etude des conséquences de l'évolution de la structure chimique sur la variation des propriétés physiques de polymères soumis à un vieillissement photochimique, **2012**.
- [125] Nony, L. Analyse de la microscopie de force dynamique : application à l'étude de l'ADN, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, **2000**.
- [126] Houssat, M. Nanocomposite Electrical Insulation: Multiscale Characterization and Local Phenomena Comprehension, Université de Toulouse, **2020**.
- [127] Bowen, W. R.; Hilal, N. *Atomic Force Microscopy in Process Engineering: An Introduction to AFM for Improved Processes and Products*; Elsevier: Amsterdam Boston Paris [etc.], **2009**.
- [128] Derjaguin, B.V.; Muller, V.M.; TOPOROV Y.P. Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particle. *Journal of Colloid and Interface Science* **1975**, 53 (2) 314-326
- [129] Mailhot, B.; Bussière, P.-O.; Rivaton, A.; Morlat-Thérias, S.; Gardette, J.-L. Depth Profiling by AFM Nanoindentations and Micro-FTIR Spectroscopy for the Study of Polymer Ageing. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25 (2), 436–440..
- [130] Mertz, G.; Hassouna, F.; Leclère, P.; Dahoun, A.; Toniazzo, V.; Ruch, D. Correlation between (Nano)-Mechanical and Chemical Changes Occurring during Photo-Oxidation of Filled Vulcanised Styrene Butadiene Rubber (SBR). *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97 (11), 2195–2201.
- [131] Flory, P. J.; Rehner, J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics* **1943**, 11 (11), 521–526.
- [132] Kraus, G. Swelling of Filler-Reinforced Vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science* **1963**, 7 (3), 861–871.
- [133] Flory, P. J. Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures. *The Journal of Chemical Physics* **1950**, 18 [1], 108–111. <https://doi.org/10.1063/1.1747424>.
- [134] Macron, J. Hydrogels en Milieux Immérgés : De l'Adhésion Macroscopique aux Mécanismes Moléculaires, **2014**.
- [135] HALARY, J. L.; LAUPETRE, F.; MONNERIE, L. *Mécanique de Matériaux Polymères*, Belin.; **2008**.

Références Bibliographiques

- [136] Guth, E. Theory of Filler Reinforcement. *Journal of Applied Physics* **1945**, *16* (1), 20–25.
- [137] Sosson, F. Evolution Des Propriétés Viscoélastiques d'élastomères Chargés Soumis à Des Sollicitations Mécaniques Dynamiques, Université du sud Toulon-Var, **2007**.
- [138] Mailhot, B.; Gardette, J.-L. Mechanism of Thermolysis, Thermooxidation and Photooxidation of Polyacrylonitrile. *Polymer Degradation and Stability* **1994**, *44* (2), 223–235.
- [139] Xiaojiang, Z.; Pu, H. H.; Yanheng, Y.; Junfeng, L. A FT-IR Study on NBR / PVC, BR / PVC, and BR / PVC / NBR Blends. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* **1989**, *27* (7), 223–227.
- [140] Agarwal, K.; Prasad, M.; Chakraborty, A.; Vishwakarma, C. B.; Sharma, R. B.; Setua, D. K. Studies on Phase Morphology and Thermo-Physical Properties of Nitrile Rubber Blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2011**, *104* (3), 1125–1133.
- [141] Manoj, N. R.; De, P. P. An Investigation of the Chemical Interactions in Blends of Poly(Vinyl Chloride) and Nitrile Rubber during Processing. *Polymer* **1998**, *39* (3), 733–741.
- [142] Hjertberg, T.; Sörvik, E. M. Thermal Degradation of PVC. In *Degradation and stabilisation of PVC*; **1984**; pp 21–80.
- [143] Kawashima, T.; Ogawa, T. Prediction of the Lifetime of Nitrile-Butadiene Rubber by FT-IR. *Analytical Sciences* **2005**, *21* (12), 1475–1478.
- [144] Musto, P.; Ragosta, G.; Abbate, M.; Scarinzi, G. Photo-Oxidation of High Performance Epoxy Networks: Correlation between the Molecular Mechanisms of Degradation and the Viscoelastic and Mechanical Response. *Macromolecules* **2008**, *41* (15), 5729–5743.
- [145] Krimm, S.; Folt, V. L.; Shipman, J. J.; Berens, A. R. Infrared Spectra and Assignments for Polyvinyl Chloride and Deuterated Analogs. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1963**, *1* (8), 2621–2650.
- [146] Rabek, Jan. F. *Polymer Photodegradation: Mechanism and experimental methods*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1995.
- [147] Zhao, J.; Yang, R.; Iervolino, R.; Barbera, S. CHANGES OF CHEMICAL STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTY LEVELS DURING THERMO-OXIDATIVE AGING OF NBR. *Rubber Chemistry and Technology* **2013**, *86* (4), 591–603.
- [148] Budrugaec, P. Thermooxidative Degradation of Some Nitrile-Butadiene Rubbers. *Polymer Degradation and Stability* **1992**, *38* (2), 165–172.
- [149] Manoj, N. R.; De, P. P. Hot Air and Fuel Ageing of Poly(Vinyl Chloride)/Nitrile Rubber and Poly(Vinyl Chloride) /Hydrogenated Nitrile Rubber Blends. *Polymer Degradation and Stability* **1994**, No. 44, 43–47.
- [150] Berthumeyrie, S.; Collin, S.; Bussiere, P.-O.; Therias, S. Photooxidation of Cellulose Nitrate: New Insights into Degradation Mechanisms. *Journal of Hazardous Materials* **2014**, *272*, 137–147.
- [151] HALARY, J. L.; Lauprêtre, F. *De La Macromolécule Au Matériau Polymère*, Belin.; **2006**.
- [152] Peng, Y.-Y.; Diaz Dussan, D.; Narain, R. Thermal, Mechanical, and Electrical Properties. In *Polymer Science and nanotechnology: fundamentals and applications*; Elsevier Applied Science, 2020; pp 179–201.
- [153] Larché, J.-F.; Bussière, P.-O.; Thérias, S.; Gardette, J.-L. Photooxidation of Polymers: Relating Material Properties to Chemical Changes. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97* (1), 25–34.

Références Bibliographiques

- [154] FAKIROV, S.; BALTÁ CALLEJA, F. J.; KRUMOVA, M. On the Relationship between Microhardness and Glass Transition Temperature of Some Amorphous Polymers. *J. Polym. Sci.* **1999**, *37*, 1413–1419.
- [155] Robertson, C. G.; Hardman, N. J. Nature of Carbon Black Reinforcement of Rubber: Perspective on the Original Polymer Nanocomposite. *Polymers* **2021**, *13* (4), 538.
- [156] Pereira Negri, R. B.; Monteiro Fonseca Thomé da Silva, A. H.; Furtado de Sousa, A. M.; da Silva, A. L. N.; Brum Dutra da Rocha, E. Improved Mechanical and Rheological Behavior of Nitrile Rubber Reinforced with Multi-Walled Carbon Nanotubes and Carbon Black Dual-Filler System. *Materials Today Communications* **2021**, *26*, 101884.
- [157] Sivaselvi, K.; Varma, V. S.; Harikumar, A.; Jayaprakash, A.; Sankar, S.; Krishna, C. Y.; Gopal, K. Improving the Mechanical Properties of Natural Rubber Composite with Carbon Black (N220) as Filler. *Materials Today: Proceedings* **2021**, *42*, 921–925.
- [158] Rozik, N.N.; Abd-El-Messieh, S.L.; Cairo, D. Physical Studies on NBR Waste PVC Blends Reinforced with Calcium Carbonate and Carbon Black, *Testing and measuring* **2010**, 114–119
- [159] Burgess, K. A.; Sweitzer, C. W. Inhibition of Rubber Oxidation by Carbon Black. *Industrial and engineering chemistry* **1955**, *47* (9), 1820–1824.
- [160] Delor-Jestin, F.; Lacoste, J.; Barrois-Oudin, N.; Cardinet, C.; Lemaire, J. 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* **2000**.
- [161] Liu, M.; Horrocks, A. R. Effect of Carbon Black on UV Stability of LLDPE Films under Artificial Weathering Conditions. *Polymer Degradation and Stability* **2002**, *75* (3), 485–499.
- [162] Arnaud, R.; Lemaire, J.; Quemner, J.; Roche, G. Degradations photothermiques de polyethylenes reticules—I. *European Polymer Journal* **1976**, *12* (8), 499–504.
- [163] Kartout, C. Vieillissement Thermo-Oxydant et Rupture d'un EPDM, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, **2016**.
- [164] Vymazal, Z.; Švorčík, V. Photodegradation of PVC Stabilized with Cadmium Stearate- II. *European Polymer Journal* **1985**, *21* (12), 1035–1038.
- [165] Vymazal, Z.; Švorčík, V.; Volka, K.; Vymazalová, Z. Photodegradation of PVC Stabilized by Ba, Ca, Cd and Zn Stearates. *European Polymer Journal* **1985**, *21* (2), 151–154.
- [166] Vymazal, Z.; Švorčík, V.; Volka, K.; Vymazalová, Z. Photodegradation of PVC Stabilized with Cadmium Stearate—I. *European Polymer Journal* **1985**, *21* (10), 899–902.
- [167] Anton-Prinet, C.; Mur, G.; Gy, M.; Audouinc, L.; VerduC, J. Photoageing of Rigid PVC-I. Films Containing Ca/Zn Thermal Stabiliser. *Polymer Degradation and Stability* **1998**, No. 60, 260–273.
- [168] Mertz, G. Effect of Coated Rutile TiO₂ and Disazopyrazolone Dye Additives on Unvulcanized Styrene Butadiene Rubber during Photo-Ageing. *Journal of Engineering Materials and Technology* **2012**, *134*, 1–7.
- [169] Gardette, J.-L.; Philippart, J.-L. Perturbation of the Photochemistry of Poly(Vinyl Chloride) by a Conventional Aromatic Plasticizer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1988**, *43* (2), 221–231.
- [170] Hollande, S.; Laurent, J.-L. Study of Discolouring Change in PVC, Plasticizer and Plasticized PVC Films. *Polymer Degradation and Stability* **1997**, *55* (2) 141–145.
- [171] Baljon, A. R. C.; Robbins, M. O. Simulations of Crazing in Polymer Glasses: Effect of Chain Length and Surface Tension. *Macromolecules* **2001**, *34* (12), 4200–4209.

Références Bibliographiques

- [172] Horrocks, A. R.; Mwila, J.; Miraftab, M.; Liu, M.; Chohan, S. S. The Influence of Carbon Black on Properties of Orientated Polypropylene 2. Thermal and Photodegradation. *Polymer Degradation and Stability* **1999**.
- [173] Lee, C.; Wei, X.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, 321–385.
- [174] Kuilla, T.; Bhadra, S.; Yao, D.; Kim, N. H.; Bose, S.; Lee, J. H. Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites. *Progress in Polymer Science* **2010**, 35 (11), 1350–1375.
- [175] Kumar, V.; Hanel, T.; Giannini, L.; Galimberti, M.; Giese, U. Graphene Reinforced Synthetic Isoprene Rubber Nanocomposites. *Elastomers and plastics* **2014**, 38–46.
- [176] Goodwin, D. G.; Shen, S.-J.; Lyu, Y.; Lankone, R.; Barrios, A. C.; Kabir, S.; Perreault, F.; Wohlleben, W.; Nguyen, T.; Sung, L. Graphene/Polymer Nanocomposite Degradation by Ultraviolet Light: The Effects of Graphene Nanofillers and Their Potential for Release. *Polymer Degradation and Stability* **2020**, 182, 109365.
- [177] Kolanthai, E.; Bose, S.; Bhagyashree, K. S.; Bhat, S. V.; Asokan, K.; Kanjilal, D.; Chatterjee, K. Graphene Scavenges Free Radicals to Synergistically Enhance Structural Properties in a Gamma-Irradiated Polyethylene Composite through Enhanced Interfacial Interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17 (35), 22900–22910.
- [178] Kang, H.; Zuo, K.; Wang, Z.; Zhang, L.; Liu, L.; Guo, B. Using a Green Method to Develop Graphene Oxide/Elastomers Nanocomposites with Combination of High Barrier and Mechanical Performance. *Composites Science and Technology* **2014**, 92, 1–8.
- [179] Coran, A. Y.; Donnet, J.-B. The Dispersion of Carbon Black in Rubber Part III. The Effect of Dispersion Quality on the Dynamic Mechanical Properties of Filled Natural Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **1992**, 65, 1016–1041.
- [180] Accorsi, J. V. The Impact of Carbon Black Morphology and Dispersion on the Weatherability of Polyethylene, *International Wire & Cable Symposium* **1999**, Atlantic City.
- [181] Möwes, M. M.; Fleck, F.; Klüppel, M. Effect of filler surface activity and morphology on mechanical and dielectric properties of nbr/graphene nanocomposites. *Rubber Chemistry and Technology* **2014**, 87 (1), 70–85.
- [182] Celina, M.; Wise, J.; Ottesen, D. K.; Gillen, K. T.; Clough, R. L. Correlation of Chemical and Mechanical Property Changes during Oxidative Degradation of Neoprene. *Polymer Degradation and Stability* **2000**, 68 (2), 171–184.

Résumé - Abstract

Résumé – Les mélanges NBR/PVC sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles, notamment pour la production de tuyaux flexibles en charge de transporter divers carburants. En conditions naturelles d'utilisation, les facteurs environnementaux peuvent entraîner la dégradation de ces matériaux. Cette dégradation mène à une perte de propriétés fonctionnelles des mélanges NBR/PVC qui ne seront alors plus en mesure de remplir le cahier des charges initial. Dans ce travail de recherche, nous nous sommes particulièrement intéressés à un phénomène qui est l'apparition de craquelures. Pour comprendre ce qui mène à la formation de craquelure en surface de matériaux en NBR/PVC, nous nous sommes focalisés sur l'impact de la lumière combinée à l'oxygène (photooxydation) et la formation de profil de dégradation au sein du matériau. Un profil de dégradation étant une différence de propriété entre la surface et le cœur d'un échantillon généralement épais. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé une méthodologie dite « multi-échelles » ; nous avons étudié les changements qui surviennent à toute échelle du matériau, allant des modifications chimiques aux modifications des propriétés mécaniques. L'objectif étant d'identifier ces changements et de les corrélés entre eux afin de comprendre ce qui gouverne la dégradation des mélanges NBR/PVC. Nous avons tout d'abord travaillé sur des échantillons modèles auxquels nous avons appliqué notre méthode d'analyse afin de la valider puis nous avons ensuite complexifié les formulations étudiées. L'un des points de notre travail a porté sur l'amélioration de la photostabilité des mélanges NBR/PVC grâce à l'ajout de graphène, décrit dans la littérature comme un stabilisant prometteur. Nous avons comparé des mélanges avec du noir de carbone et des mélanges avec graphène pour tester son efficacité.

Mots-clés : Photooxydation, mélanges NBR/PVC, élastomère, craquelures, corrélation multi-échelle, graphène, noir de carbone

Abstract - NBR/PVC blends are used in many industrial applications, including the production of flexible hoses for transporting various fuels. Under natural conditions of use, environmental factors can lead to degradation of these materials. This degradation leads to a loss of functional properties in the NBR/PVC blends, which are then no longer able to fulfil the requirements. In this research work, we were particularly interested in the phenomenon of cracking. To understand what generates to the formation of cracks on the surface of NBR/PVC materials, we focused on the impact of light combined with oxygen (photooxidation) and the formation of degradation profiles within the material. A degradation profile is a difference in property between the surface and the core of a generally thick sample. To carry out this study, we used a 'multi-scale' methodology; we studied the changes that occur at every scale of the material, from changes in chemical structure to changes in mechanical properties. The aim was to identify these modifications and correlate them in order to understand what governs the degradation of NBR/PVC blends. We first worked on model samples and applied our analysis method in order to validate it, and then we made the formulations more complex. One of the focuses of our work was to improve the photostability of NBR/PVC blends. To this end, we studied the degradation of these blends in the presence of graphene, described in the literature as a promising stabilizer, which we compared to blends with carbon black to test the stabilizing effect of graphene.

Keywords: Photooxidation, NBR/PVC blends, elastomer, cracking, multiscale correlation, graphene, carbon black