

Etude des conséquences de l'évolution de la structure chimique sur la variation des propriétés physiques de polymères soumis à un vieillissement photochimique

Pierre-Olivier Bussiere

▶ **To cite this version:**

Pierre-Olivier Bussiere. Etude des conséquences de l'évolution de la structure chimique sur la variation des propriétés physiques de polymères soumis à un vieillissement photochimique. Chimie théorique et/ou physique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2005. Français. NNT : 2005CLF21598 . tel-00677818

HAL Id: tel-00677818

https://theses.hal.science/tel-00677818

Submitted on 9 Mar 2012

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.

N° d'Ordre : D.U. **1598**

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
(U.F.R de Recherche Scientifique et Technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 178

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
Spécialité : Chimie-Physique

Par

Pierre-Olivier BUSSIERE
Diplômé d'Etudes Approfondies en Chimie des Transformations

ETUDE DES CONSEQUENCES DE L'EVOLUTION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE SUR LA VARIATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DE POLYMERES SOUMIS À UN VIEILLISSEMENT PHOTOCHIMIQUE.

Soutenance publique le 25 octobre 2005, devant la commission d'examen :

Président :	Pr. J-L. GARDETTE
Rapporteurs :	Pr. M. BROGLY Pr. J-P. FOUASSIER
Examinateurs :	Pr. T. COHEN-BOUHACINA Dr. B. MAILHOT Dr. A. RIVATON
Membres Invités :	Dr. M. BABA Dr. E. PARIS

Ce travail de recherche a été effectué au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand (UMR UBP-CNRS 6505), dirigé par Madame Claire Richard, Directeur de recherche au CNRS.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jean-Luc Gardette, responsable du groupe Photochimie Macromoléculaire, d'avoir accepté la présidence de ma thèse. Qu'il sache que j'ai apprécié la confiance qu'il m'a accordée et l'autonomie qu'il m'a donnée tout au long de ces trois années passées au laboratoire. Ses qualités humaines ont toujours permis des échanges intéressants, sympathiques et structurants. Je le remercie également pour le savoir qu'il m'a transmis.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame Bénédicte Mailhot, Maître de conférences, et à Madame Agnès Rivaton, Chargé de recherche au CNRS, qui ont co-dirigié cette thèse. Qu'elles soient assurées de ma reconnaissance pour l'aide et les précieux conseils qu'elles m'ont toujours prodigués au cours de ce travail ainsi que pour l'attention et la confiance qu'elles m'ont toujours accordées.

Je remercie également Monsieur le Professeur Jean-Pierre Fouassier de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse et Monsieur le Professeur Maurice Brogly de l'institut de Chimie des Surfaces et Interfaces de Mulhouse pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université

J'associerai à ces remerciements Madame la Professeur Touria Cohen-Bouhacina du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne de l'Université de Bordeaux pour avoir examiné ce document et accepté de faire partie des membres de mon jury. Je ne manquerai pas de remercier Monsieur Mohamed Baba, Maître de conférence à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand et Monsieur Emmanuel Paris de la société VEECO pour avoir fait partie de mon jury.

Qu'il me soit permis d'associer à mes remerciements les personnes du laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire qui m'ont apporté leur aide et leurs précieux conseils durant cette thèse et plus particulièrement Mesdames Sandrine Morlat-Thérias, Yaël Israeli, Nicole Nénot, Elisabeth Fanton, Florence Jestin, ainsi que Messieurs Lawrence Frezet, pour les profils infra rouge, et Pascal de Sainte Claire, pour la simulation.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont apporté leur contribution à ce travail.

Merci à Monsieur le Professeur Jacques Lemaire qui m'a accueilli au sein du Centre National d'Evaluation de la Photoprotection

Merci à Sylvie Bonhomme, Christine Cluzel, Narcisse Siampringue et Nicolas Pichon pour leurs conseils avisés.

Merci à Monsieur le Professeur Jacques Lacoste, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand, pour m'avoir confié un poste de moniteur à l'ENSCCF.

Je ne peux terminer mes remerciements sans avoir une pensée pour mes amis du Bâtiment de Chimie 6 et plus particulièrement pour les nombreux membres du café philo du jeudi soir (Johnny, Fred, Johan et Myriam, Alfonso, Freddy, Sylvain, Pierre-Henry, Solène, Olivia, Namrata, Jean-Pierre, Fatima) et bien sur Cristina …

.

INTRODUCTION GENERALE……3

CHAPITRE 2: DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

2.1 DISPOSITIFS D'ETUDE DU VIEILLISSEMENT 7

2.1.1 ENCEINTE DE PHOTOVIEILLISSEMENT ARTIFICIEL ACCELERE 7

2.1.1.1 Enceinte SEPAP 12-24 7
2.1.1.2 Enceinte SEPAP 14-24 9
2.1.1.3 Irradiation en absence ou en présence d'oxygène 9
2.1.1.4 Etuve pour thermolyse et conservation des échantillons polymères 9

2.2 LES SPECTROSCOPIES 11

2.2.1 SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE 11
2.2.2 SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF) 11

2.2.2.1 IRTF en transmission 11
2.2.2.2 Microspectrophotométrie IRTF 13
2.2.2.3 Spectrophotométrie infrarouge ATR (réflexion totale atténuée) 13

2.2.3 SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE 14
2.2.4 PRINCIPE DE LA SPECTROMETRIE XPS (XRAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY) 14

2.3 LES TECHNIQUES CARACTERISANT LA REACTION DE RETICULATION 15

2.3.1 TECHNIQUES DE SOLUBILITE 15

2.3.1.1 Etude de la fraction insoluble. 15

2.3.1.1.1 Fraction de gel et taux de gonflement 15

2.3.1.2 Etude de la partie soluble. 17

2.3.2 TECHNIQUE CALORIMETRIQUE 18

2.3.2.1 Etude des transitions thermodynamiques 18
2.3.2.2 Analyse thermoporosimetrique 19

2.3.2.2.1 Principe 19
2.3.2.2.2 Théorie 21
2.3.2.2.3 Etalonnage 23
2.3.2.2.4 Validation et applications 23

2.3.3 LA SPECTROSCOPIE D'ANNIHILATION DE POSITONS 25

2.4 LA MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM) 27

2.4.1 INTRODUCTION 27
2.4.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'AFM 27

2.4.2.1 Courbes d'approche-retrait 29
2.4.2.2 Nanoindentations 33
2.4.2.3 Pointes et leviers d'AFM 35

2.4.3 UTILISATION DE L'AFM AU SEIN DU LABORATOIRE 37

2.4.3.1 Matériel utilisé 37
2.4.3.2 Indice de rugosité 39
2.4.3.3 Protocole de nanoindentations 39
2.4.3.4 Profil de rigidité 41
2.4.3.5 Nanoindentation- déplacement 42

CHAPITRE 3: COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE DU PVK (POLY (N-VINYL CARBAZOLE))

3.1 GENERALITES 45

3.1.1 SYNTHESE ET DECOUVERTE DU POLYVINYLCARBAZOLE 45
3.1.2 PROPRIETES ET APPLICATIONS 47

3.2 EVOLUTION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DU POLYMERE AU COURS DU PHOTOVIEILLISSEMENT 49

3.2.1 PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DU POLYMERE 49
3.2.2 MIS EN FORME DES ECHANTILLONS 53
3.2.3 EVOLUTION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DU POLYMERE SOUS IRRADIATION EN ABSENCE D'OXYGENE 54

3.2.3.1 Analyse par spectroscopie UV visible 55
3.2.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge 57
3.2.3.3 Mécanisme de phototransformation du PVK en absence d'oxygène 60
3.2.3.4 Caractérisation et dosage d'un photoproduit "clé" 63

3.2.4 EVOLUTION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DU POLYMERE SOUS IRRADIATION EN PRESENCE D'OXYGENE 66

3.2.4.1 Analyse par spectroscopie UV-Visible 67
3.2.4.2 Analyse par spectrophotométrie infrarouge 67
3.2.4.3 Caractérisation et dosage d'un photoproduit "clé" 73
3.2.4.4 Mécanisme de photovieillissement en présence d'oxygène 74

3.3 EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU MATERIAU 79

3.3.1 GENERALITES SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES ET PHOTOPHYSIQUES DU POLYVINYLCARBAZOLE 79

3.3.2 EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DANS L'EPAISSEUR D'UN FILM DE PVK . 80

3.3.2.1 Modification des propriétés de solubilité du PVK 81

3.3.2.1.1 Evolution de la fraction de gel 81

3.3.2.1.2 Analyse de la fraction soluble par SEC 82

3.3.2.1.3 Analyse du gonflement et détermination de la Mc du polymère 83

3.3.2.2 Analyse de la fluorescence du PVK au cours du photovieillissement. 86

3.3.2.3 Analyse et caractérisation de la réticulation du PVK au cours de la photooxydation 90

3.3.2.3.1 Thermoporosimétrie et spectroscopie d'annihilation de positons 91

3.3.2.3.2 Evolution de la température de transition vitreuse 93

3.3.3 EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSIQUES A LA SURFACE DU POLYMERE 97

3.3.3.1 Modification de l'aspect de surface du matériau 97

3.3.3.2 Evolution de la rigidité de surface du polymère au cours du photovieillissement 99

3.3.3.2.1 Evolution de la profondeur d'indentation 99

3.3.3.2.2 Evolution de l'indice de plasticité 99

3.3.3.2.3 Evolution de la rigidité de surface 103

3.3.4 EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU POLYMERE DANS L'EPAISSEUR DU FILM IRRADIE. 107

3.4 CONCLUSION 111

3.5 ETUDE DU PHOTOVIEILLISSEMENT "NATUREL" 113

CHAPITRE 4: COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE DE RESINE EPOXYS A MATRICE DGEBA / JEFFAMINE

4.1 INTRODUCTION 117

4.1.1 GENERALITES 117
4.1.2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 119

4.2 ETUDE DE LA DEGRADATION DES NANOCOMPOSITES EPOXY 121

4.2.1 MODIFICATION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE 121

4.2.1.1 Mécanisme de photooxydation de la résine époxy 121
4.2.1.2 Profil de dégradation 123
4.2.1.3 Influence de la nanocharge sur la photooxydation de la résine époxy 125

4.2.2 EVOLUTION DU COMPORTEMENT MECANIQUE 128

4.2.2.1 Partie expérimentale 129
4.2.2.2 Evolution du comportement mécanique de la résine vierge 129
4.2.2.3 Evolution du comportement mécanique du système chargé 131

4.2.2.3.1 Evolution de la rigidité des systèmes nanocomposites 131
4.2.2.3.2 Evolution du paramètre d'interaction pointe- échantillon 135

4.3 CONCLUSION 137

CHAPITRE 5: COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE D'UN POLYCARBONATE SUBSTITUE : LE TMPC

5.1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 141

5.1.1 GENERALITES 141

5.1.1.1 Historique 141
5.1.1.2 Propriétés 142
5.1.1.3 Applications 142

5.2 COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE DU TMPC 143

5.2.1 MECANISME DE DEGRADATION 143

5.2.1.1 Photovieillissement en absence d'oxygène 143
5.2.1.2 Photovieillissement oxydatif 144

5.3 ETUDE DE LA RETICULATION DU TMPC LORS D'UNE IRRADIATION EN ABSENCE D'OXYGENE. 148

5.3.1 ANALYSE DE LA SURFACE D'UN TMPC PHOTOLYSE 149
5.3.2 ANALYSE DE LA RIGIDITE DE SURFACE 151
5.3.3 ETUDE DU PROFIL DE DEGRADATION. 154

5.4 ETUDE DE LA RETICULATION EN PRESENCE D'OXYGENE. 157

5.4.1 INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LA REACTION DE RETICULATION. 157
5.4.2 EVOLUTION DE LA RUGOSITE A LA SURFACE DU TMPC PHOTOOXYDE. 159
5.4.3 ANALYSE PAR NANOINDENTATION DE LA SURFACE DU TMPC PHOTOOXYDE. 159
5.4.4 ANALYSE DU PROFIL DE DEGRADATION DU TMPC PHOTOOXYDE. 165
5.4.5 INTERPRETATION DU PROFIL DE DEGRADATION. 167

5.5 CONCLUSION 169

CONCLUSION GENERALE……173

Introduction générale

Apparus au début des années 1980 (Binning et Rohrer, prix Nobel de physique en 1986), les différents types de microscopie à sonde locale ou à champ proche comme la microscopie à force atomique (AFM) connaissent depuis un engouement de plus en plus important. Cet essor est essentiellement dû à la variété des analyses qu'il est possible d'effectuer et à la diversité des applications, notamment dans le domaine des matériaux polymères avec une double application : imager la morphologie et la structure des surfaces à différentes échelles de mesure d'une part et, d'autre part, déterminer localement et *in-situ* des propriétés physico-chimiques (électriques, magnétiques, mécaniques...). Pour brièvement décrire l'AFM, cette technique consiste à analyser la surface d'un matériau à l'aide d'une pointe de taille nanométrique dont le déplacement est contrôlé dans les trois directions de l'espace.

La microscopie à force atomique a donc trouvé au sein du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) un développement important au cours des dernières années avec comme souhait de développer cette technique pour analyser les polymères et de caractériser leur durabilité.

Le LPMM étudie l'action conjuguée de la lumière, de l'oxygène et de la température sur la durabilité des polymères. Ces différentes contraintes entraînent une perte des propriétés d'usage des polymères résultant de la modification de la structure chimique des chaînes macromoléculaires. Le mécanisme rendant compte de cette oxydation amorcée par voie photochimique peut être décrit par plusieurs types de réactions mettant en jeu soit des coupures de chaîne, soit la formation de liaisons covalentes entre les chaînes, c'est à dire la réticulation du matériau. Ces deux processus sont concomitants et l'évolution des propriétés physiques du matériau, notamment les propriétés mécaniques, va dépendre du mécanisme prépondérant mis en jeu.

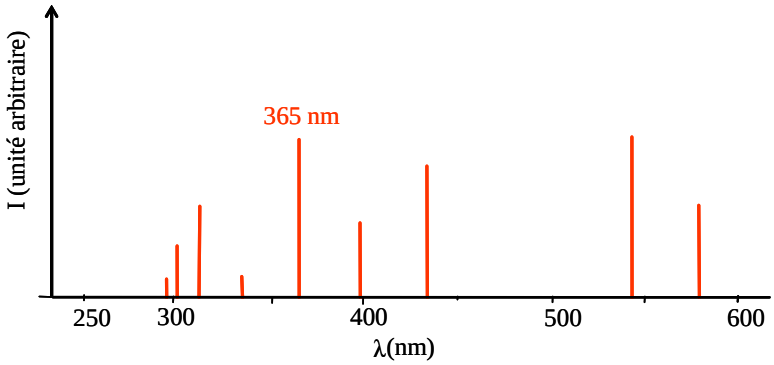
Une des premiers objectifs de cette thèse était de pouvoir suivre par nanoindentations les variations des propriétés mécaniques d'un polymère soumis au photovieillissement. Les résultats obtenus par AFM ont permis de montrer que la rigidité de surface du polymère peut soit augmenter soit diminuer sous l'impact du photovieillissement selon le polymère considéré (mécanisme de coupure de chaînes ou de réticulation prédominant).

Il est connu que la photodégradation des polymères est régie par la pénétration de la lumière et la diffusion de l'oxygène dans le matériau et peut présenter de ce fait une hétérogénéité dans l'épaisseur du film irradié (de la surface irradiée vers le cœur non dégradé). Un autre objectif de ma thèse a été de mettre au point une nouvelle technique permettant d'évaluer le profil d'évolution des propriétés mécaniques au sein du matériau. La validité des mesures AFM a été obtenue en comparant les valeurs obtenues avec les résultats obtenus par d'autres techniques comme la microscopie infrarouge, les tests de gonflement ou les analyses calorimétriques.

L'objectif majeur de cette étude était de pouvoir relier la variation des propriétés physiques à la modification de la structure chimique du polymère et par la même de faire de l'AFM un élément de compréhension indispensable au laboratoire, permettant d'effectuer le passage du niveau moléculaire au niveau macroscopique. Pour ce faire, le vieillissement des polymères a été analysé à deux échelles : à l'échelle moléculaire, avec l'identification des espèces chimiques formées au cours du processus de photodégradation, puis à l'échelle microscopique, avec un suivi des modifications des propriétés mécaniques du polymère.

Les matériaux polymères examinés dans ce travail ont été choisis pour leur tendance marquée soit à réticuler, soit à évoluer vers des coupures de chaînes sous l'impact du photovieillissement et l'étude se déclinera en trois parties distinctes en fonction de la prédominance de l'une ou de l'autre de ces deux types de réaction.

Dispositifs expérimentaux



Watt/m^2 / Zones spectrales	Hg moyenne pression 400 W
λ < 340 nm	13.8
340 nm < λ < 400 nm	50.7
400 nm < λ < 750 nm	101.9

Figure 2-1 : spectre d'une lampe mercure moyenne pression

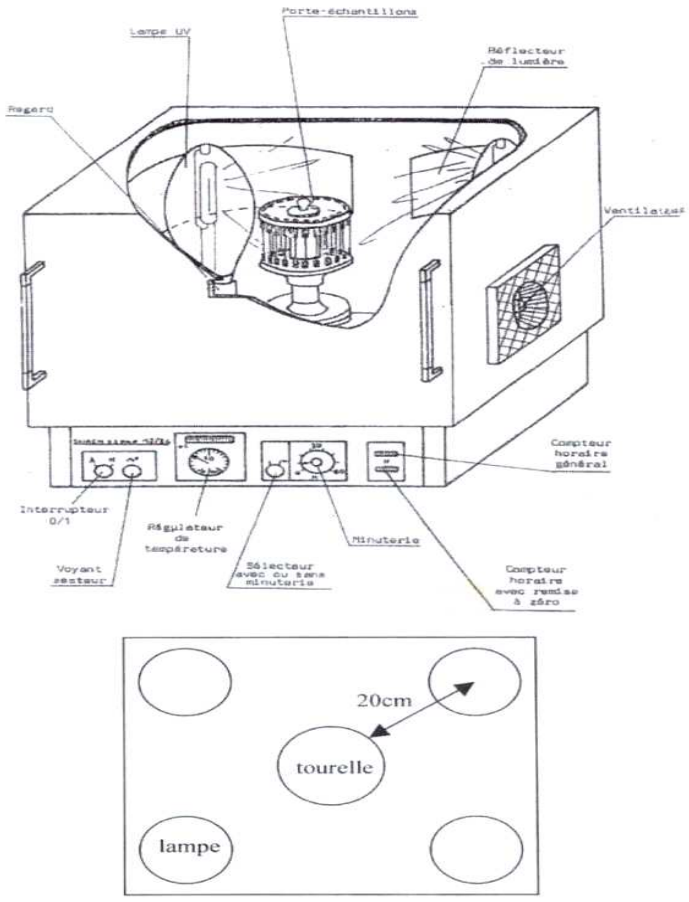


Figure 2-2 : Dispositif d'irradiation SEPAP 12-24

2.1 DISPOSITIFS D'ETUDE DU VIEILLISSEMENT

2.1.1 Enceinte de photovieillissement artificiel accéléré

2.1.1.1 Enceinte SEPAP 12-24

Les irradiations ont été effectuées dans une enceinte de photovieillissement accéléré SEPAP 12-24 de marque ATLAS à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Cette enceinte a été conçue au laboratoire de photochimie [1,2]. L'enceinte SEPAP 12-24 de forme parallélépipédique est équipée de quatre lampes à vapeur de mercure moyenne pression de marque Mazda et d'une puissance de 400 W. Le spectre émis par les lampes est un spectre de raies représenté sur la Figure 2-1. Chaque lampe est située dans un angle de l'enceinte et l'irradiance est de 150 W/m^2 entre 300 nm et 400 nm [3]. Les lampes sont protégées par un filtre en verre borosilicaté permettant de filtrer les longueurs d'onde inférieures à 300 nm.

Au centre de l'enceinte, une tourelle animée d'un mouvement rotatoire circulaire uniforme (4 tours par minute) peut accueillir jusqu'à 48 échantillons. La distance de l'axe des lampes à la surface des échantillons est de 20 cm (Figure 2-2). La température à la surface des échantillons est contrôlée et régulée à l'aide d'une sonde de platine (Pt 100) en contact avec un film de polyéthylène sonde fixé sur la tourelle. La sonde commande le fonctionnement de ventilateurs présents sur les parois de l'enceinte permettant une régulation de la température de 50°C à 80°C au degré près. Dans le cas de notre étude, les irradiations ont été effectuées à une température de 60°C.

1 Lemaire, J., Arnaud, R., Gardette, J.-L., *Revue Générale des caoutchoucs et du plastique*, 1981, 87, p 613.

2 Tang, L., Sallet, D., Lemaire, J., *Macromolecules*, 1981, 15, 1437.

3 Données constructeurs de la société ATLAS.

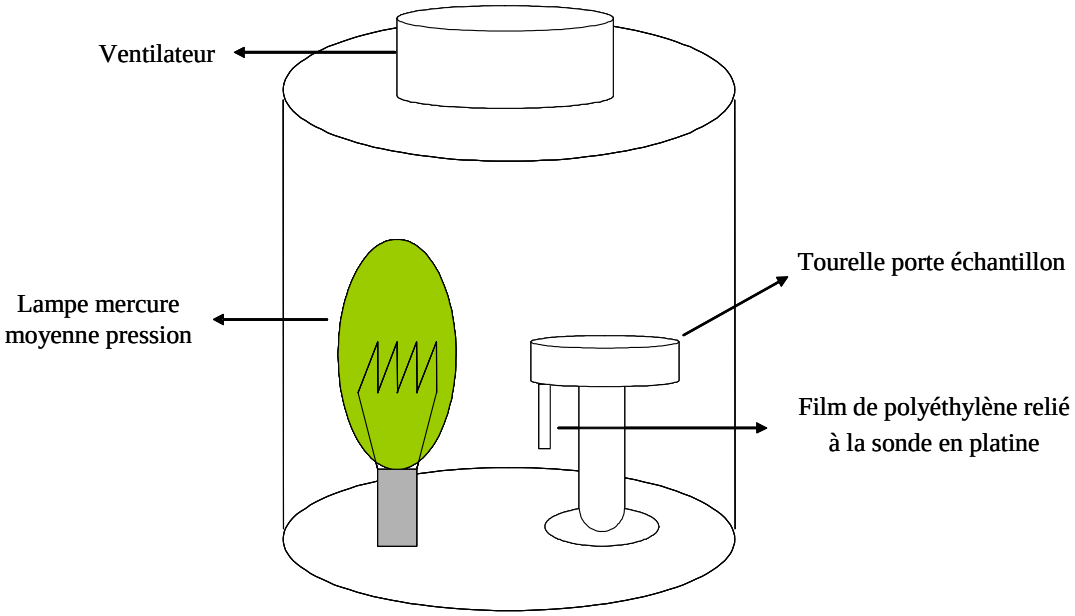


Figure 2-3 : Dispositif d'irradiation SEPAP 14-24

2.1.1.2 Enceinte SEPAP 14-24

L'enceinte SEPAP 14-24 est constituée d'un réflecteur cylindrique à base elliptique. La source matérialise l'un des axes focal, la tourelle étant placée sur l'autre axe (Figure 2-3). Cette enceinte comporte une seule lampe identique à celle de l'enceinte SEPAP 12-24. La régulation thermique est contrôlée par un seul ventilateur situé sur la face supérieure de l'enceinte et la température est fixée à 30°C [4].

2.1.1.3 Irradiation en absence ou en présence d'oxygène

Des expériences de photooxydation, c'est-à-dire des irradiations à l'air ambiant en présence d'oxygène et des expériences de photolyse, c'est-à-dire en absence d'oxygène, ont été effectuées. Les échantillons doivent, dans ce dernier cas, être placés dans un tube en pyrex. Le tube est ensuite dégazé à l'aide d'une pompe à palettes (vide primaire de 10^{-1} Pa) et d'une pompe à diffusion d'huile (vide secondaire de 10^{-4} Pa) puis scellés sous vide.

2.1.1.4 Etuve pour thermolyse et conservation des échantillons polymères

La thermolyse sous vide de films oxydés permet par exemple de dégrader les espèces chimiques thermiquement instables comme les hydroperoxydes selon un phénomène purement homolytique, c'est-à-dire sans intervention de l'oxygène. L'échantillon de polymère oxydé est placé dans un tube en pyrex sous vide, comme indiqué dans le paragraphe précédant puis il est placé dans une étuve thermostatée à 160°C (marque EHRET, type TK 3023).

Cette étuve sert également à la conservation des échantillons entre les différentes mesures ainsi qu'à l'évaporation du solvant résiduel lors de l'étape de mise en forme des échantillons. Dans ce cadre, l'étuve est placée à 60°C sous vide primaire à l'aide d'une pompe à palette. Les tests de vieillissements physiques ont également été réalisés dans les mêmes conditions (60°C, vide primaire).

4 Lemaire, J., Arnaud , R., Gardette, J.-L., Lacoste, J., Seinera H., *Kumststoffe German Plastics*, 1986, 76, p 149.

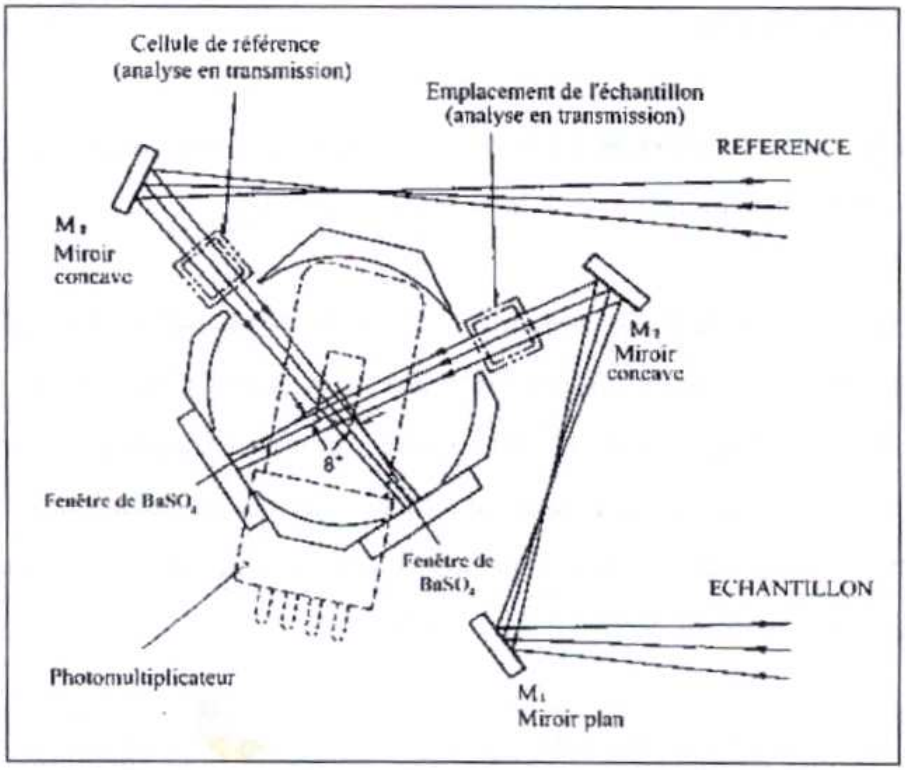


Figure 2-4 : Schéma de principe du fonctionnement d'une sphère d'intégration

2.2 LES SPECTROSCOPIES

2.2.1 Spectroscopie UV-visible

Les spectres sont enregistrés entre 200 et 800 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu 2101-PC équipé d'une sphère d'intégration. En effet, les films de polymères donnant généralement lieu à une transmission diffuse importante, on doit alors avoir recours à une sphère d'intégration (Figure 2-4) pour pouvoir mesurer la transmission diffuse et non uniquement la transmission régulière [5].

La sphère d'intégration est une sphère creuse dont l'intérieur est revêtu d'une couche d'un composé très réfléchissant dans le domaine de l'UV-visible ($BaSO_4$). Elle est munie d'un détecteur spécifique et peut se placer dans le compartiment du spectrophotomètre normalement utilisé pour les cuves de référence et de mesure. Les sources lumineuses sont une lampe halogène (visible et UV en dessous de 350 nm) et d'une lampe deutérium moyenne pression dont le spectre d'émission est un continuum entre 160 et 400 nm. Le changement de lampe s'effectue à 360 nm. Le sulfate de barium absorbe à $\lambda < 230$nm donc les longueurs d'onde comprises entre 200 nm et 250 nm ne seront pas exploitées.

2.2.2 Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

2.2.2.1 IRTF en transmission

La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse fournissant des informations sur la structure moléculaire du composé analysé. Cette technique est particulièrement bien adaptée aux études de suivi de l'oxydation des matériaux polymères [5]. Cette technique permet d'identifier et de quantifier l'apparition et la disparition de fonctions chimiques à partir des modes de vibration des atomes et des molécules.

Les spectres en transmission de films de polymères ou de dépôt sur plaque de KBr d'une épaisseur allant de 5 à 100 µm ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre NICPLAN 760 dont le banc optique est purgé à l'air sec. La résolution est fixée à 4 cm^{-1} pour 32 accumulations.

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

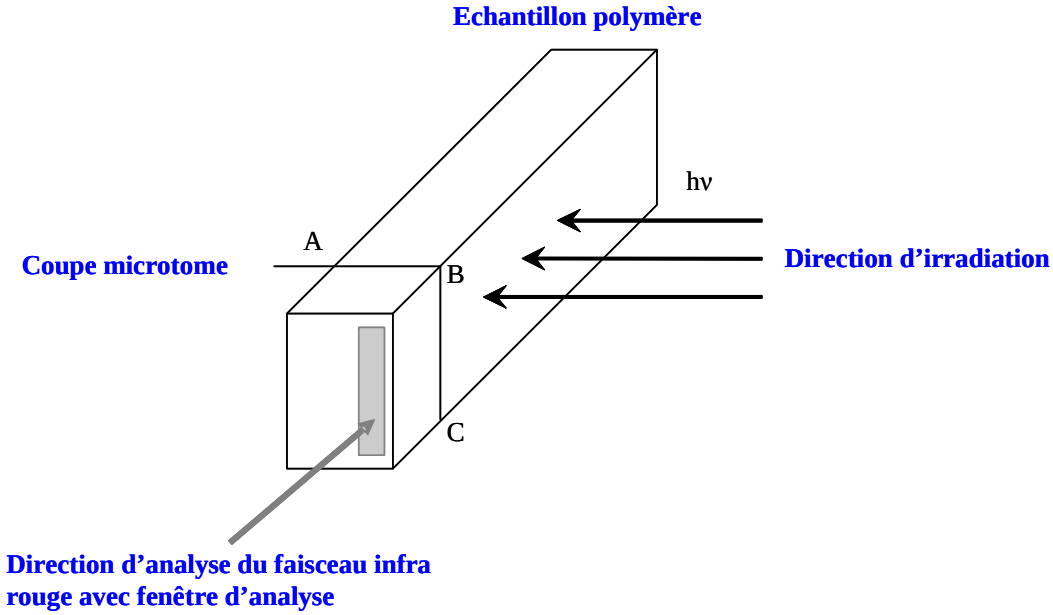


Figure 2-5 : Schéma de principe d'une coupe au microtome d'un film de polymère vieilli

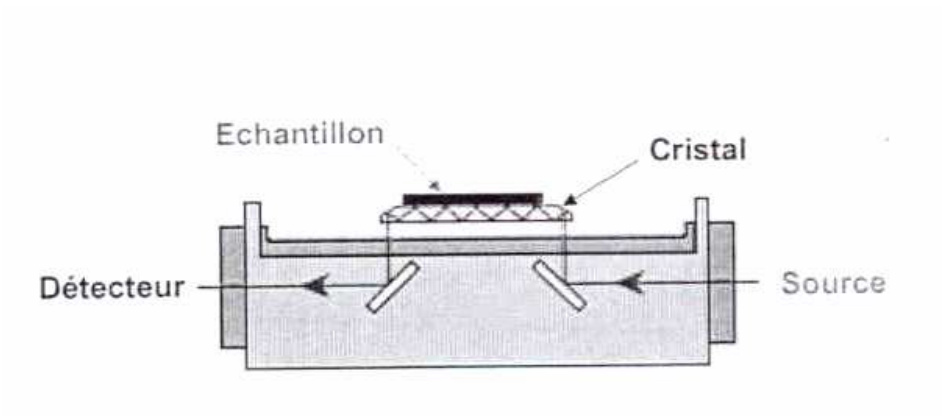


Figure 2-6 : Principe de fonctionnement de l'ATR

2.2.2.2 Microspectrophotométrie IRTF

La photodégradation de la plupart des polymères, est régie par la pénétration de la lumière et la diffusion de l'oxygène dans le matériau et peut présenter de ce fait une hétérogénéité dans l'épaisseur du film irradié [5,6,7].

La microscopie infrarouge consiste à analyser le polymère selon une direction perpendiculaire à la direction d'irradiation et permet ainsi de mettre en évidence un éventuel gradient de distribution des produits de dégradation.

L'échantillon irradié est découpé à l'aide d'un microtome XDCF de marque LEICA (Figure 2-5) dans un plan perpendiculaire à la direction d'irradiation. Les films obtenus sont d'épaisseur variable allant de 5 µm à 60 µm. Le film est ensuite placé sous l'objectif du microscope couplé au spectrophotomètre IRTF. Il s'agit d'un microscope Nicplan couplé à un spectrophotomètre infrarouge Nicolet FTIR 760. Les fentes utilisées pour l'enregistrement du profil sont de 10 µm de large par 100 µm de long afin d'obtenir un signal d'une bonne sensibilité. Une platine motorisée permet le déplacement de l'échantillon de la surface vers le cœur par pas successifs de 5 µm, ce pas étant fixé à une valeur inférieure à la largeur de la fente permettant ainsi un recouvrement des zones analysées.

On peut alors mesurer la concentration des produits de dégradation ou d'oxydation dans toute l'épaisseur du matériau irradié et déterminer s'il y a un profil de dégradation au sein du matériau analysé.

2.2.2.3 Spectrophotométrie infrarouge ATR (réflexion totale atténuée)

Pour cette analyse, l'échantillon est placé en contact avec un cristal d'indice de réfraction relativement élevé (un cristal Germanium a été utilisé dans notre cas avec un indice de réfraction de 2,4). Ce cristal est éclairé par une source sous un angle d'incidence choisi pour être en position de réflexion atténuée (Figure 2-6).

Ce montage fait alors subir une absorption–réflexion au voisinage de la surface du cristal. Il est en général utilisé pour des échantillons fragiles et ne nécessite pas de préparation spécifique et assure une analyse rapide et non destructive de l'échantillon. Toutefois, une pression peut être appliquée à l'échantillon de manière à améliorer le contact avec le cristal.

6 Jouan, X., & Gardette, J.-L., *Polymer Communication*, 1987, 28, p.329.

7 Jouan, X., Adam, C., Fromageot, D., Gardette, J.-L., & Lemaire, J., *Polymer Degradation and Stability*, 1989, 25, p 265.

L'ATR est une technique de surface qui sonde les 2 à 3 premiers micromètres de l'échantillon. Cette épaisseur est déterminée par la formule suivante [8] :

$$dp = \lambda / (2\pi n_1 (\sin^2\theta - n_{21}^2)^{1/2})$$

Où

λ est la longueur d'onde,

θ est l'angle d'incidence du faisceau,

n_1 est l'indice de réfraction du cristal,

n_{21} est le rapport des indices de réfraction du cristal et de l'échantillon.

En pratique, la profondeur de l'analyse est généralement donnée comme étant 3dp [9]. L'indice de réfraction du cristal Ge étant de 2,4, ce qui donne entre 0,6 µm et 2 µm de profondeur entre 3000 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} pour les échantillons analysés dans notre étude.

2.2.3 Spectroscopie de fluorescence

Les mesures d'émission de fluorescence ont été réalisées à l'aide d'un spectrofluorimètre PERKIN-ELMER MFP-3L équipé d'une lampe Xénon OSRAM XBO de 150 W fonctionnant avec le logiciel GTI. Nous avons excité des films de 5 µm d'épaisseur à une longueur d'onde de 266 nm puis enregistré le spectre de fluorescence entre 340 et 630 nm avec un temps d'acquisition de l'ordre de 6 minutes.

2.2.4 Principe de la spectrométrie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

La spectroscopie XPS permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également déduites des spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur des pics et sur la surface sous les pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leur séparation en énergie.

8 ThunderdomeTM User's manual, Spectra Tech, 1997, USA.

9 Marabella, F.M., *Journal of Polymer Science*, 1983, 7, p 2403.

2.3 LES TECHNIQUES CARACTERISANT LA REACTION DE RETICULATION

2.3.1 Techniques de solubilité

2.3.1.1 Etude de la fraction insoluble

La solubilité d'un polymère dépend de la taille des macromolécules et de la nature du solvant. Un polymère se dissout quand les segments de chaînes sont maintenus éloignés les uns des autres en présence de solvant, les interactions polymère/solvant doivent être suffisamment fortes pour casser les interactions faibles de type Van der Waals sans casser les liaisons covalentes.

Par définition et selon la théorie de Flory, lorsque le polymère réticule sous irradiation, à partir d'une certaine masse critique, il forme un gel. Ce gel peut désigner le réticulat en présence de solvant comme le matériau préparé à l'état condensé et gonflé ultérieurement [10].

Les polymères fortement réticulés sont insolubles dans tous les solvants, même ceux qui dissolvaient le polymère linéaire de départ. Ces derniers solvants ont toutefois la propriété de gonfler les réticulats. Ainsi, on peut déterminer le point de gel correspondant à l'instant où se forme par réticulation un réseau tridimensionnel qui conduit à la formation d'une fraction insoluble de polymère appelée Gel [11]. La fraction soluble est quant à elle appelée Sol.

2.3.1.1.1 Fraction de gel et taux de gonflement

Les mesures de la fraction de gel et du taux de gonflement sont généralement utilisées pour déterminer la présence d'une réaction de réticulation dans une matrice polymère soumis à un vieillissement [12,13].

10 Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1953, Chapitres 11 et 13.

11 Ebewele, R.O., *Polymer Science and Technology*, CRC Press LLC, Boca Raton, 2000, p.175.

12 Baba, M., Gardette, J.-L. & Lacoste, J., *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 63, p 121.

13 Schnabel, W. & Dole, M., Radiation, *Journal of Physical Chemistry*, 1963, 67, p295.

Après un temps déterminé de vieillissement, une masse connue de polymère (M_{tot}) est placé dans un pilulier en présence de solvant durant 48 heures, puis après séparation par filtration des produits solubles de faible masse molaire (qui seront par la suite analysés par chromatographie), le reste de polymère est immergé dans le même solvant froid jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique de gonflement soit atteint. L'échantillon gonflé est ensuite pesé le plus rapidement possible ; puis toutes les 30 secondes de façon à obtenir le poids du polymère gonflé (Mg). En traçant la droite Mg = f (temps) et en extrapolant à t = 0, on obtient Mg. L'échantillon gonflé est ensuite séché à l'étuve sous vide jusqu'à obtenir une masse de polymère sec après extraction constante (M_{ins}). Ces valeurs permettent alors de calculer le taux de gonflement et de fraction de gel qui correspond au pourcentage de polymère réticulé après vieillissement.

$$\text{Fraction de gel : } G_f = [M_{ins} / M_{tot}]$$

$$\text{Taux de gonflement} = [M_g / M_{ins}]$$

Par l'intermédiaire de la mesure du taux de gonflement et en se basant sur la théorie thermodynamique du gonflement des réticulats [10,14], il est possible d'accéder au paramètre Mc, qui représente la masse moléculaire moyenne en nombre entre deux points de réticulation. Le paramètre Mc est une mesure de la densité de réticulation d'un système.

$$M_c = \frac{V_1 \rho_2 [(v_2/2) - v_2^{1/3}]}{\ln(1-v_2) + \chi_1 v_2^2 + v_2} \qquad \text{avec} \qquad v_2 = \{1 + [(M_g / M_{ins})-1] \times (d_s / d_p)\}^{-1}$$

Mc masse moléculaire moyenne en nombre entre deux points de réticulation.

V_1 volume molaire du solvant de gonflement.

$\rho 2$ est la masse volumique du polymère sec.

$\chi 1$ est le paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory-Huggins.

v_2 est la fraction volumique de polymère dans le gel gonflé à l'équilibre.

ds est la densité du solvant de gonflement et dp est la densité du polymère sec.

14 Treloar, L.R.G., *The Physics of Rubber Elasticity*, Oxford University Press, 1975.

2.3.1.2 Etude de la partie soluble.

La fraction soluble des polymères irradiés issue de l'extraction par solvant pour les analyses de fraction de gel a été étudiée en chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Cette technique permet de déterminer les masses molaires moyennes (Mw, masse molaire moyenne en poids et Mn masse molaire moyenne en nombre). Ce type d'analyse chromatographique permet le fractionnement des espèces macromoléculaires selon leur taille, c'est-à-dire selon leur volume hydrodynamique en solution. Cette méthode consiste en effet à éluer une solution d'un échantillon polymoléculaire de polymère dans une colonne qui comporte une phase stationnaire constituée par un gel présentant une structure poreuse. La séparation est basée sur un effet d'exclusion stérique dans les pores de la phase stationnaire. Les macromolécules dissoutes sont éluées par ordre décroissant des masses moléculaires [15].

Les analyses ont été réalisées en calibration universelle sur un appareil VISCOTEK Trisec 270 Controller en utilisant un détecteur viscosimétrique et un réfractomètre de la marque VISCOTEK. Le polymère irradié est solubilisé dans du THF, grade HPLC, un volume de 100 µL de la solution de polymère est alors injecté afin d'être séparé dans une colonne GMHxl contenant des billes de PMMA réticulées, avec un débit de 1 mL par minute.

15 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley-interscience, New York, 1988, Vol.3, p 501.

2.3.2 Technique calorimétrique

2.3.2.1 Etude des transitions thermodynamiques

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique employée pour mesurer les transitions thermiques d'un polymère. Elle traduit le changement du flux de chaleur entre un creuset de référence vide et un creuset contenant x mg de polymère lors d'un chauffage à vitesse constante. La DSC permet de détecter les processus exothermique (cristallisation d'un polymère) ou endothermique (fusion) subis par l'échantillon ; elle permet également de déterminer les changements de chaleur spécifique, comme la transition vitreuse dans le cas des polymères [16]. L'ensemble de ces phénomènes est décrit sur la Figure 2-7.

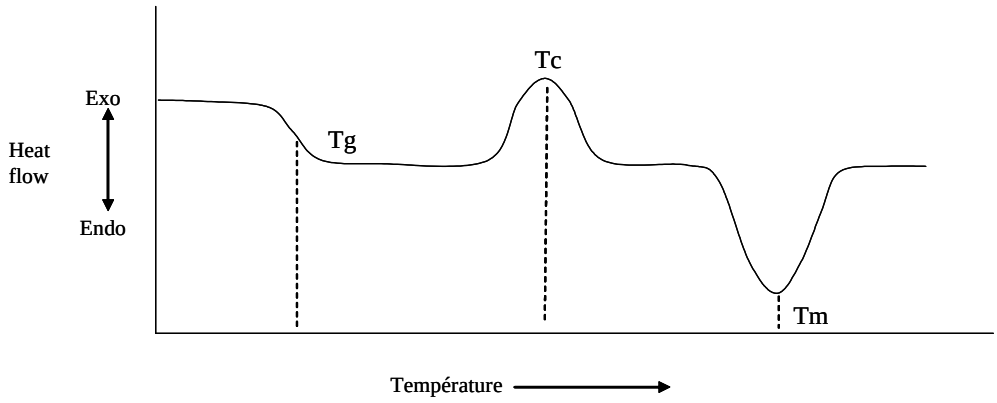


Figure 2-7 : Transitions d'un polymère déterminées par DSC.
Tg transition vitreuse, Tm : fusion, Tc : cristallisation.

Les analyses DSC ont été effectuées sur un appareil METTLER TOLEDO DSC 822 équipé d'un système de refroidissement « *intracooler* » permettant de descendre jusqu'à -65°C. Ce calorimètre est géré par le logiciel STARe qui permet d'acquérir et de traiter les données récupérées. La DSC a été étalonnée à l'aide de l'indium (Tf = 156°C), du zinc (Tf = 420°C) et de l'eau (Tf = 0°C).

Pour l'étude de l'évolution de la température de transition vitreuse au cours du photovieillissement, 10 mg de polymère vieilli ont été placés dans une cuve de 140 µL en aluminium et la vitesse de chauffe appliquée était de 10°C/min sous un flux d'azote gazeux.

16 Tanford, C., *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley, London, 1961, Chapitre 4.

2.3.2.2 Analyse thermoporosimetrique

2.3.2.2.1 Principe

La thermoporosimétrie est par définition l'étude et la caractérisation de la distribution des tailles de pores d'un matériau par calorimétrie. Cette technique est basée sur l'analyse calorimétrique du changement de phase d'un solvant (comme le dioxane) confiné dans un milieu poreux [17].

Quand un solvant cristallise dans un milieu divisé, sa température de cristallisation (Tc) diminue. Les cristaux doivent atteindre un rayon critique qui leur permet de commencer leur processus de croissance. Le rayon critique dépend de la température : plus la taille du cristal est petite plus la température de cristallisation est faible.

Dans un milieu divisé, tel qu'un milieu poreux, le rayon critique du cristal ne peut pas être supérieur à la taille de la cavité dans laquelle le solvant est confiné. Par conséquent pour cristalliser le solvant confiné, il est nécessaire de diminuer la température de façon à atteindre celle correspondant à la taille du pore. Ainsi la variation de la température de cristallisation du solvant confiné par rapport au solvant libre (ΔT) peut être reliée à la taille du pore et il devient alors possible de calculer la distribution de la taille des pores (PSD : *pore size distribution*). Cette idée est à la base de la technique de thermoporosimétrie [18], déjà utilisée par plusieurs auteurs pour étudier des milieux poreux rigides [19, 20].

Un polymère réticulé forme un réseau tridimensionnel, irrégulier et non rigide. Pour notre étude, la notion de pore dans les milieux rigides est assimilée à celle de maille du réseau dans les gels de polymères gonflés. Dans les deux cas, le solvant, à la suite d'interactions multiples réduisant sa mobilité, se trouve confiné et compartimenté [21].

Cette technique permet ainsi de caractériser le degré de réticulation d'une matrice polymère irradiée. [12, 22, 23, 24].

---

17 Takei, T., Ooda, Y., Fuji, M., Watanabe, T., Chikazawa, M., *Thermochimica Acta*, 2000, 352-353, p 199.

18 Brun, M., Lallemand, A., Quinson, J.F., Eyraud, C., *Termochimica Acta*, 1977, 21, p59.

19 Ishikiriyama, K., Todoki, M., Motomura, K., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 171, p92.

20 Quinson, J.F., Dumas, J., Serughetti, J., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1986, 79, p.397.

21 Shao, Y., Hoang, G., Zerda, T.W., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995,182, p.309.

22 Baba, M., Gardette, J.-L. & Lacoste, J., *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 65, p. 415.

23 Iza, M., Woerly, S., Danumah, C., Kaliaguine, S., Bousmina, M., *Polymer*, 2000, 41, p. 85.

24 Bussière, P.-O., Gardette, J.-L., Lacoste, J. & Baba, M., *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88, p.182.

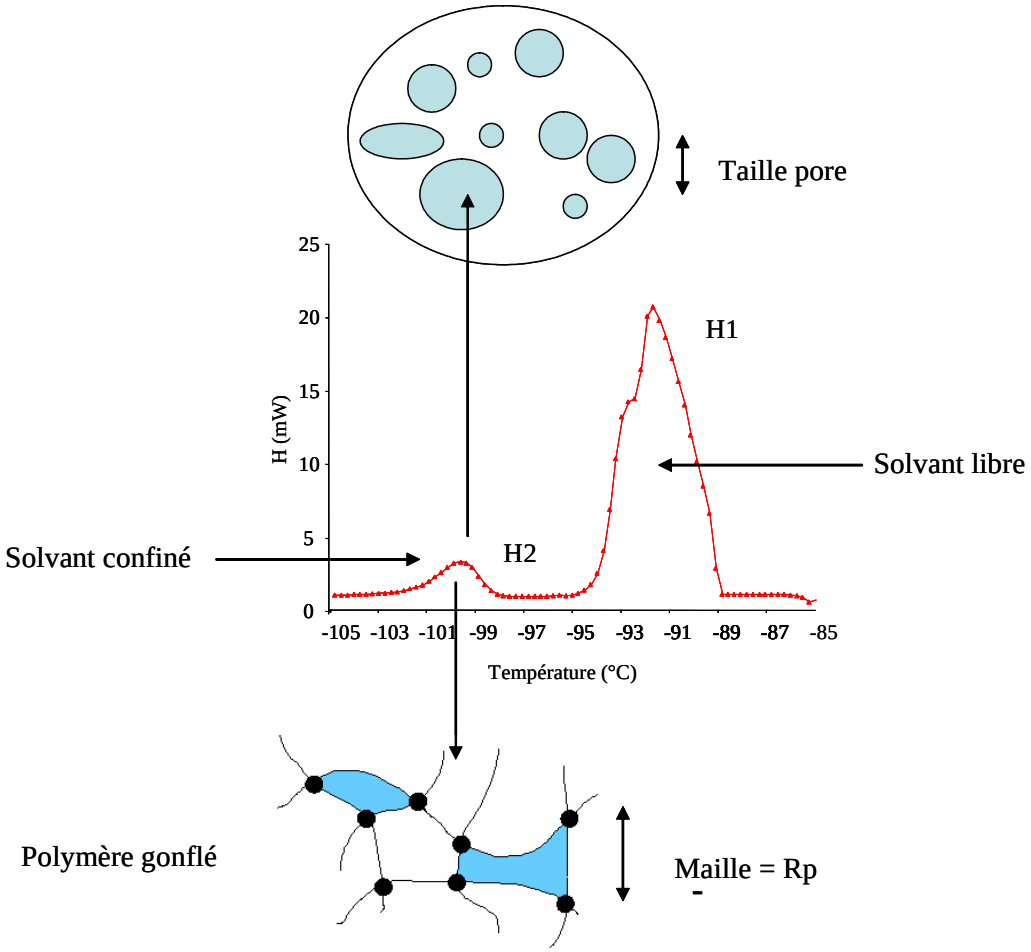


Figure 2- 8 : Analogie pore maille entre réseau polymère gonflé et milieu poreux. Principe de la thermoporosimétrie [25]

La thermoporosimétrie repose donc sur l'analyse du thermogramme de changement d'état d'un solvant connu à l'intérieur d'un polymère réticulé. On peut ainsi déterminer la distribution de taille des mailles (Rp) par mesure de la température de transition de phase, puis, dans un deuxième temps, la distribution de volume des mailles (Vp) par quantification de l'énergie nécessaire à la transformation. La Figure 2-8 illustre à la fois le principe de la thermoporosimétrie mais aussi l'analogie maille-pore entre réseau polymère gonflé et milieu poreux rigide.

2.3.2.2.2 Théorie

La thermoporosimétrie est basée sur les lois thermodynamiques des équilibres de phases. Brun *et al.* [18] ont établi les bases théoriques de la thermoporosimétrie à partir des équations de Gibbs Duhem et de Laplace qui montrent que la température de changement d'état d'un solvant va dépendre de la courbure de l'interface solide liquide, tout en tenant compte de l'existence d'une fine couche de produit, d'épaisseur t, qui ne subit pas le phénomène de solidification :

$$Rp\ (Å) = -A/\Delta T + t \quad (1)$$

Rp est le rayon du pore, A est une constante dépendant du solvant utilisé, ΔT est la différence entre la température de cristallisation du solvant dans les pores et la température de cristallisation du solvant libre, t est l'épaisseur de la couche de solvant adsorbée à la surface du pore qui ne cristallisera pas.

Sur la courbe DSC (Figure 2-8), le pic H2, représentant la cristallisation du solvant confiné, permet de calculer la distribution de la taille des pores (dVp/dRp). En effet, le volume élémentaire de solvant contenu dans les pores dans lesquels la cristallisation a lieu peut être calculé comme suit :

$$dVp = k^* [y^* d(\Delta T)]/Wa \quad (2)$$

y est l'ordonnée du thermogramme obtenue lors de la mesure DSC, k est une constante de proportionnalité dépendant de la sensibilité de l'appareil de mesure et de la vitesse de refroidissement, Wa est l'énergie apparente de solidification du solvant qui représente l'énergie totale dégagée lors de la transition divisée par le volume de solvant réellement présent dans les pores y compris la partie qui n'aura pas changé d'état.

Pour le calcul de Wa et pour l'établissement de la relation reliant Rp et ΔT, il a été choisi de procéder à un étalonnage direct en utilisant des échantillons de référence dont les *PSD*, les surfaces spécifiques et les volumes sont connus.

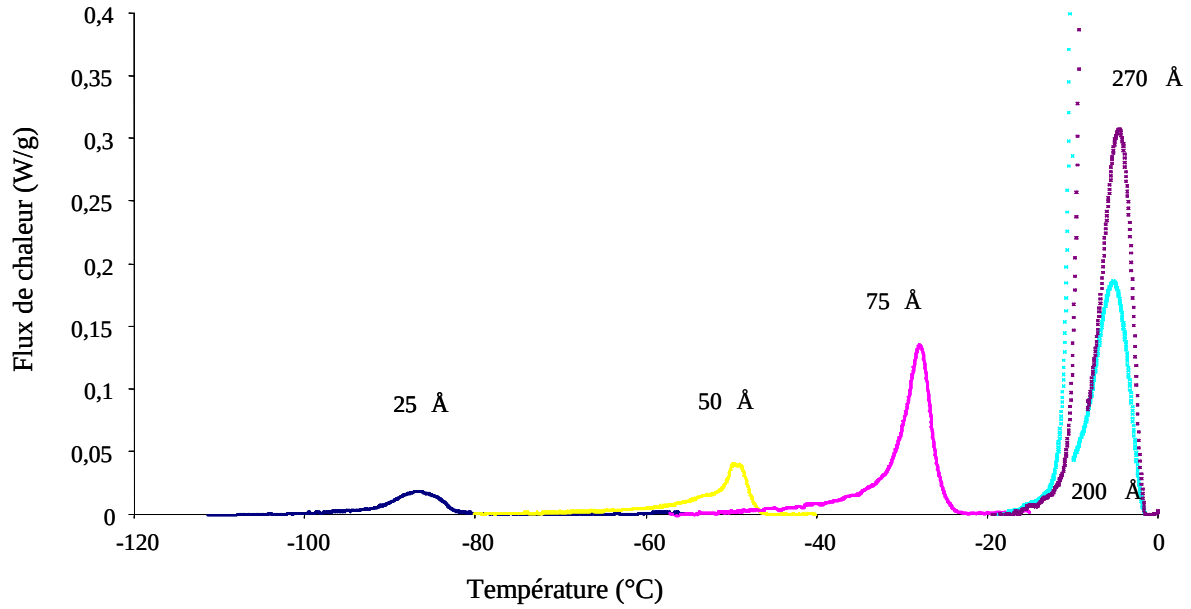


Figure 2- 9 : Thermogramme de congélation de la silice

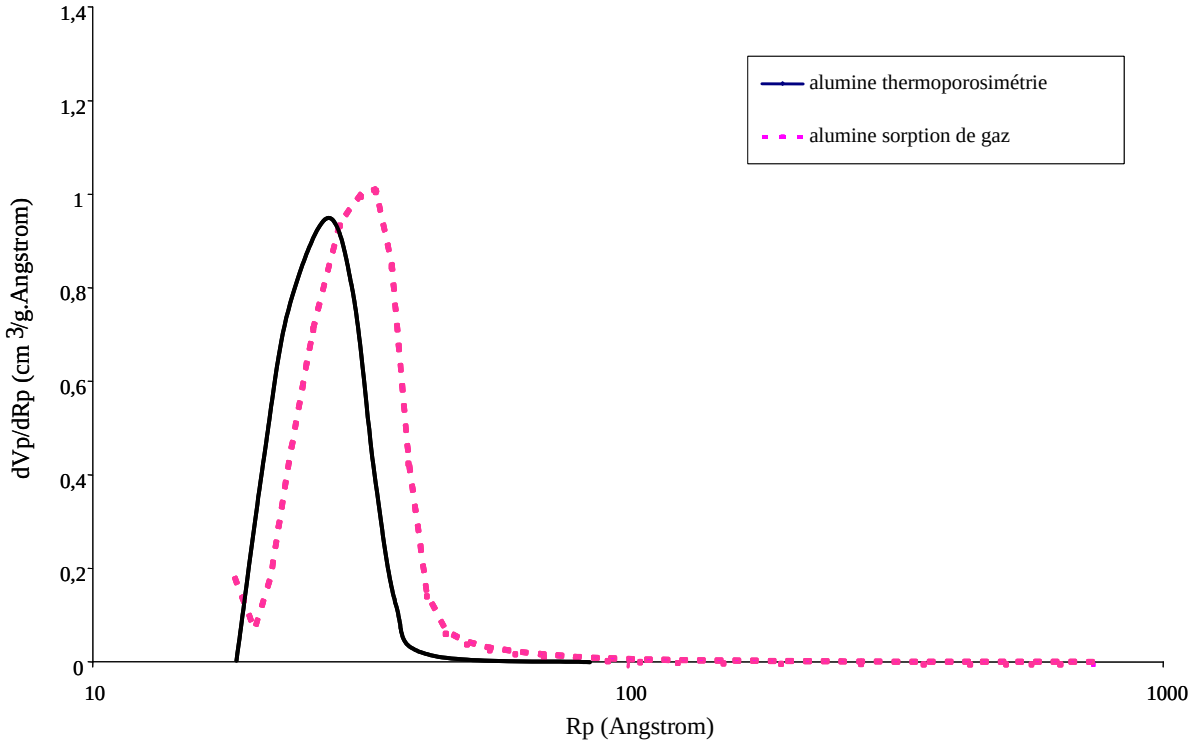


Figure 2- 10 : Comparaison des distributions de pores de l'alumine

2.3.2.2.3 Etalonnage

Les échantillons de référence sont des échantillons standard de silice poreuse, et dans le cas de cette étude le solvant utilisé était le 1,4 dioxane. Chaque échantillon a été saturé en présence d'un léger excès de 1,4 dioxane (gonflement maximal) et a été soumis à une analyse DSC. Les thermogrammes de congélation alors enregistrés, représentés sur la Figure 2-9, permettent de mesurer les abaissements des points de congélation ΔT (différence entre la température de cristallisation du solvant dans les pores et la température de cristallisation du solvant libre), et de tracer Rp = f (1/ΔT) dont le meilleure lissag des valeurs expérimentales permet d'établir la relation suivante :

$$Rp\ (Å) = 14{,}046 \exp(-30{,}14/\Delta T) \quad (3)$$

Connaissant également le volume poreux des échantillons de silice permettant d'accéder aux valeurs des volumes du solvant réellement présent dans les pores. Même si tout le volume de solvant n'est pas concerné par la transition, nous pouvons calculer Wa, l'énergie apparente, par le quotient de H2 sur le volume total, mVp :

$$Wa = \Delta H2 / m*Vp \quad (4)$$

ΔH2 (en J) l'intégrale du pic (H2) du solvant confiné, m (en g) la masse de l'échantillon de silice de référence et Vp (en cm^3/g) le volume poreux de la silice.

Les thermogrammes obtenus et présentés sur la Figure 2-9, permettent de tracer Wa = f (ΔT) et le meilleur lissage des valeurs expérimentales donne la relation suivante :

$$Wa = 118{,}75 \exp(0{,}0186*(\Delta T)) \quad (5)$$

Tenant compte des équations (3) et (5), il est maintenant possible de transformer les thermogrammes des solvants confinés en distribution de taille de maille :

$$dVp/dRp = (y*(\Delta T)^2) / (30{,}14*RpWa) \quad (6)$$

2.3.2.2.4 Validation et applications

Pour tester la validité de la démarche exposée précédemment, un échantillon d'alumine frittée et de porosité connue a été soumis à une étude thermoporosimétrique en prenant le dioxane comme solvant. La Figure 2-10 montre la comparaison entre les distributions calculées par thermoporosimétrie d'une part et par sorption du diazote de l'autre.

L’accord entre les deux méthodes ayant été jugé satisfaisant, la thermoporosimétrie avec le dioxane comme solvant a été alors utilisé pour caractériser le degré de réticulation du polymère au cours du temps.

Les échantillons étudiés sont des films épais de polymère photovieillis. Chaque échantillon, après irradiation, est immergé dans le dioxane pendant environ 48 h afin que le dioxane pénètre complètement dans les mailles du réticulat. Les échantillons sont alors placés dans une capsule en aluminium de 140 µl et recouverts de solvant propre. Les capsules sont positionnées au sein d’une DSC Mettler Toledo DSC30 refroidie par azote liquide. Les échantillons sont ensuite soumis à une chauffe de –60 °C à 10°C, à une vitesse de 10°C/min suivie d'un refroidissement à 0,7°C/min de 10°C à –60°C sous flux d’azote. Les thermogrammes obtenus sont transformés en distribution de tailles des pores selon les relations (3) et (5).

2.3.3 La spectroscopie d'annihilation de positons

Le positon est l'antiparticule de l'électron qui possède la propriété de s'annihiler avec l'électron pour aboutir à l'émission de photons gamma. L'annihilation de positons est un moyen d'étude non destructif de la matière. Elle permet de sonder la structure électronique des matériaux en mesurant les caractéristiques d'annihilation qui dépendent de la densité électronique vue par le positon et de la distribution des quantités de mouvement des électrons qui s'annihilent avec le positon. Le positon est chargé positivement et est sensible aux variations de potentiel coulombien dans un matériau. Il sonde préférentiellement les régions loin des noyaux où il trouve des minima ou des puits de potentiel. Les défauts de type lacunaire, où manquent des noyaux, forment en général des puits de potentiel suffisamment profonds dans les solides pour piéger le positon jusqu'à des températures proches de la fusion.

Dans un solide, la spectroscopie d'annihilation de positons permet de déterminer le volume libre des défauts «de l'échelle atomique (lacune) à l'échelle microscopique (cavités)» et, suivant le type de solide, métal ou isolant, la charge des défauts. Ces propriétés ont permis de développer l'annihilation de positons comme une spectroscopie unique des défauts de type lacunaire ou de type accepteur à l'échelle atomique.

Dans les solides peu denses, et en particulier dans les polymères, les paires positon-électron peuvent exister soit dans des états libres soit dans des états liés en formant un atome, le positronium (Ps). Les propriétés de l'atome Ps, et ses caractéristiques d'annihilation dans la matière constituent un domaine d'études en soi. La spectroscopie de volumes libres est possible à partir de l'annihilation de l'atome Ps mais repose dans la plupart des cas sur des bases empiriques.

Les avantages de l'annihilation de positons par rapport à d'autres techniques utilisées pour identifier la nature des défauts à l'échelle atomique sont :

- la spécificité de la réponse au volume libre des défauts.
- la comparaison possible des données expérimentales à des caractéristiques d'annihilation calculées à partir des premiers principes.
- la souplesse d'utilisation. Suivant la source utilisée, les mesures sont possibles à cœur ou en surface dans tout type de solide et à toutes températures.

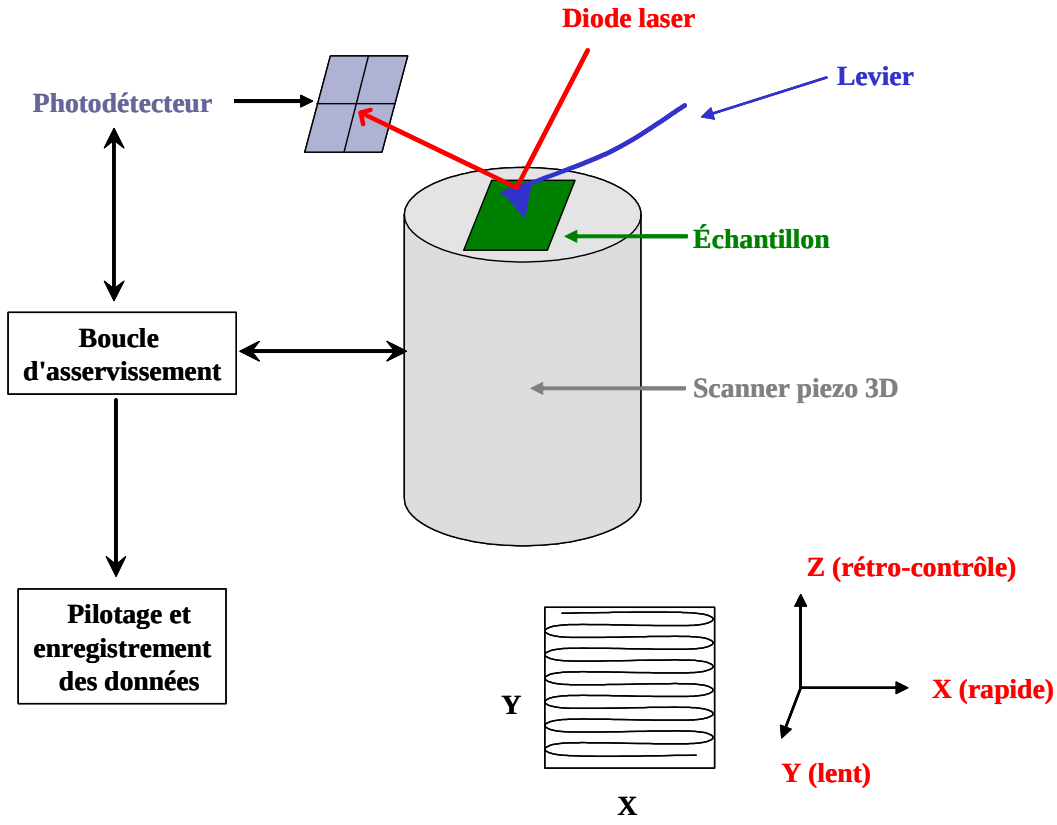


Figure 2- 11 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique

2.4 LA MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)

2.4.1 Introduction

Les microscopies à sondes locales sont apparues au début des années 1980 avec les premiers travaux de Binning et Rohrer sur la microscopie à effet tunnel (STM) [25]. Ces travaux se poursuivirent avec la première image à l'échelle atomique d'une surface de silicium balayée à l'aide d'une pointe métallique [26]. L'ensemble de ces travaux a permis à leurs auteurs de recevoir le prix Nobel de physique en 1986. Depuis, de nombreuses autres techniques de microscopies sont apparues, et en particulier la microscopie à force atomique (AFM) [27].

Les microscopie à sonde locale, dont l'AFM, ont connu un engouement de plus en plus important ces dernières années. Cet essor est essentiellement dû à leur double capacité d'imager la morphologie et la structure des surfaces à différentes échelles de mesure et de déterminer localement et in situ des propriétés physiques et chimiques (électriques, magnétiques, mécaniques, adhésion, électrochimie….) d'échantillons de nature très différentes (biologique, organique, minérale) [28].

2.4.2 Principe de fonctionnement de l'AFM

Le principe des microscopies à sonde locale est relativement simple [29,30] : il consiste à déplacer une sonde ultrafine à très courte distance de la surface et de mesurer les interactions (type Van der Waals) entre les atomes de la surface et ceux de la sonde [31]. Cette

25 Binning, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., Weibel, E., *Physical Review Letters*, 1982, 49-1, p 57.

26 Binning, G., Rohrer,. H., Gerber, Ch., Weibel, E., *Physical Review Letters*, 1983, 50-2, p 120.

27 Binning, G., Quate, C.F., Gerber,. C., *Physical Review Letters*, 1986, 56, p 930.

28 Simon, A. , Cohen-Bouhacina, T. , Porté, M. C., Aimé,J. P., Amédée, J., Bareille, R., Baquey ,C. ,*Cytometry Part A*, 2003, 54-1 , p 36.

29 Nysten, B., *Chimie Nouvelle*, 2000, 18 -69, p 3059.

30 Cappella, B. & Dietler G., *Surface Science Report*, 1999,34, p1.

31 Israelachvili, J., *Molecular and surface forces, 2nd edition*, Academic Press New-York, 1991.

sonde est constituée d'un levier au bout duquel se trouve une pointe très fine, le plus souvent de forme pyramidale et dont le sommet est idéalement constitué par un seul atome. En réalité, le rayon de courbure typique de l'extrémité des sondes varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Souvent, par abus de langage, nous parlerons de "pointe" pour le système pointe-levier.

Un schéma représentant le principe de mesure de l'AFM est donné sur la Figure 2-11. Celui-ci peut varier d'un système à l'autre, mais tous les éléments de base y sont représentés. Pour une présentation détaillée des divers systèmes de détection, configurations d'AFM, nous conseillons de se référer aux publications de Sarid, Colton [32,33].

En fonction du type de mouvement de la sonde, on peut définir plusieurs modes de travail en AFM. Pour une revue détaillée des différents modes d'AFM, la publication de B. Nysten constitue une excellente référence [29]. Parmi tous ces modes d'AFM, il en existe trois qui sont les plus utilisés :

– Le mode contact dans lequel la pointe est en contact physique avec l'échantillon [27].

– Le mode sans contact [34] ou la pointe est situé a une certaine distance de l'échantillon.

– Le mode *tapping* ou contact intermittent [35] entre la pointe et l'échantillon, mode qui a été utilisé pour enregistrer l'image de nos échantillons. Il consiste à faire vibrer la pointe à une fréquence légèrement inférieure à la fréquence de résonance (typiquement 300 kHz). Une boucle de rétrocontrôle permet de maintenir une interaction pointe/échantillon constante. Dans le cas des mesures en mode *tapping*, on maintient l'amplitude de vibration constante et on enregistre la variation en Z qui permet de satisfaire à cette condition (topographie).

La vibration de la pointe est assurée par un bimorphe piézoélectrique placé à la base du levier et l'amplitude de vibration du levier à cette fréquence est mesurée via le photodétecteur. La mesure de l'amplitude de vibration de la pointe est réalisée en envoyant un

32 Colton, R.J., Engel, A., Frommer, J.E., Gaub, H.E., Gewirth, A.A., Guckenberger, R., Rabe, J., Heckl, W.M. & Parkinson, B., *Procedures in Scanning Probe Microscopy*, John Wiley & sons (Chichester), 1998.

33 Sarid, D., *Scanning force microscopy*, Oxford University Press, 1994

34 Martin, Y., Williams, C.C., Wickramasinghe, H.K., *Journal of Applied Physics*, 1987, 59, p1942.

35 Zhong, Q., Innis, D., Kjoller, K., Elings, B., *Surface Science letter*, 1993, 290, L688.

faisceau laser sur le dos du levier, et en détectant alors le faisceau réfléchi à l'aide d'une diode photoélectrique. Par l'intermédiaire d'un tube piézoélectrique, l'échantillon peut être déplacé suivant les directions X et Y (dans le plan de l'échantillon) et Z (perpendiculairement à l'échantillon).

Dans le mode *tapping*, il est également apparu que l'angle de déphasage entre le signal d'excitation appliqué au bimorphe causant la vibration de la pointe et le signal d'oscillation du levier détecté par le photodétecteur dépendait fortement des interactions entre la pointe et la surface (forces attractives, adhésion, élasticité et viscoélasticité de la surface) [36,37]. Ce phénomène a conduit au développement d'un autre mode ou plutôt à un mode complémentaire qui est la détection de phase. La mesure de l'angle de déphasage du signal sinusoïdal permet de mettre en évidence les hétérogénéités mécaniques (phases amorphes et cristallines) et/ou physico-chimiques (changement dans la nature des nuages électroniques constituant la surface comme par exemple dans le cas de multimatériaux).

2.4.2.1 Courbes d'approche-retrait

Les courbes d'approche-retrait ou courbes de force (Figure 2-12) permettent de mesurer en un point les interactions pointe-surface en fonction de la distance entre la pointe et la surface. Une courbe de force est la représentation de la force d'interaction entre la pointe et la surface en fonction de la distance les séparant.

La distance pointe-surface est fixée par l'utilisateur. La force appliquée est donnée par la loi de Hooke [38] :

$$F = kd$$

Où

d est la déflexion du levier (étalonnée en nm)

k est la constante de raideur de la pointe.

36 Magonov, S.N., Elings, V., Wanghboo, M.-H., *Surface Science Letter*, 1997, 375, L385.

37 Burnham, N.A., Behrend, O.P., Ouveley, F., Gremaud, G., Gallo, P.-J., Gourdon, D., Dupas, E., Kulik, A.J., Pollock, H.M., Briggs, G.A.D., *Nanotechnology*, 1997, 8, p 67.

38 Xu, W., Mulhern, P.J., Blackford, B.L., Jericho, M.H.,Templeton, I., *Scanning Microscopy*, 1994, 8-3, p 499.

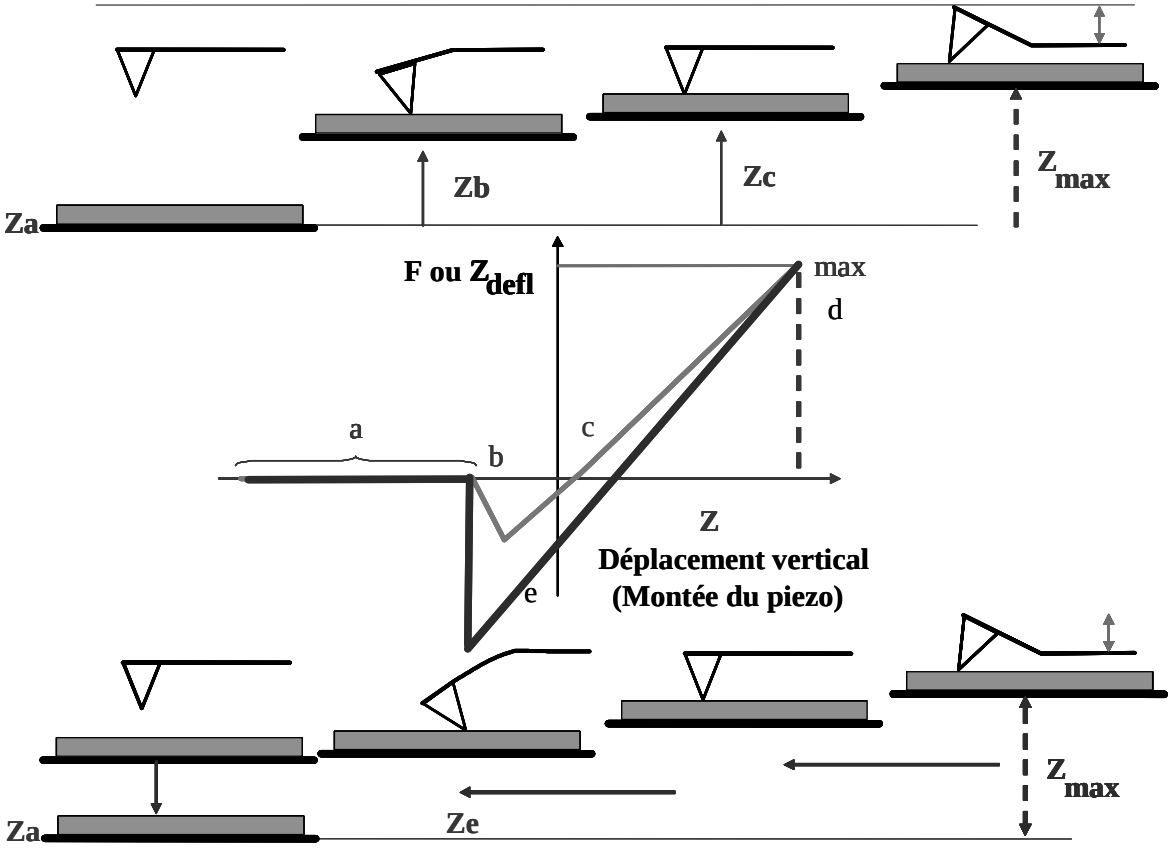


Figure 2- 12 : Schéma de principe de mesure de courbes d'approche-retrait

Cette force est appelée force normale, dans le cas où la pointe est en contact avec la surface. Une courbe de force typique est présentée sur la Figure 2-12. La mesure commence avec le levier loin de la surface (situation (a)), c'est à dire sur la partie horizontale de la courbe. C'est la ligne de base, qui définit la force nulle. La distance pointe surface Z diminue (on se déplace vers la droite sur la courbe de force).

A une certaine distance, le gradient de force d'interaction pointe-surface devient supérieur à la constante de raideur du levier. La pointe "saute au contact" de la surface (situation (b)), ce point particulier est appelé *snap-in*. Le levier est défléchi vers le bas (i.e. vers la surface) : la force est alors négative. En continuant à diminuer la distance Z, on passe par la situation pour laquelle le levier est non défléchi (force nulle), la pointe étant en contact avec la surface (situation (c)).

A partir de ce point, l'augmentation de la force appliquée entraîne une déflection positive du levier (vers le haut, à l'opposé de la surface), due à la répulsion de l'échantillon (la force est positive, situation (d), jusqu'à Fmax fixé). Commence alors le retrait de la pointe (on se déplace de la droite vers la gauche sur la courbe de force). Après la partie de répulsion, il apparaît une hystérésis entre l'approche et le retrait, due à l'adhérence de la pointe sur la surface (situation (e)).

Enfin, lorsque la force devient plus grande que la force d'adhésion pointe-surface, la pointe se décroche de la surface. C'est le "saut hors contact" ou *snap-out*, qui implique le retour sur la ligne de base (situation (a)). Lors du *snap-out*, la force minimale mesurée en ce point est appelée la force d'adhésion.

Les courbes d'approche-retrait sont caractéristiques d'un échantillon. Elles dépendent de sa nature [30]. L'exemple présenté ci-dessus représente un cas typique dont l'analyse permet la caractérisation des matériaux en terme de propriétés viscoélastiques [39] et d'adhésion [40,41].

39 Radmacher, M., Fritz, M., Cleveland, J.P., Walters, D.A., Hansma, P.K., *Langmuir*, 1994, 10, p 3809.

40 Eastman, T., Zhu, D-M., *Langmuir*, 1996,12, p 2859.

41 Noel, O., Brogly, M., Castelein, G., Schultz, J., *European Polymer Journal*, 2004, 40-5, p 965.

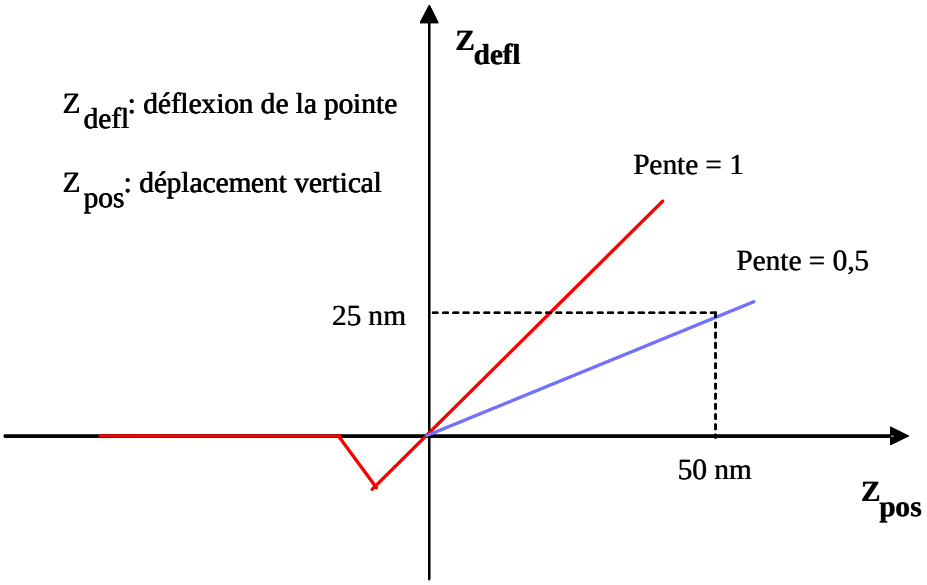


Figure 2- 13 : Procédure de choix de pointe

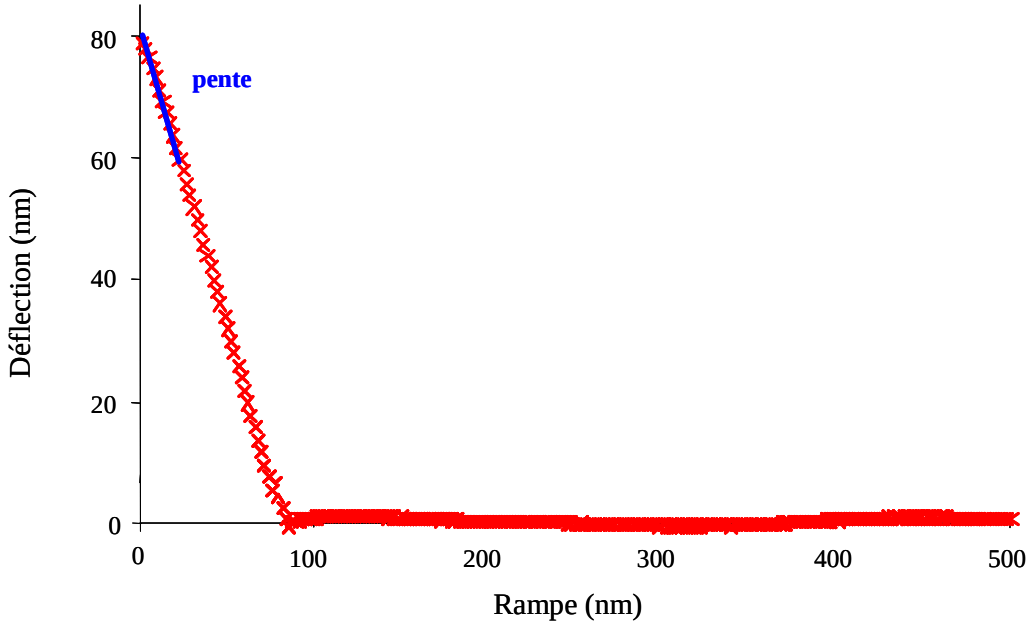


Figure 2- 14 : Calibrage de la pointe sur saphir

2.4.2.2 Nanoindentations

La nanoindentation s'attache à l'étude des propriétés mécaniques des matériaux et des surfaces à l'échelle nanométrique. Cette technique est utilisée en général pour caractériser les propriétés mécaniques de diverses surfaces [42,43] mais également pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques de surface de polymères photovieillis [44,45,46]. Au cours de cette thèse, l'analyse de l'évolution des propriétés mécaniques de surface d'un polymère vieilli a représenté une partie importante de mon travail.

La nanoindentation est basée sur l'étude des courbes d'aller-retour qui sont obtenues par un déplacement en z du piézo qui provoque une indentation dans la surface de l'échantillon (formation d'un trou) et qui se traduit par la déflexion du levier.

Lors de cette mesure, la pointe va pénétrer dans l'échantillon et donc la déflexion du levier sera plus faible que le déplacement de l'échantillon ce qui aura pour effet que la pente de la courbe déflexion-déplacement sera inférieure à 1 (Figure 2-14). La profondeur d'indentation, δ, est définie comme la distance entre l'extrémité de la pointe et la surface non déformée. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\delta = Z - Zdefl$$

Où :

Z est le déplacement de l'échantillon.

Zdefl est la déflexion de la pointe.

Ainsi la première étape, lors d'une analyse en nanoindentation, est le choix de la pointe qui doit être appropriée au matériau à étudier.

42 Min, Han. S., Shah, R., Banerjee, R., Viswanathan, G.B., Clemens, B.M. & Nix, W.D., *Acta Materialia*, 2005, 53-7, p 2057.

43 Roche, S., Pavan, S., Loubet, J. L., Barbeau, Ph. & Magny, B., *Progress in Organic Coatings*, 2003, 47-1, p 37.

44 Tavares, A.C., Gulmine, J.V., Lepienski, C.M, Akcelrud, L., *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81, p 367.

45 Blach, J.A., Watson, G.S., Busfield, W.K. & Myhra, S., *Polymer International*, 2001, 51, p 12.

46 Nowicki, M., Richter, A., Wolf, B. & Kaczmarek, H., *Polymer*, 2003, 44-21, p 6599.

Dans le cas où la pente est égale à 1 (Figure 2- 13) dans la zone répulsive de la courbe d'approche retrait (Zpos = Zdefl exprimés en nm) cela signifie que la variation de hauteur entraîne uniquement une déflexion du levier, le matériau n'est pas indenté (constante de raideur trop faible par rapport à la dureté de l'échantillon). Cette propriété justement est utilisée pour connaître la déflexion maximale de la pointe et convertir Zdefl des Volts (photodétecteur) en nm (Figure 2-14). A l'opposé, pour une pente nulle, la pointe pénètre dans l'échantillon sans provoquer de déflexion du levier (constante de raideur trop grande).

Lors de cette étude, nous suivrons uniquement la variation de la pente Zdefl = f (Z) en fonction du temps de photovieillissement. La valeur de cette pente est directement proportionnelle à la rigidité de l'échantillon et est exprimée en unité arbitraire. On peut également transformer ces courbes d'aller-retour en courbe force-distance en utilisant la²relation précédente.

Quantitativement, il est alors possible d'analyser la courbe force-distance dans le zone de contact afin d'en déduire un module statistique de surface. Cette analyse se base sur la mécanique du contact et sur différents modèles qui tiennent ou non compte des forces d'adhésion entre la pointe et la surface.

Le modèle le plus simple est un modèle élastique non-adhésif issu de la théorie de Hertz [47] sur les contraintes au contact entre deux solides élastiques. Les principales hypothèses de ce modèle sont les suivantes : les surfaces sont lisses, les solides ont des comportements élastiques, les dimensions de l'aire de contact sont petites par rapport aux dimensions des solides en contact ; il n'y a pas de frottement entre les surfaces. Ce modèle peut être adapté au cas d'une pointe d'extrémité sphérique indentant une surface élastique plane. Dans le cas de l'AFM, on fait de plus l'hypothèse que la pointe est indéformable par rapport à la surface analysée (ce qui est raisonnable dans le cas des polymères).

La relation entre la force appliquée par le levier et la distance pointe-surface a alors la forme suivante :

$$F=4/3\ K\ \sqrt{(R)}\ \delta^{3/2} \text{ où } K = (E/(1-\nu^2)$$

K étant la constante élastique de surface avec E le module de Young de la surface et ν son coefficient de Poisson. Cette relation n'est valable que pour de faible profondeur

47 Hertz, H., *J. Reine Angew Math*, 1882, 92, p 156

d'indentation par rapport au rayon de courbure de la pointe. Sneddon [48] a généralisé ce modèle à d'autres géométries de poinçon. Dans tous les cas, la force est proportionnelle à la distance pointe-surface avec un exposant caractéristique de la géométrie du poinçon et avec un coefficient dépendant de la constante élastique de surface et d'une dimension caractéristique de la pointe.

A condition de pouvoir caractériser la géométrie et les dimensions de la pointe, il est donc possible de déduire la constante élastique d'une surface en mesurant des courbes de force et en les analysant au moyen de la relation précédente. Dans le cas de matériaux plus « mous », l'utilisation d'un modèle tenant compte des forces d'adhésion (JKR [49]) permet d'obtenir des résultats plus précis.

La tendance actuelle va vers la quantification des courbes force-distance afin d'en déduire, entre autres, le module élastique de surface [38]. Ce module élastique est ensuite comparé à celui obtenu macroscopiquement par d'autres techniques d'analyse [50].

La déduction d'un module élastique de surface nécessite d'utiliser ses différents modèles dont le choix prête encore à l'heure actuelle à polémique. Outre le choix du modèle, il faut pouvoir caractériser la géométrie, les dimensions, les paramètres physiques … de la pointe de façon extrêmement précise [51]. Enfin, la comparaison entre ces données et celles obtenues macroscopiquement est également discutable aussi, pour ces différentes raisons, dans le cadre de cette étude, aucune valeur quantitative ne sera déterminée.

2.4.2.3 Pointes et leviers d'AFM

Les microleviers AFM commercialisés à l'heure actuelle sont de différentes formes géométriques et de différentes compositions chimiques en fonction du mode d'utilisation et de la nature de l'échantillon à analyser. Les leviers les plus couramment utilisés restent encore ceux ayant une géométrie rectangulaire ou triangulaire en silicium où en nitrure de silicium (Si_3N_4). Dans cette étude, les microleviers choisis sont en silicium et les pointes des leviers sont de forme non symétrique se rapprochant d'une forme pyramidale.

48 Sneddon, I.N., *Int. J. Eng. Sci*., 1965, 3, p47.

49 Johnson, K.L., Kendall, K., Roberts, A.D., *Proc. Roy. Soc. London*, 1971, A324, p301.

50 Nitta, T., Haga, H., Kawabata, K., Abe, Sambongi, T., *Ultramicroscopy*, 2000, 82, p 223.

51 Tsukruk, V.V., *Polymeric Materials: Science & Engineering*, 2003, 88, p 528.

Nous avons essentiellement utilisé trois types de pointes au cours de cette étude :

– La sonde AFM la plus utilisée dans cette étude a été une sonde Veeco MPP-11100© en silicium dopé phosphore avec une fréquence de résonance de l'ordre de 300 Hz. La sonde est composée d'une pointe dont le rayon de courbure est inférieur à 15 nm avec une hauteur maximum de 20 µm. Le levier portant la pointe est d'une épaisseur de 3,5-4,5 µm, d'une largeur de 35 µm au maximum et sa longueur ne dépasse pas 135 µm. Cette sonde a été essentiellement utilisée pour obtenir des images en topographie de la surface mais aussi pour procéder à des expériences en nanomécanique. Comme la constante de raideur des leviers est généralement comprise entre 30 et 50 N/m, ces pointes ont été réservées à l'étude de matériaux dits "mous".

– Le deuxième type de pointe est une sonde Veeco MPP-12100© qui est identique à la première hormis l'épaisseur du levier (0,5 à 1 µm), ce qui permet d'obtenir une pointe avec une fréquence de résonance de l'ordre 150 Hz et avec une constante de raideur ne dépassant pas les 10 N/m. La pointe MPP-12100 permet, au vu de ses caractéristiques, d'obtenir une image de la surface en topographie ou en phase beaucoup plus sensible, mais son application en terme de nanomécanique a été exclusivement réservée à l'étude des matériaux polymères souples de type élastomère.

– Une pointe diamant spécialement conçue pour les analyses nanomécaniques a été également utilisée. Cette sonde est constituée d'un levier en acier inoxydable avec une longueur maximum de 360 µm, une largeur de 120 µm et une épaisseur de 15 µm. Ce levier est recouvert à son extrémité d'un miroir en silicium permettant la réflexion du laser vers le photodétecteur. Sur le levier est collée une pointe en diamant de rayon de courbure inférieure à 50 nm et d'une hauteur maximale de 50 µm. Les caractéristiques de l'ensemble pointe-levier ont été fournies par le fabricant. La constante de raideur du levier est de 238,5 N/m avec une fréquence de résonance de 64,03 Hz. Cette pointe est utilisée pour les échantillons les plus rigides.

2.4.3 Utilisation de l'AFM au sein du laboratoire

2.4.3.1 Matériel utilisé

L'ensemble de l'étude a été réalisé sur un microscope à force atomique de la marque Veeco. Il s'agit d'un Nanoscope IIIA multimode avec un piézoélectrique de type J. L'AFM est placée sur un marbre équipé d'un système de coussin d'air. Pour le repérage préliminaire de la zone de l'échantillon à analyser, l'AFM est équipée d'un système optique et d'une caméra permettant d'avoir un champ de vision allant jusqu'à 800 µm. Ce système permet de visualiser la surface et la pointe, il est alors possible d'engager la pointe avec une relative précision.

L'échantillon est posé directement sur le tube piézo-électrique qui assure le déplacement de l'échantillon en X, Y et Z. Ce tube a un déplacement d'environ 125 µm suivant X et Y et au maximum de 5 µm suivant Z.

Avant toute mesure, nous nous sommes intéressés à vérifier la bonne marche de notre AFM en contrôlant de façon régulière les principales sources d'erreurs. Le calibrage du tube piézo-électrique a été réalisé régulièrement en utilisant une grille de référence, le calibrage de la diode photodétectrice (réflexion du laser dans la diode à quatre quadrants de façon à toujours avoir un gain proche de zéro, que ce soit en déflection verticale ou horizontale). A cela, il faut ajouter les problèmes d'atmosphère (chaleur, humidité, poussière…) qui modifient énormément les résultats. L'imagerie de la pointe au lieu de celle de la surface, dans le cas où la pointe est de taille supérieure aux éléments de la surface [52], un mauvais réglage du LASER pourront également entraîner l'apparition de franges d'interférence sur les images, la dégradation de l'échantillon si l'interaction pointe-surface est trop importante notamment observée dans le cas d'échantillons mous [53], la convolution des différents signaux, l'évolution de la pointe (en l'occurrence de son rayon de courbure) entre deux mesures … ceci n'est qu'un bref aperçu de l'ensemble des erreurs commises fréquemment lors de l'utilisation de l'AFM et pour les limiter nous avons mis en place différents protocoles.

52 Montelius, L., Tegenfeld, J.O.,van Heeren, P., *The Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1994, 12-3, p 2222.

53 Weisenhorn, A.L., Khorsandi, M., Kasas, S., Gotzos, V.,Butt, H.-J., *Nanotechnology*, 1993, 4, p 106.

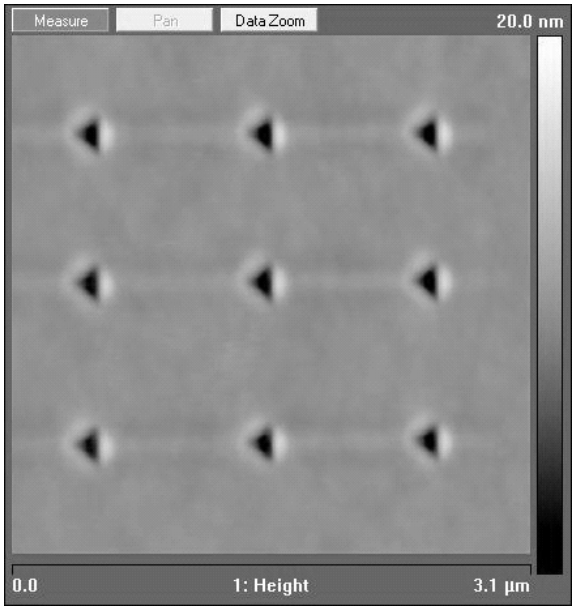


Figure 2- 15 : Procédure de nanoindentations

2.4.3.2 Indice de rugosité

Le "RMS" (Root Mean Square) ou rugosité représente la déviation standard des valeurs de z dans une aire donnée. Le RMS est calculé sur toute la surface étudiée par l'intermédiaire de l'équation mathématique suivante :

$$RMS = R_q = \sqrt{\frac{\sum (Z_i - Z_{ave})^2}{N}}$$

Zave : valeur moyenne en z

Zi : valeur considérée

N : nombre total de points

Pour obtenir des valeurs reproductibles et comparables, la taille des images utilisée a été fixée à 5*5 µm. Pour chaque temps de photovieillissement, une valeur moyenne est effectuée à partir de douze images au moins.

2.4.3.3 Protocole de nanoindentations

Pour évaluer l'évolution de la rigidité nous avons mis en place un protocole d'indentation.

Nous avons tout d'abord caractérisé le type d'indentation nécessaire à notre étude. Pour cela, nous avons appliqué une rampe de déplacement vertical de 500 nm ou de 200 nm en fonction du type d'échantillon et à l'ensemble pointe levier d'effectuer une déflection de 80 nm (Zpos max). Ces paramètres permettent, en fonction de l'échantillon étudié et de la pointe utilisée, de réaliser des indentations d'environ 30 nm de profondeur.

Neufs indentations successives, sous forme d'un carré comprenant trois indentations par coté sont alors effectuées (Figure 2-15). Chaque indentation est distante de 1 µm de la suivante. Cette opération est répétée dans au moins trois localisations différentes sur la surface de l'échantillon dégradé. Chaque courbe de retrait est exportée au format ASCII sous Microsoft Excel© et de ces courbes, on extrait la pente moyenne qui est proportionnelle à la rigidité.

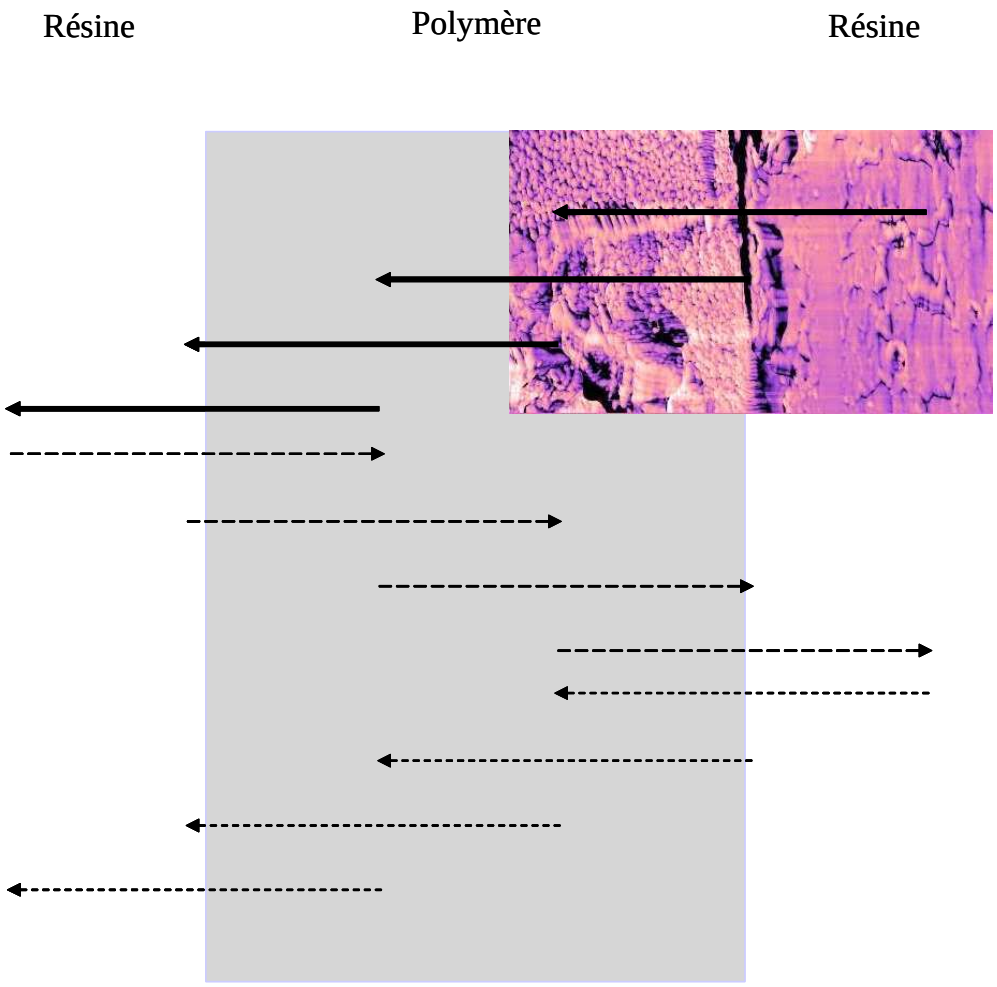


Figure 2- 16 : Procédure d'analyse du profil de rigidité du polymère par nanoindentations

La mesure de la pente se fait sur les 10 premiers points obtenus lors du retrait de la pointe. Dans ce cas, on considérera que cette partie ne comporte qu'une composante élastique de la déformation qui est directement proportionnelle à la rigidité de l'échantillon [29, 54, 55, 56]. Les résultats présentés correspondent à une moyenne sur 27 courbes. Les barres d'erreur indiquent les valeurs hautes et basses les plus éloignées de la moyenne).

2.4.3.4 Profil de rigidité

Le profil de dégradation du polymère a également été étudié par nanoindentations. Cette technique a déjà été utilisée pour différents supports comme des nanotubes de carbone [57] et pour l'étude de polymères vieillis comme un polyamide [58].

La qualité de la mesure dépend de la préparation de l'échantillon qui est délicate. La procédure dépend de l'échantillon (plastique ou élastomère). D'une manière générale, le film vieilli est inclus dans une résine époxy, une tranche du film entourée de résine solidifiée est découpée au microtome, déposée sur un support et une image de l'interface résine polymère ainsi que du polymère seul est enregistrée permettant ainsi une détermination de la rugosité de surface qui doit être inférieure à la profondeur de nanoindentation.

Pour l'analyse du profil de rigidité, des séries de 30 nanoindentations décalées de 1 µm chacune avec une rampe de 200 nm et une déflection de 80 nm ont été utilisées. L'analyse du profil débute par une série d'indentations de part et d'autre de l'interface résine polymère. Toute l'épaisseur du film est analysée par des séries identiques de 30 nanoindentations (30 µm) avec un chevauchement de 15 µm entre les séries (Figure 2-16).

Afin d'obtenir la meilleure caractérisation du profil de dégradation, le film est ainsi traversé de droite à gauche puis de gauche à droite plusieurs fois Les résultats de rigidité présentés pour chaque micromètre correspondent alors à une moyenne sur une trentaine de courbes.

54 Carpick, R.W., Agrait, N., Ogletree, D.F., Salmeron, M., *Langmuir*, 1992, 12, p 3334.

55 Hamada, E. & Kaneko, R., *Journal of Physics part D : Applied Physic*, 1992, 25-A53.

56 Hamada, E. & Kaneko, R., *Ultramicroscopy*, 1992, 42-44, p 184.

57 Guenot, S., Demoustier-Champagne, S., Nysten, B., *first international conference on scanning probe microscopy of polymers, Santa Barbara*, CA, USA, 1999

58 Johnson, L.L., Eby, R. K. & Meador, M.A.B., *Polymer*, 2003, 44-1, p 187.

2.4.3.5 Nanoindentation-déplacement

Cette technique consiste dans un premier temps à approcher la surface de la pointe comme dans le cas d'une nanoindentation classique mais au lieu d'avoir une phase de retour direct, on demande à la pointe de bouger sur 1 nm dans la direction de l'axe des Y; ce mouvement dynamique va entraîner une sorte de torsion de la pointe autour de son axe et permettre de casser une partie des interactions entre la pointe et l'échantillon. A la suite de ce mouvement, la surface va s'éloigner de la pointe pour retourner à sa position d'origine.

Comme dans le cas de la nanoindentation, la pente de la courbe de retrait sera analysée. Cette procédure proposée par C. Frétigny *et al* [59] permet d'éliminer, ou en tout cas de limiter, les phénomènes autres qu'élastiques qui peuvent intervenir dans cette partie de la courbe comme par exemple l'adhésion.

59 Basire, C. & Fretigny, C., *The European Physical Journal - Applied Physics*, 1999, 6, p 323.

Comportement photochimique du PVK (Poly (N-Vinyl Carbazole))

3.1 GENERALITES

3.1.1 Synthèse et découverte du Polyvinylcarbazole

Le carbazole ou dibenzopyrrole a été découvert en 1872 par Graebe et Glaser comme sous-produit de l'industrie du goudron de houille.

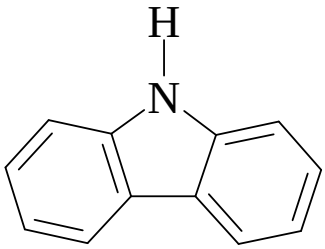


Schéma 1 : Molécule de carbazole ou dibenzopyrrole

Le goudron, à une température élevée, contient a peu près 1,5% de carbazole, le carbazole est alors produit à partir de ce goudron comme co-produit de l'anthracène. Le carbazole à un point d'ébullition à plus haute température et une meilleure solubilité que l'anthracène dans certains solvants et peut donc être séparé de celui-ci par extraction avec la pyridine, les cétones, le mélange benzène/méthanol, la N-methylpyrrolidone… Le carbazole peut également être séparé de l'anthracène par distillation azéotropique avec l'éthylène glycol ou par concentration et recristallisation dans du chlorobenzène.

Le carbazole peut aussi être synthétisé par déshydrogénation et cyclisation de la 2-diphenylalamine. Historiquement et encore aujourd'hui, la plus grande source de carbazole commerciale est celle obtenue à partir du goudron de houille [60].

Le carbazole moléculaire pur ainsi préparé se présente sous forme d'un matériau cristallin blanc avec un point de fusion aux alentours de 246°C et une masse molaire de 167,20 g/mole. Commercialement, le carbazole moléculaire est principalement utilisé pour la synthèse de teintures ou comme insecticide. Bien sur, le carbazole est aussi à la base de la

60 Collin, G., Höke, H., *"Carbazole" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., Elvers, B., Hawkins, S., Schultz, G., Eds., VHS: New York, 1986, A5, 59.

synthèse du monomère N-vinylcarbazole qui est ensuite polymérisé pour former le poly (N-vinylcarbazole) [61,62].

La polymérisation du monomère N-vinylcarbazole, ainsi que la structure et les propriétés du monomère et du polymère, sont largement contrôlées par la nature des interactions électroniques et stériques intrinsèques du cycle carbazole.

Ainsi, l'électronégativité de l'atome d'azote portant un doublet libre, induit non seulement un effet inductif attractif mais aussi un effet mésomère donneur par réaction de son doublet libre. L'atome d'azote crée ainsi un système conjugué riche en électrons facilement polymérisable par voie cationique ou radicalaire et pratiquement non polymérisable par voie anionique. En 1934, Reppe [63,64] fut le premier à synthétiser le poly (N-vinylcarbazole) (PVK). La voie radicalaire fut utilisée plus tard par le groupe BASF© pour synthétiser un polymère appelé Luvican® et par General Aniline and Film Corporation© pour fabriquer le Polectron®. Les différentes méthodes de polymérisation conduisant à la synthèse du PVK font l'objet de nombreuses revues dont les plus complètes sont celles de Böhmer [65], Sandler et Wolf [66]. Parmi les articles les plus intéressants, on peut citer la publication de Rooney [67] qui s'est essentiellement focalisé sur la polymérisation cationique ainsi que celle Grazulevicius [68] qui traite de copolymères contenant des groupements carbazole.

61 Pearson, J.M., Stolka, M., "Poly(N-vinylcarbazole)" in *Polymer Monographs No. 6*, Gordon & Breach: New York, 1981.

62 Pearson, J.M., "Vinylcarbazole Polymers" in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley: New York, 1989, p 257.

63 Reppe, W., Keyssner, E., DRP 618 120

64 Reppe, W., Keyssner, E., Dorrer, E., DRP 664 231

65 Bömer, B., Houben-Weyl,: *Meth der org Chem* 1987; E20: 1277. Stutgart: Georg Thieme Verlag.

66 Sandler, S.R., Wolf, C., In: Wasserman H, *editor Org Chem: A Series of Monographs*, Orlando: Academic Press, Vol. 29-III. p. 162

67 Rooney, J.M., In: Allen, G., editor. *Comprehensive PolymerScience, 3*. Oxford: Pergamon Press; 1989. p. 697.

68 Grazuleviciusa, J.V., Strohrieglb, P., Pielichowskic, J., Pielichowskic, K., *Progress in Polymer Sciences*, 2003, 28, p 1297.

3.1.2 Propriétés et applications

Le PVK est un polymère thermoplastique transparent, avec une bonne stabilité thermique et chimique. Il a une température de ramollissement aux alentours de 150°C, une température de transition vitreuse aux alentours de 210°C pouvant varier en fonction de sa tacticité et une température de décomposition thermique proche des 300°C. Le PVK possède également un indice de réfraction élevé de 1,69. Malheureusement, le PVK est fragile et ses propriétés mécaniques ne sont pas excellentes.

Le PVK demeure néanmoins un matériau très intéressant en particulier pour ses propriétés photoconductrices. C'est un isolant, lorsqu'il est à l'abri de la lumière, qui devient un excellent conducteur électrique lorsqu'il est soumis au rayonnement ultraviolet. Lorsqu'il est soumis à une forte irradiation laser, il peut changer d'indice de réfraction et on peut alors le considérer comme un matériau photoréfringent. Le PVK possède aussi d'excellentes propriétés électroniques notamment une faible perte diélectrique [62, 69].

La bonne résistance tant chimique que thermique du PVK, combinée avec ses excellentes propriétés électriques, lui a permis de devenir un matériau très utilisé dans l'industrie électronique. Dès 1938, il fut utilisé pour la xérographie inventée par Carlson [70] et ses propriétés photoconductrices et photoréfringentes lui ont redonné un intérêt pour des domaines tels que l'holographie, l'optoélectronique, l'électroluminescence, l'optique non linéaire et le stockage électronique de données [62, 69,71,72].

Ceci est une liste non exhaustive des utilisations connues aussi bien que des propriétés physico-chimiques du PVK. Elles ne feront pas ici l'objet d'une étude approfondie mais certaines d'entre elles seront développées dans les paragraphes suivants en fonction de leur intérêt dans l'étude du photovieillissement du PVK.

---

69 Hallensleben, M.L., "Other Polyvinyl Compounds" *in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., Elvers, B., Hawkins, S., Schultz, G., Eds., VHS: New York, 1992, A21, 743.

70 Winkelmann, D., Pai, D., Crooks, W., Pennington, K., Lee, F., Bräuninger, A., Brabandere, L., Verelst, J., Frass, W., Hoffmann, H., Sprinstein, K., Steppan, H., Stoudt, T., Allen, D., "Imaging Technology" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., Elvers, B., Hawkins, S., Schultz, G.,Eds., VHS: New York, 1986, *A13*, 571.

71 Zhang, Y., Wada, T., Sasabe, H., *Journal of Material Chemistry*, 1998, 8-4, p 809.

72 Hoegl, H., *Jounal of Physical Chemistry*, 1965, 69, p 755.

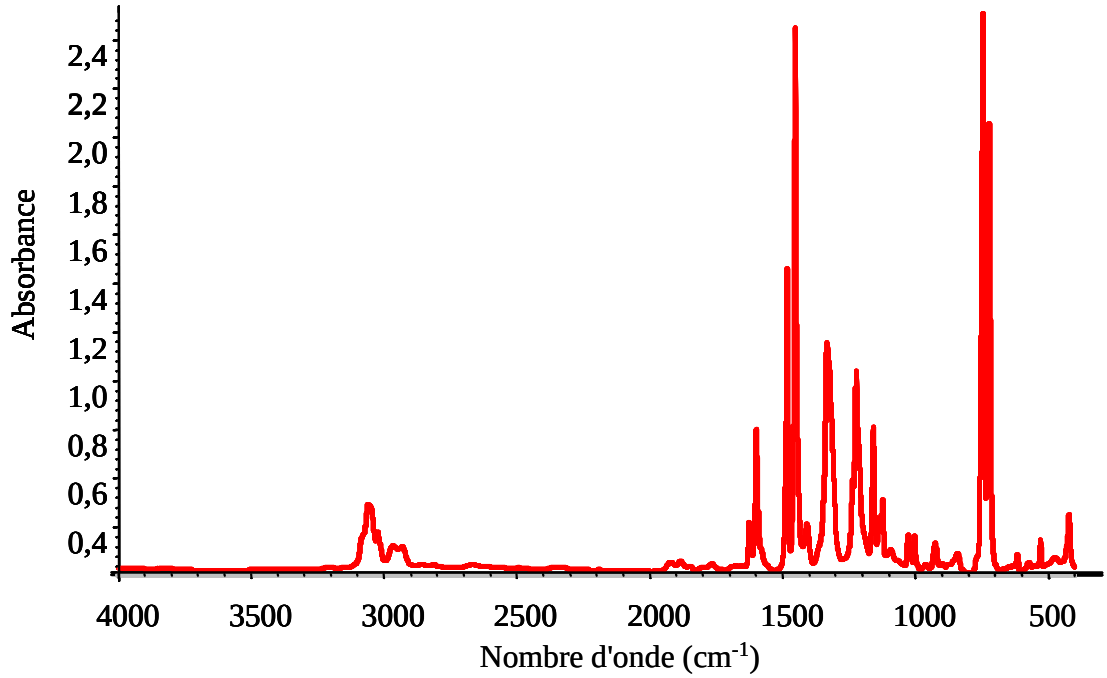


Figure 3- 1 : Spectre infrarouge du PVK

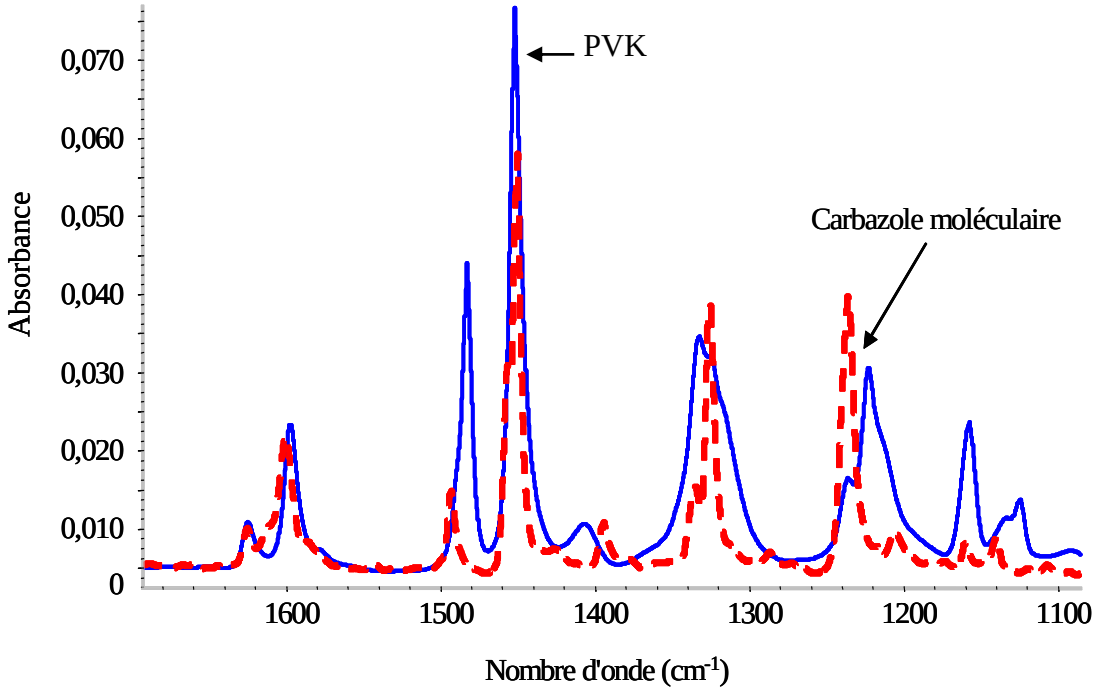


Figure 3- 2 : Spectre infra rouge de l'unité représentative du PVK et du carbazole moléculaire dans la zone 1800-1000 cm^{-1}

3.2 EVOLUTION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DU POLYMERE AU COURS DU PHOTOVIEILLISSEMENT

3.2.1 Principales caractéristiques de la structure chimique du polymère

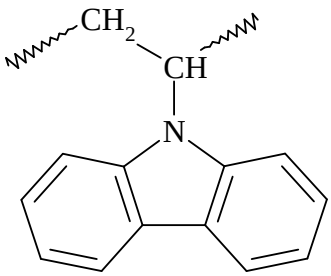


Schéma 2 : Unité représentative du PVK

Le PVK est un homopolymère dont l'unité représentative est représentée sur le Schéma 2. Une partie du spectre infrarouge correspondant à cette unité de répétition est représenté sur la Figure 3-1.

L'analyse du spectre infrarouge obtenu montre la présence de différentes bandes, chacune d'entre elles correspondant à une fonction chimique. Par comparaison avec le spectre infrarouge du carbazole moléculaire reporté sur la Figure 3-2, les bandes caractéristiques du motif CH_2-CH ainsi qu'une bande correspondant à la liaison entre le groupe carbazole "pendant" et la chaîne aliphatique ont pu être déterminées. Ces données ont ensuite été comparées à celles de la littérature [73, 74, 75].

73 Safoula, G., Bernede, J. C., Touihri, S. & Alimi, K., *European Polymer Journal*, 1998, 34-12, p 871.

74 Abdiaziz, A., Farah, William J.P., *Polymer Bulletin*, 1999, 43, p 135.

75 Ballav, N., Maity, A., Biswas, M., *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 87, p 120.

Chaque bande de vibration infrarouge et la fonction chimique lui étant associée sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Fonction chimique associée
720	(CH2-)n Déformation de la liaison C-H
742	Déformation dans le plan de la liaison C-H des aromatiques, bande caractéristique du type de substitution
1120	C-C ou C-H déformation dans le plan
1155	C-H déformation dans le plan
1224	Liaison CN entre le motif vinyl et le groupement carbazole. Elongation d'un CN aliphatique
1238	Liaison CN du carbazole. Elongation d'un CN aliphatique ou d'un CN aromatique
1330, 1335	Doublet non résolu. Mélange entre l'élongation d'une liaison CN d'un aromatique et la déformation de la liaison CH dans le plan du groupe vinylidène porté par le cycle aromatique.
1450	Vibration de déformation des liaisons CH du groupement aromatique
1480	Mélange entre la déformation par cisaillement de la liaison CH d'un groupement CH_2 et la vibration de déformation des liaisons CH du groupement aromatique.
1595,1623	C=C élongation caractéristique de la double liaison des aromatiques (des groupements vinylidènes porté par le cycle aromatique)
1850, 1880, 1920	C-H harmonique des déformations des liaisons C-H du cycle aromatique.
2930	CH élongation asymétrique de la liaison CH du groupement CH_2 de la chaîne aliphatique
2962	CH élongation asymétrique de la liaison CH d'un alcane
3022	CH vibration de valence (élongation) des CH de l'aromatique
3058	CH vibration de valence (élongation) des CH de l'aromatique
3080	CH vibration de valence (élongation) des CH aromatiques avec la vibration due à l'élongation asymétrique des CH d'un groupement alcène.

La structure chimique d'un polymère, et particulièrement dans le cas des polymères aromatiques, peut également être analysée par spectroscopie UV-visible.

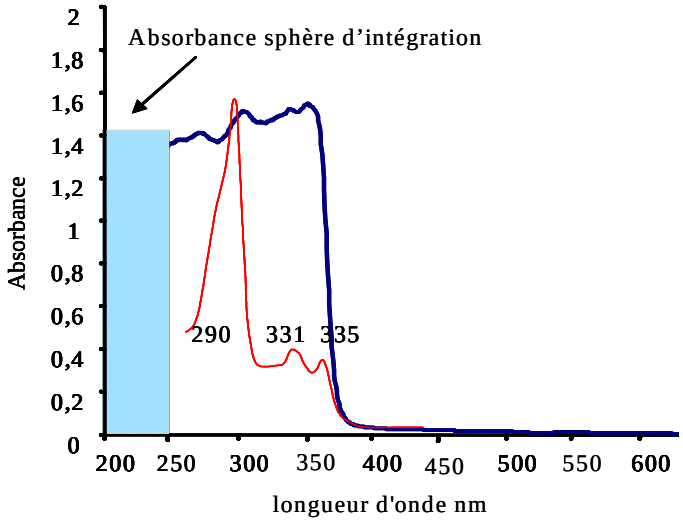


Figure 3- 3 : Spectre UV-visible du PVK (e = 25 µm) et du carbazole moléculaire

Le spectre UV-visible du PVK et du carbazole moléculaire reportés sur la Figure 3-3 montrent différents types de maxima. Trois de ces maxima sont caractéristiques du groupement carbazole et se situent à λ = 290 nm, 331 nm et 335 nm [76]. De plus, il convient de noter que le domaine d'absorption du PVK s'étend jusqu'à 370 nm, ce qui implique que le PVK est susceptible d'absorber directement la lumière du spectre solaire. Cette caractéristique est très importante car elle signifie que le PVK possède des chromophores intrinsèques (unité "pendante" carbazole) qui jouent un rôle important non seulement sur les propriétés photophysiques et photochimiques mais aussi sur le comportement du polymère sous l'impact du photovieillissement.

Par l'intermédiaire de ces deux analyses spectroscopiques, l'unité représentative du PVK est complètement décrite. Il est alors non seulement possible de différencier la chaîne linéaire aliphatique du groupement carbazole "pendant" mais aussi de caractériser la liaison entre ce groupement et la chaîne linéaire. Ces caractéristiques spectroscopiques sont très importantes dans l'étude du photovieillissement d'un polymère, puisque lorsqu'un polymère est soumis à un photovieillissement (en présence ou en absence d'oxygène), cela entraîne une modification importante de la structure chimique des chaînes macromoléculaires. Les spectroscopies UV-

76 Shizuka, H. *et al*., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1970, 43, p 67.

visible et infrarouge se révèlent alors deux des techniques analytiques les plus efficaces.

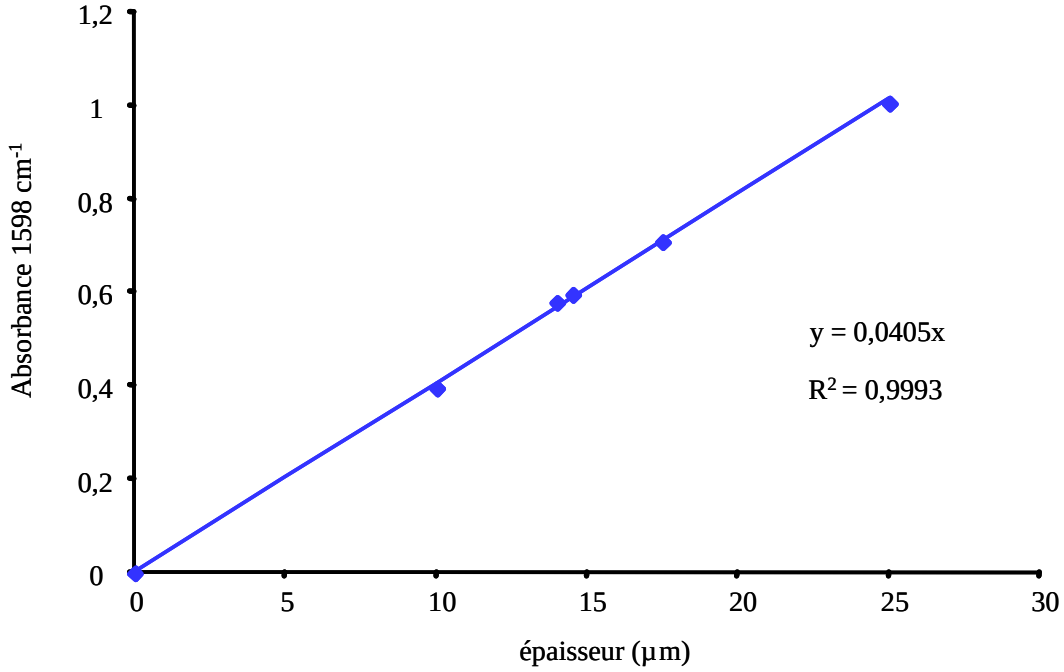


Figure 3- 4 : Droite de calibration à 1598 cm^{-1}

3.2.2 Mis en forme des échantillons

Pour l'ensemble des analyses spectroscopiques présentées dans les paragraphes suivants, la première étape du mode opératoire a été de purifier le PVK.

Pour cela une solution très concentrée de polymère, environ 1 g pour 10 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2), est précipitée goutte à goutte dans le méthanol (solvant dans lequel le PVK est insoluble), puis filtrée. Le filtrat est récupéré puis placé dans une étuve sous vide pour éliminer les traces de solvant (CH_2Cl_2 et méthanol). Cette opération est répétée quatre fois. Puis, le PVK solide et purifié est utilisé pour préparer des solutions de 0,6 g de PVK dans 10 mL de solvant, généralement du dichlorométhane, plus rarement du chloroforme. Les solutions sont alors homogénéisées au moyen d'un agitateur mécanique durant environ 24 heures afin d'obtenir une solution homogène. Ensuite, à l'aide d'une pipette Pasteur, environ 1mL de solution est prélevé puis déposé sur une plaque de verre. Cette solution est ensuite étirée avec le corps d'une autre pipette pasteur dans le sens de la plus grande dimension de la plaque de verre afin d'obtenir un dépôt d'épaisseur homogène.

Ce dépôt est alors placé à l'abri de la lumière et si possible de l'oxygène pendant environ 24 heures pour permettre l'évaporation de la plus grande partie du solvant. Une fois le dépôt séché, on le place le système verre-film dans un bac rempli d'eau ultra pure : par migration de l'eau entre le verre et le polymère (rupture des liaisons faibles du système) un film libre de PVK est récupéré. Ce film est ensuite placé dans une enceinte sous vide primaire à 60°C permettant d'éliminer l'eau présente sur le film et les dernières traces de solvant. Après 72 heures à l'étuve, l'épaisseur du film est déterminée à l'aide d'un micromètre et l'absence de solvant résiduel est confirmée en faisant un spectre infra rouge.

Les films réalisés pouvant être hétérogènes en épaisseur, il est nécessaire de réaliser une calibration des différents échantillons. Pour cela, il convient de tracer la variation de l'absorbance mesurée sur les spectres IR à une fréquence donnée en fonction de l'épaisseur des films mesurée au micromètre. Pour la calibration, nous avons choisi la bande d'absorption à 1598 cm^{-1} (vibration d'élongation C=C du noyau aromatique). Les droites de calibration ainsi obtenues sont reportées sur la Figure 3-4. Cette droite de calibration nous a alors permis de sélectionner les films ayant l'épaisseur désirée pour pouvoir étudier le photovieillissement.

Le même mode opératoire a été appliqué pour obtenir des films épais, à la seule différence que la solution de PVK initialement préparée est beaucoup plus concentrée (environ 0,8 g de polymère pour 10 mL de solvant).

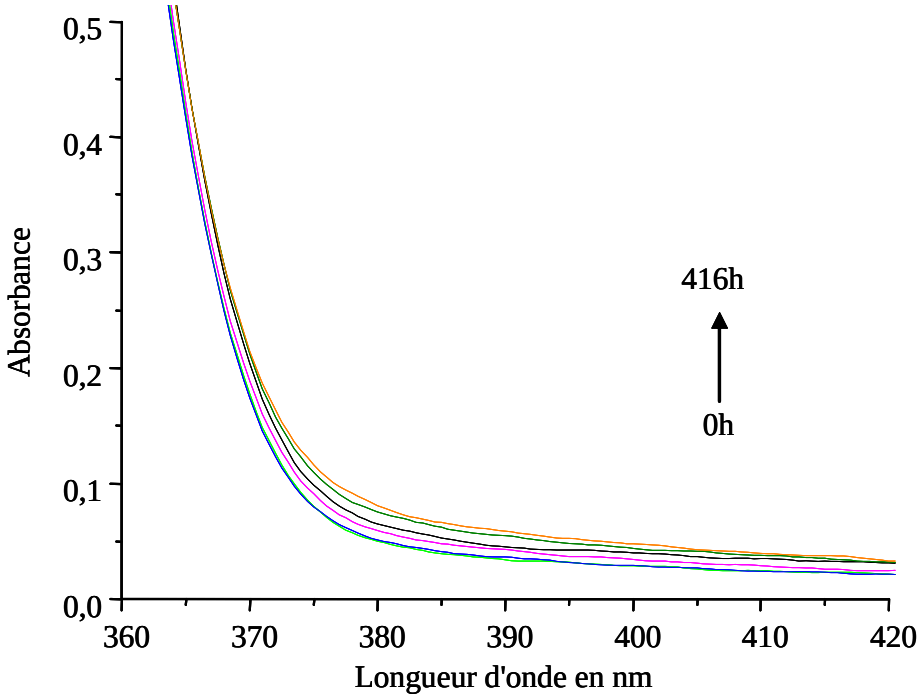


Figure 3- 5 : Evolution du spectre UV-visible du PVK lors d'une irradiation en absence d'oxygène

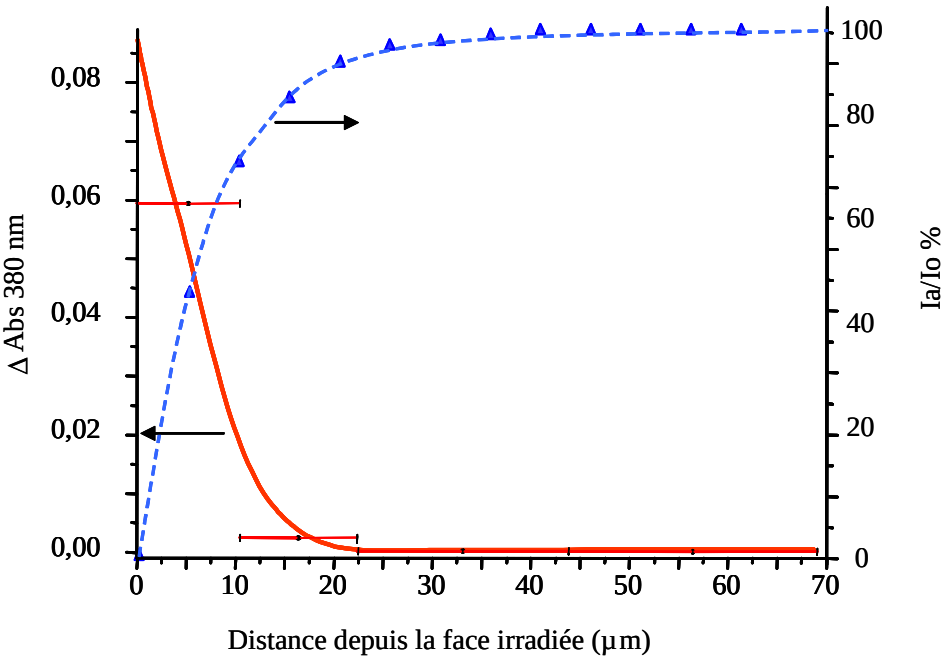


Figure 3- 6 : Profil d'absorbance UV à 380 nm d'un film de PVK photolysé 1200 heures et profil du pourcentage de lumière absorbée à 350 nm

3.2.3 Evolution de la structure chimique du polymère sous irradiation en absence d'oxygène

3.2.3.1 Analyse par spectroscopie UV visible

L'irradiation en absence d'oxygène de films de PVK provoque une augmentation de l'absorbance du film irradié avec un déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde sans présence de maximum défini. Cette augmentation de l'absorbance est de très faible amplitude et ce n'est que pour des durées d'irradiation importantes (plus de 100 heures) que l'on peut observer de changements significatifs dans le spectre UV visible d'un film de PVK d'une épaisseur de 25 µm (Figure 3-5). Il faut alors noter que le manque d'évolution notable de l'absorbance au-delà de 400 nm, et cela quel que soit la durée d'irradiation, explique que les films de PVK ne jaunissent pas, même après une longue période d'irradiation.

D'autre part, pour compléter l'étude, des films de moindre épaisseur (à savoir 10 µm) ont été utilisés afin de suivre l'évolution des bandes caractéristiques du chromophore carbazole à 331 et 335 nm. En effet, lorsque l'épaisseur est importante, il y a saturation du détecteur UV visible dans la zone des 300 nm (Figure 3-3). Le suivi de ces deux bandes au cours du photovieillissement en absence d'oxygène n'a montré pratiquement aucune variation de leur intensité ; seule une très légère diminution a été constatée pour des durées d'irradiation très importantes (1000h).

La photodégradation d'un film de polymère, comme nous l'avons décrit dans la partie expérimentale est régie par la pénétration de la lumière [77] : donc il peut exister une hétérogénéité de dégradation dans l'épaisseur d'un film irradié. Pour mettre en relief cette hétérogénéité, un système construit à partir de l'empilement de plusieurs films de faible épaisseur (≈ 10 µm) a été irradié en absence d'oxygène pendant 1200 heures, puis l'absorbance UV-visible de chaque film a été mesurée à λ = 380 nm. Le profil d'absorbance UV reconstitué de la sorte, montre que les photoproduits de dégradation sont distribués de façon hétérogène dans l'épaisseur du film et que seulement les 20-25 premiers microns superficiels sont modifiés (Figure 3-6).

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

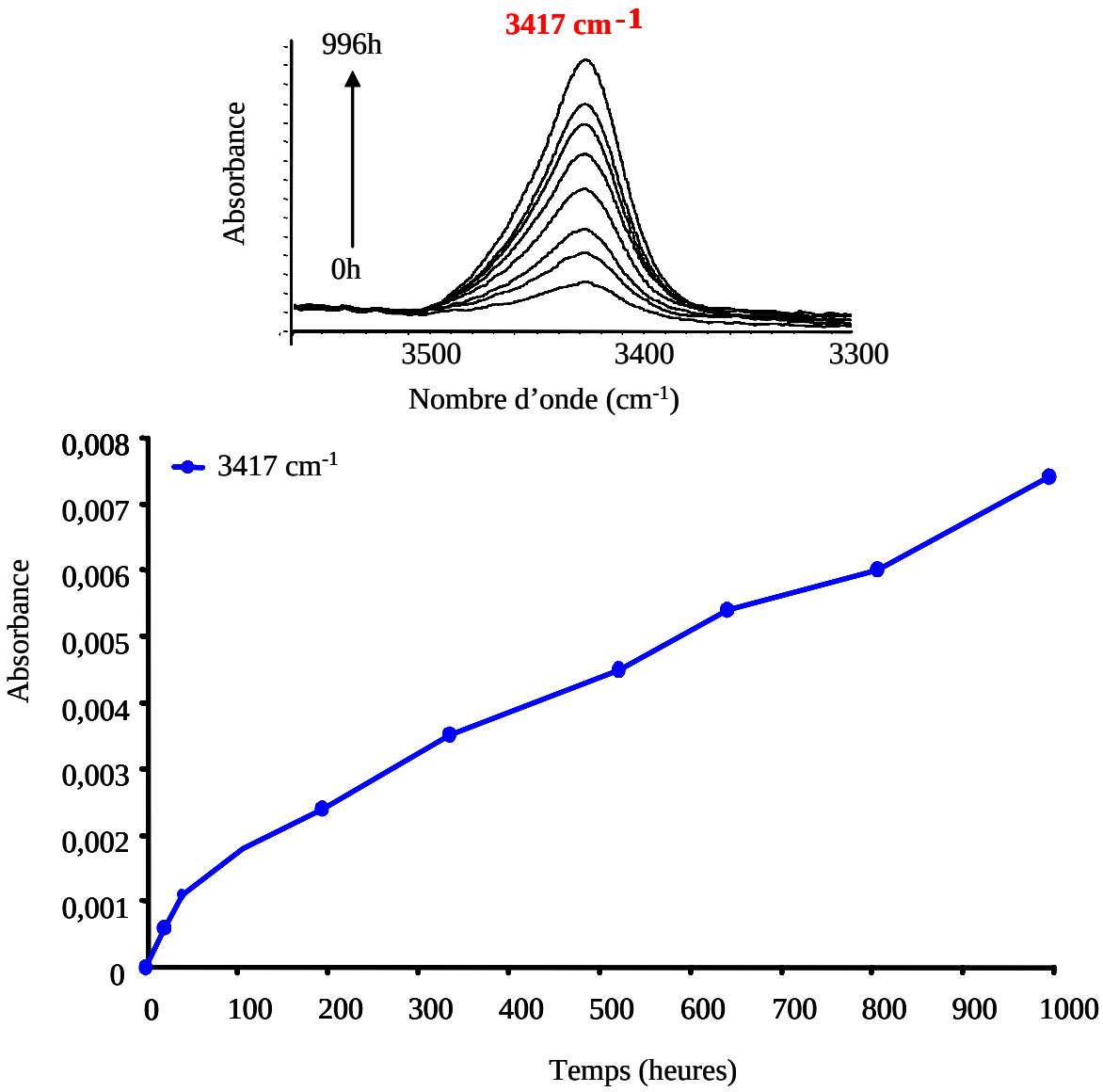


Figure 3- 7 : Apparition et évolution d'une bande à 3417 cm^{-1}

Comme déjà observé dans d'autres polymères aromatiques [78,79,80,81], il y a une limitation des réactions de phototransformation aux premiers microns qui peut être reliée à l'atténuation de la transmission de lumière passant à travers le film. Sur la Figure 3-6, le pourcentage de lumière absorbée à 350 nm est représenté en fonction de l'épaisseur du film. La courbe montre que 50% de la lumière est absorbée dans les 5 premiers microns et 97% dans les 25 premiers microns ce qui correspond au profil de dégradation observé.

3.2.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

Un film de PVK irradié en absence d'oxygène doit également être photolysé longtemps (plus de 100 heures d'irradiation) avant de pouvoir observer des évolutions significatives de spectre infrarouge. Dans un premier temps, des films d'une épaisseur de 15 µm ont été étudiés en transmission.

Les variations principalement observées sont :

- l'apparition d'une bande à 3417 cm-1 ;
- la diminution de l'intensité de l'ensemble des bandes caractéristiques du cycle aromatique (1450, 1480, 1595, 1623, 1850, 1880, 1920, 3080, 3058, 3022 cm^{-1}) ;
- la diminution de l'intensité de la bande à 1224 cm-1 correspondant à la rupture de la liaison CN ;
- la diminution des CH aliphatiques ;

Sur la Figure 3-7 ci-contre est représentée l'augmentation de l'absorbance de la bande à 3417 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation. Deux périodes sont observées : une première durant les 50 premières heures, où l'absorbance augmente très rapidement puis une seconde avec un changement de pente et où l'évolution se fait plus lentement.

Par comparaison avec des spectres infrarouge du groupement carbazole moléculaire obtenue par ATR ou par transmission, la bande à 3417 cm^{-1} a été attribuée à la vibration de la liaison NH d'une amine primaire (élongation symétrique).

78 Rivaton, A., Gardette, J.-L., *Angew. Makromol. Chem*., 1998, 261/262, p 173.

79 Rivaton, A., *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 49, p 11.

80 Rivaton, A., Moreau, L., Gardette, J.-L., *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 58, p 333.

81 Rivaton, A., Gardette, J.-L., *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 66, p 385.

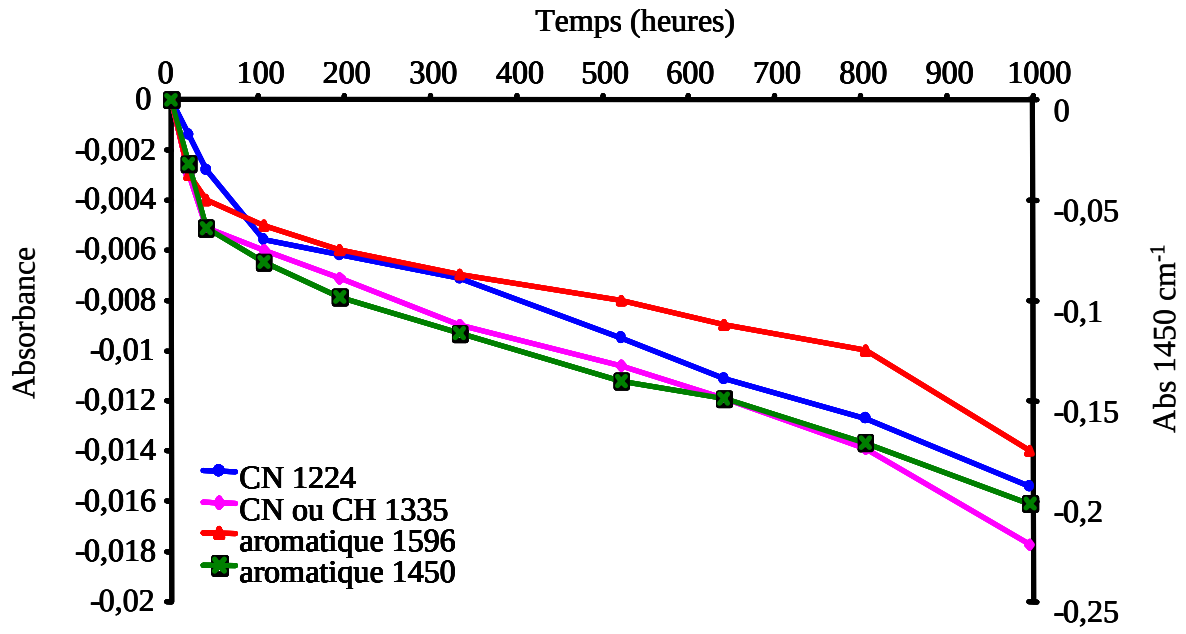


Figure 3- 8 : Diminution de l'intensité des bandes du polymère

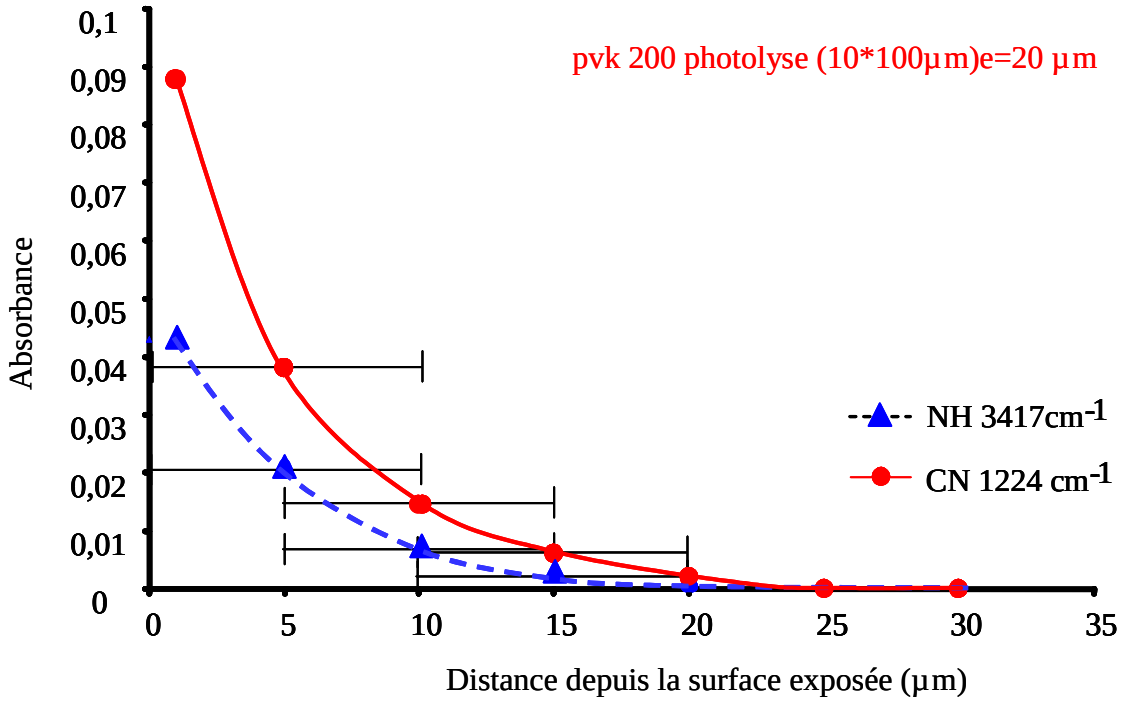


Figure 3- 9 : Profil en microscopie infrarouge d'un film de PVK photolysé 200 heures

Il est de ce fait possible de conclure que cette bande sur le spectre IR d'un film de PVK irradié coïncide avec une vibration de valence NH. Parallèlement à l'augmentation de la bande NH, on observe une diminution simultanée de la bande d'absorption C-N (Figure 3-8).

Lors d'une irradiation en absence d'oxygène, on peut légitimement penser d'après ces données, qu'il intervient une coupure de la liaison CN qui peut se traduire par la formation d'un radical amynile. Ce radical peu stable est alors susceptible d'arracher un hydrogène sur la chaîne macromoléculaire pour donner du carbazole moléculaire stable. La phototransformation du PVK se traduit donc par une modification de la chaîne macromoléculaire mettant en jeu la coupure de la liaison N-C qui se transforme en liaison N-H caractérisant du carbazole moléculaire partiellement piégé dans la matrice polymère.

Le suivi des deux bandes d'absorption des noyaux aromatiques (1596 et 1450 cm^{-1}) montre que la concentration de ceux-ci disparaisse également. Ce fait est expliqué par une perte du carbazole moléculaire. Bien qu'ayant une faible tension de vapeur, celui-ci est formé en forte concentration près de la surface comme le montre le paragraphe suivant et une partie passe en phase gazeuse.

Pour compléter cette étude, un film de 100 µm d'épaisseur a été irradié 200 heures en absence d'oxygène puis analysé par microspectrophotométrie infrarouge. Le profil infrarouge présenté sur la Figure 3-9 a été obtenu en suivant la variation de l'intensité des bandes CN et NH respectivement à 1224 et 3417 cm^{-1}. Il est possible d'observer un profil dans les 25 premiers micromètres du film, et plus particulièrement dans les 15 premiers micromètres du film (respectivement disparition et augmentation de plus de 80% de l'absorbance à 1224 et à 3417 cm^{-1}); ce résultat est en accord avec le profil de distribution obtenu par spectroscopie UV-visible.

En conséquence, il s'avère que la photodégradation du PVK en absence d'oxygène est gouvernée par le profil d'absorption de la lumière qui se traduit par un gradient de distribution des photoproduits : la modification de la structure chimique est limitée aux 25 premiers micromètres du film irradié.

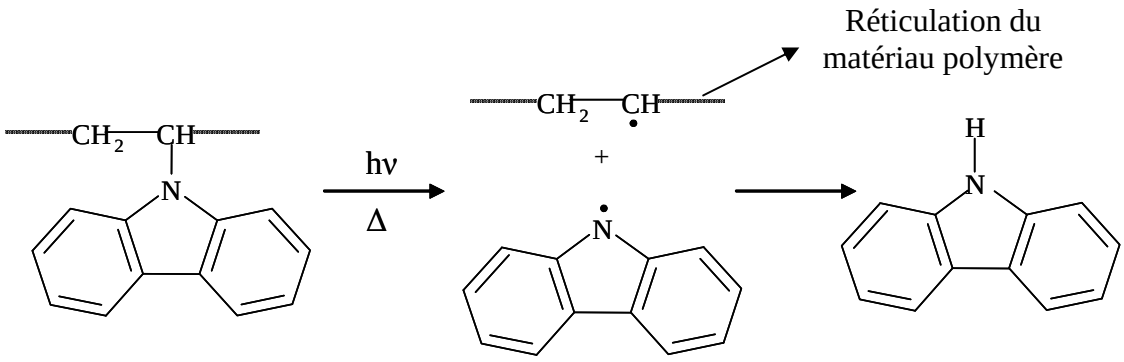


Schéma 3 : Mécanisme du photovieillissement du PVK en absence d'oxygène

3.2.3.3 Mécanisme de phototransformation du PVK en absence d'oxygène

Sous irradiation en absence d'oxygène, la coupure homolytique de la liaison N-C intervient [82]. Un des modes d'évolution du radical amynile ainsi formé est l'arrachement d'un atome d'hydrogène labile au polymère pour conduire à la formation de carbazole moléculaire (Schéma 3). Les radicaux alkyles formés parallèlement sont quant à eux susceptibles de se recombiner, créant ainsi des liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires avec donc pour conséquence de provoquer une réticulation du film irradié. Cette réaction de réticulation du PVK a déjà été proposée lors d'une irradiation par faisceau d'électrons [83].

L'étape d'amorçage du mécanisme de photovieillissement décrit ci-contre met en jeu l'absorption de la lumière par les unités carbazole du polymère. On parle alors de photodégradation par absorption directe liée aux chromophores propres au polymère.

82 Rivaton, A., Mailhot, B., Derderian, G., Bussiere, P.-O., Gardette, J.-L., *Macromolecules*, 2003, 36-15, p 5815.

83 Tamada, M., Koshikawa, H., Hosoi, F., Suwa, T., *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, 54, p 409.

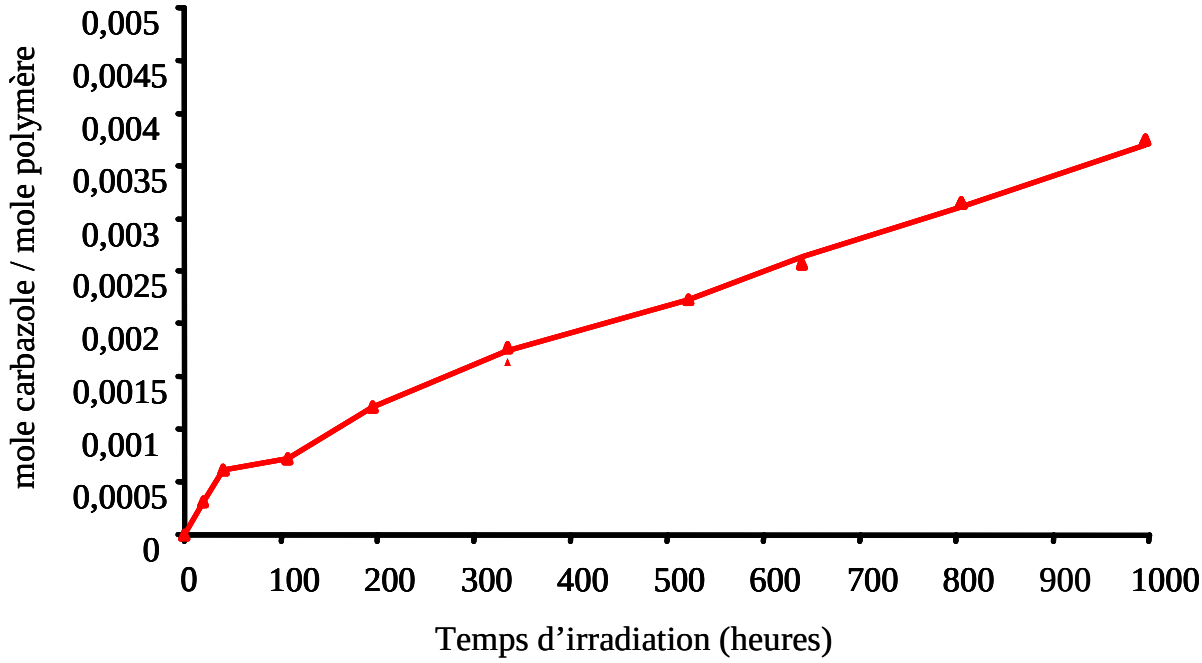


Figure 3- 10 : Dosage du carbazole moléculaire libéré par HPLC en fonction du temps d'irradiation

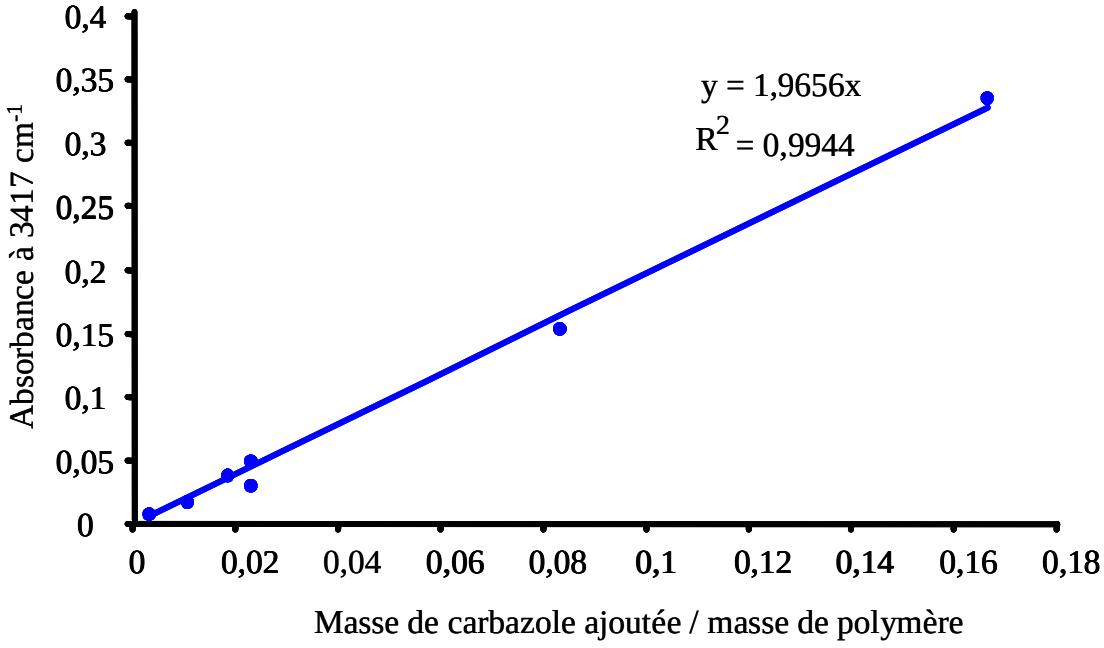


Figure 3- 11 : Evolution de l'absorbance à 3417 cm^{-1} en fonction de la masse de carbazole libre inséré dans 0,6 g de polymère

3.2.3.4 Caractérisation et dosage d'un photoproduit "clé"

D'après les résultats précédents, la formation du carbazole interviendrait simultanément à la réticulation du matériau. Ces deux phénomènes étant liés, le suivi quantitatif de la formation du carbazole devrait permettre de déterminer le taux de réticulation du matériau. Nous avons donc placé un film de PVK photolysé 350 heures dans un pilulier contenant 10 mL de méthanol. Le méthanol n'est pas un bon solvant du polymère mais son caractère polaire va permettre de favoriser la migration des molécules polaires vers le solvant. Après 48 heures d'extraction, le méthanol contenant les espèces issues de la photodégradation a été analysé par HPLC (détection UV) en utilisant comme éluant pour la colonne un mélange acétonitrile/eau [84]. L'analyse par HPLC a conduit à l'identification d'un produit unique dont le temps de rétention et le spectre UV-visible coïncident avec celui du carbazole moléculaire injecté parallèlement en HPLC [82].

Après étalonnage par injection d'une quantité connue de carbazole, la masse de carbazole extraite du polymère est déterminée en fonction du temps d'irradiation. L'évolution de cette concentration en fonction du temps de photovieillissement est représentée sur la Figure 3-10. La courbe indique que la quantité de carbazole moléculaire augmente avec le temps de photovieillissement et met à nouveau en évidence deux périodes. Une première (durant les 50 premières heures) où la concentration augmente très rapidement puis une seconde avec un changement de pente où l'évolution se fait plus lentement. Ce dosage HPLC a été complété par un dosage UV des solutions méthanoliques (solution d'extraction et de carbazole moléculaire) amenant aux mêmes résultats. Après extraction, le méthanol reste piégé dans le film et il n'est pas possible de vérifier par spectroscopie infrarouge si la totalité du carbazole a été extraite.

Afin d'effectuer une étude quantitative par infrarouge, un étalonnage avec du carbazole introduit dans un film de PVK a été réalisé (Figure 3-11). Des masses connues allant de 1 mg à 100 mg de carbazole moléculaire sont dissoutes avec 0,6 g de polymère dans 10 ml de 1,4 dioxane. Ainsi des films de 15 µm d'épaisseur contenant différentes concentrations de carbazole moléculaire ont été préparés. L'analyse par infrarouge de ces films a permis de tracer une droite d'étalonnage permettant de connaître la valeur de l'absorbance de la bande à 3417 cm^{-1} en fonction du ratio : masse de carbazole/masse de PVK.

84 Frolov, E. B., *Organic Geochemitry*, 1997, 26-1/2, p 43.

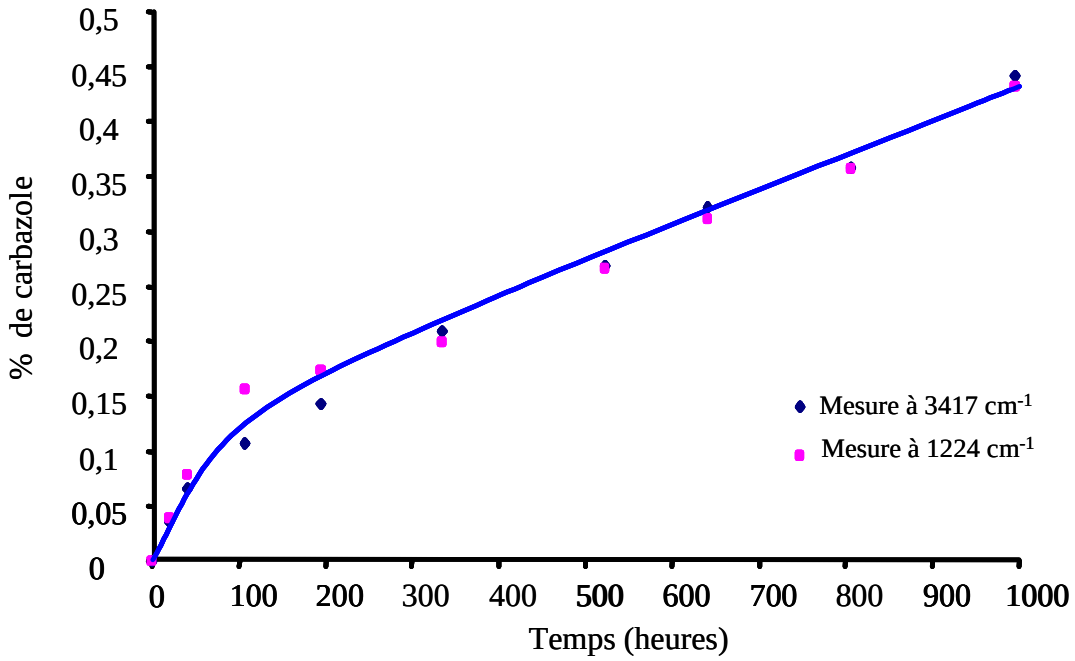


Figure 3- 12 : Evolution du pourcentage de carbazole piégée en fonction du temps de photovieillissement

A partir de cette courbe, en mesurant l'absorbance de la bande N-H formé lors de l'irradiation, il est possible de déterminer la proportion d'unités monomères conduisant à la formation du carbazole moléculaire. Connaissant la masse molaire de l'unité monomère de PVK et celle du carbazole et en considérant le polymère comme une chaîne unique, l'équation reportée sur la Figure 3-11 devient absorbance à 3417 cm^{-1} = 1,72 C avec C exprimé en moles de carbazole par mole d'unités monomères de PVK. Ceci signifie que si la coupure de la liaison CN s'effectue sur 100% des unités monomères et ne produit que du carbazole moléculaire qui reste totalement piégé dans le film, alors une absorbance de 1,72 devrait être mesurée.

Cet étalonnage a également permis d'évaluer le coefficient d'absorption molaire du carbazole à 3417 cm^{-1} dans le PVK :

$$\varepsilon \approx 131\ mol^{-1}.L.cm^{-1}$$

La Figure 3-12 représente le pourcentage d'unités monomères ayant produit du carbazole moléculaire piégé dans le film en fonction de la durée d'irradiation. On constate qu'après 1000 heures, environ 4 unités monomères sur 1000 ont généré du carbazole piégé dans la matrice. En faisant l'hypothèse que la formation du carbazole est la seule réaction responsable de la réticulation, on peut également conclure que le taux de réticulation est de 4/1000 unités monomères après 1000 heures d'irradiation.

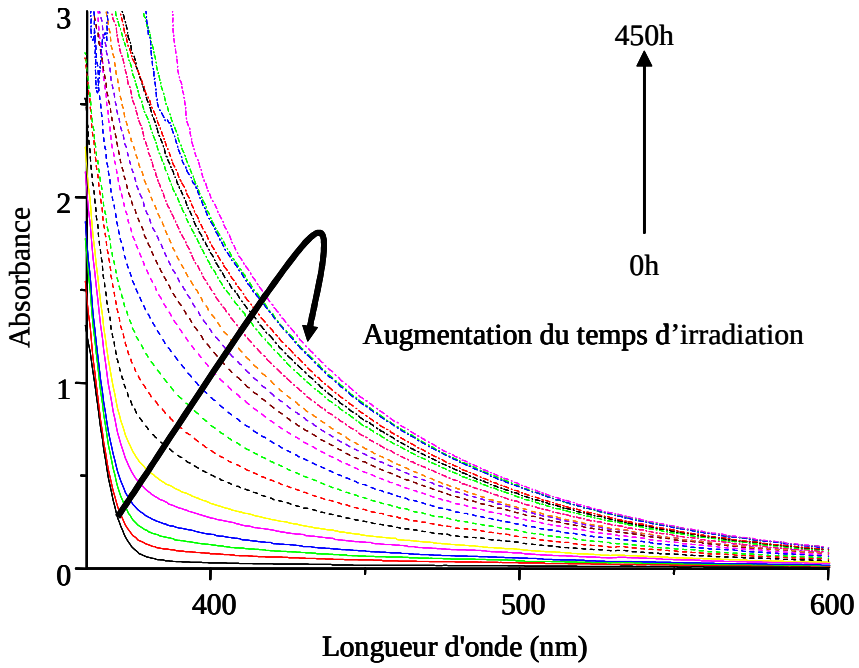


Figure 3- 13 : Evolution dans le domaine du visible du spectre UV-visible d'un film de PVK (e=25 µm) photooxydé

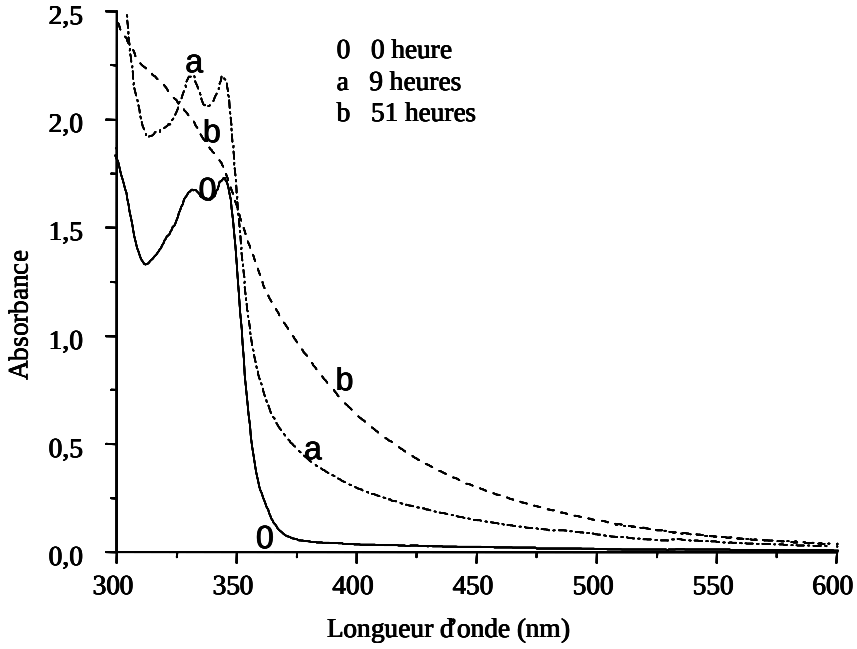


Figure 3- 14 : Evolution dans le domaine du visible du spectre UV-visible d'un film de PVK (e= 10µm) photooxydé

3.2.4 Evolution de la structure chimique du polymère sous irradiation en présence d'oxygène

3.2.4.1 Analyse par spectroscopie UV-Visible

La photooxydation du PVK en enceinte de vieillissement accéléré entraîne une modification importante de son spectre UV-visible. La Figure 3-13 montre l'évolution du spectre UV-visible d'un film de PVK de 25 µm d'épaisseur qui se traduit par une augmentation importante de l'absorbance du film sans maximum défini. Cette augmentation d'absorbance importante dans le domaine du visible (au-delà de 400 nm) permet d'expliquer le jaunissement des films photooxydés. Il faut noter que, après une durée d'irradiation importante (t ≈ 300 h), une diminution de l'absorption des produits de photooxydation a été observée, évolution en accord avec les résultats expérimentaux publiés par A. Itaya *et al* [85].

Afin de pouvoir suivre l'évolution des bandes du groupe chromophore carbazole (λ = 331 nm et 335 nm), l'irradiation de films plus minces (e = 10 µm) déposés sur KBr a été effectuée. En accord avec les résultats d'A. Itaya *et al.* [85], les spectres UV-visible reportés sur la Figure 3-14 montrent une disparition significative de ces bandes avec la durée d'exposition contrairement à ce que nous avions observée lors d'une irradiation en absence d'oxygène.

3.2.4.2 Analyse par spectrophotométrie infrarouge

La photooxydation d'un film de PVK entraîne une évolution notable de son spectre infrarouge. Cependant l'absorption initiale du PVK masque les maximums attribuables à la formation des photoproduits notamment dans le domaine des carbonyles. En effectuant la soustraction du spectre initial aux spectres du film irradié pour les différents temps d'irradiation, il est possible de mettre en évidence directement la formation des photoproduits ainsi que les modifications des bandes propres du polymère. Dans la suite de cette partie, seuls les spectres de différence seront représentés.
L'examen des différentes régions spectrales montre les évolutions suivantes :

85 Itaya, A., Okamoto, K., Kusabayashi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan,* 1979, *52*, p 2218.

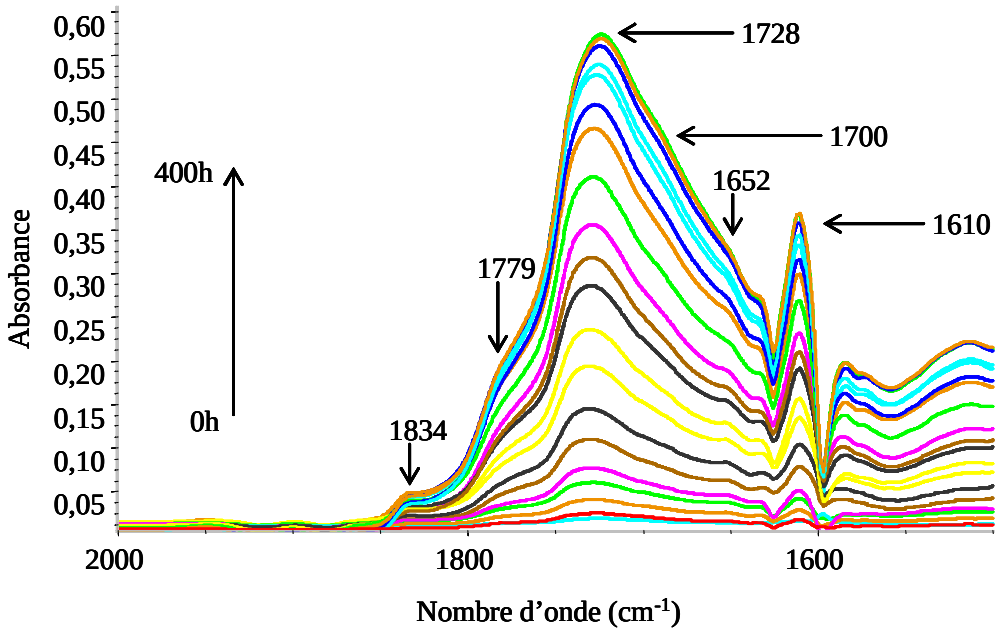


Figure 3- 15 : Région 2000-1500 cm^{-1}. Soustraction des spectres du film de PVK irradié dans une enceinte SEPAP 14-24 au spectre du film vierge

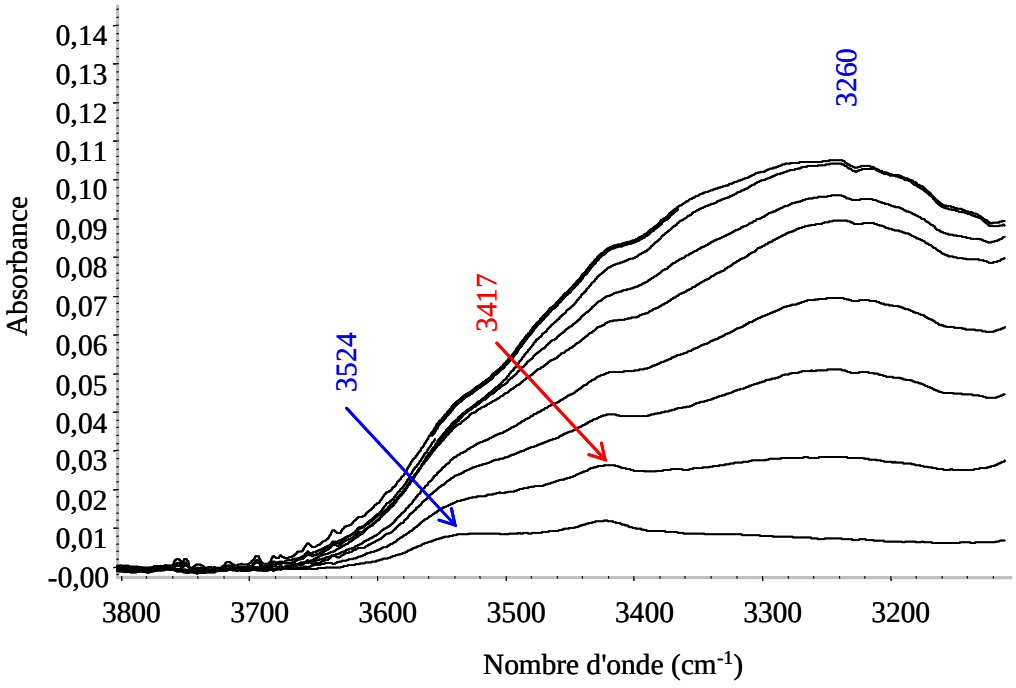


Figure 3- 16 : Evolution du spectre infrarouge d'un film de PVK dans la région des vibrations NH et OH

➢ La région 2000-1500 cm^{-1} (Figure 3-15) correspond à la zone de vibration de valence des groupes carbonyles (C=O) et amides (-NH-(C=O)). Il est possible d'observer le développement d'un massif centré initialement à 1728 cm^{-1} ainsi que la présence de plusieurs épaulements centrés vers 1834, 1779, 1700 et 1652 cm^{-1}. A. Itaya *et al.* [85] et R.F. Cozzens [86] ont également suivi l'évolution du spectre IR d'un film de PVK photooxydé. Ils ont identiquement mis en évidence l'augmentation d'une bande d'absorption centrée vers 1730 cm^{-1}. Ils en ont conclu que les produits de photooxydation sont des groupements carbonylés mais sans identifier la nature exacte de ces photoproduits carbonylés. Le travail effectué au laboratoire a permis d'attribuer les différentes bandes IR constituant ce massif carbonylé à des produits d'oxydation par des traitements chimiques de dérivation et des traitements physiques [87, 88].

➢ La région 3800-3100 cm^{-1} (Figure 3-16) correspond à la zone des vibrations de valence des groupes OH et NH. Pour des durées d'irradiation courtes, nous observons l'apparition de deux maximums, l'un à 3524 cm^{-1} et l'autre à 3417 cm^{-1}. Le maximum à 3524 cm^{-1} est caractéristique des produits d'oxydation de type hydroperoxyde non lié. Le second maximum quant à lui est attribué, comme dans le cas de la photolyse, à la formation de carbazole moléculaire (vibration N-H). Pour des durées d'irradiation plus longues, la bande s'élargit et le maximum se déplace jusqu'à 3260 cm^{-1}, évolution et absorption caractéristiques de la formation d'acides carboxyliques dans les matrices polymères soumises à irradiation.

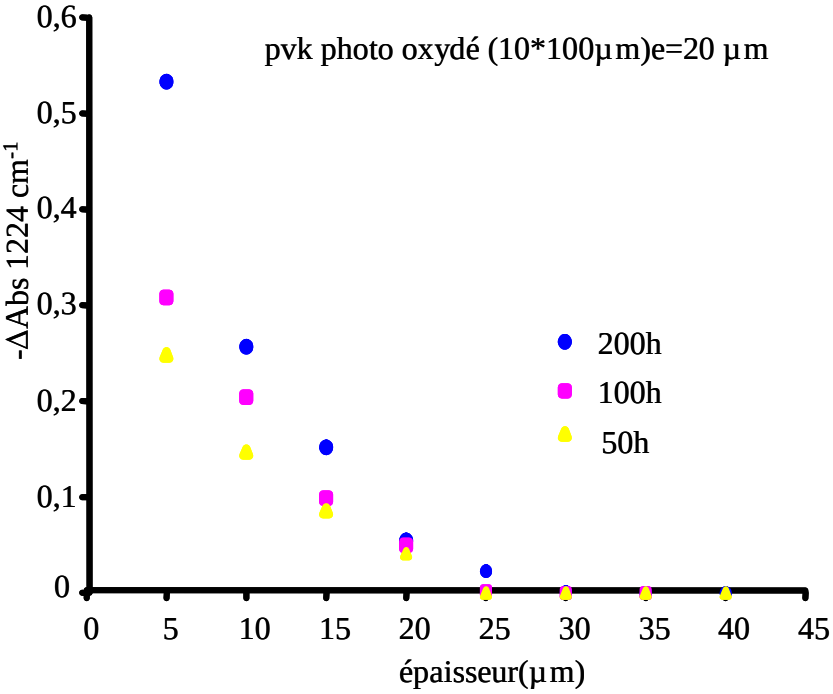
➢ Dans la région complexe des vibrations C-O et C-OH, l'absorbance augmente. Les maximums qui apparaissent sur les spectres de différence ne sont pas directement attribuables à des structures chimiques car la diminution des bandes du polymère interfère avec l'apparition des nouvelles bandes.

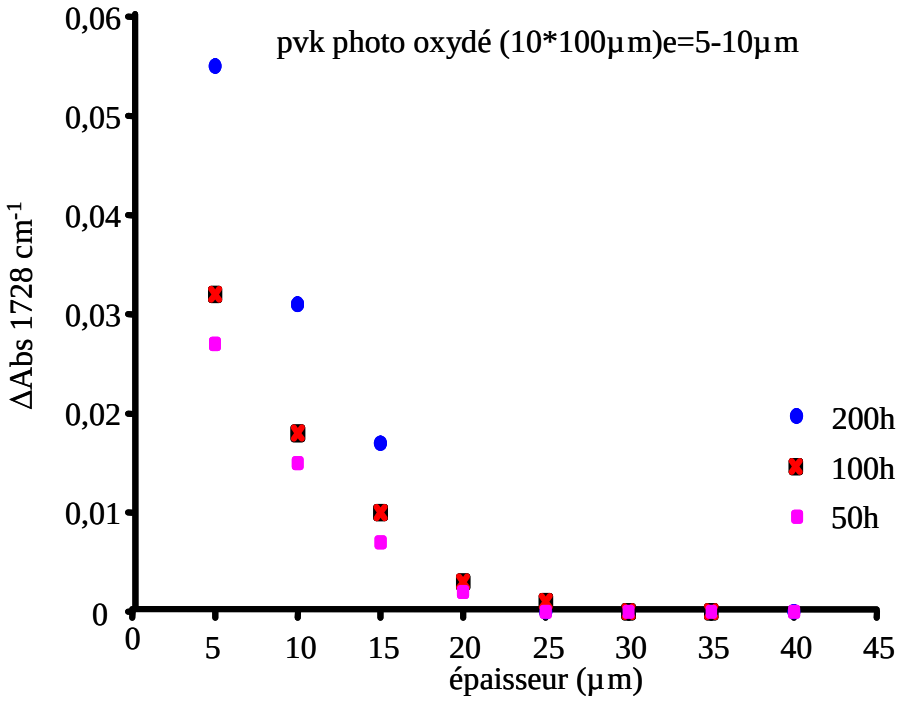
➢ L'intensité des bandes caractéristiques du groupement carbazole diminue lors de l'irradiation, tant les vibrations de valence des CH aromatiques que les vibrations de valence associées au cycle aromatique. L'intensité des bandes des CH aliphatiques de la chaîne linéaire diminue également.

86 Cozzens. R.F, *Journal of the American Chemical Society*, 1981, p137.

87 Rivaton, A., *Polymer Degradation Stability*, 1993, 41, p 297.

88 Mailhot, B., Gardette, J.-L., *Macromolecules*, 1992, 25, p 4127.





Figures 3- 17 a) et b) : Profils infrarouge enregistrés respectivement à partir des variations de bandes à 1224 cm^{-1} correspondant à la liaison CN et à 1728 cm^{-1} attribuée aux produits carbonylés

➢ Enfin, la bande associée à la vibration de valence de la liaison CN subit aussi une diminution avec la durée d'irradiation, suggérant une coupure de la liaison entre la chaîne aliphatique et le groupement carbazole "pendant" (Figure 3-17).

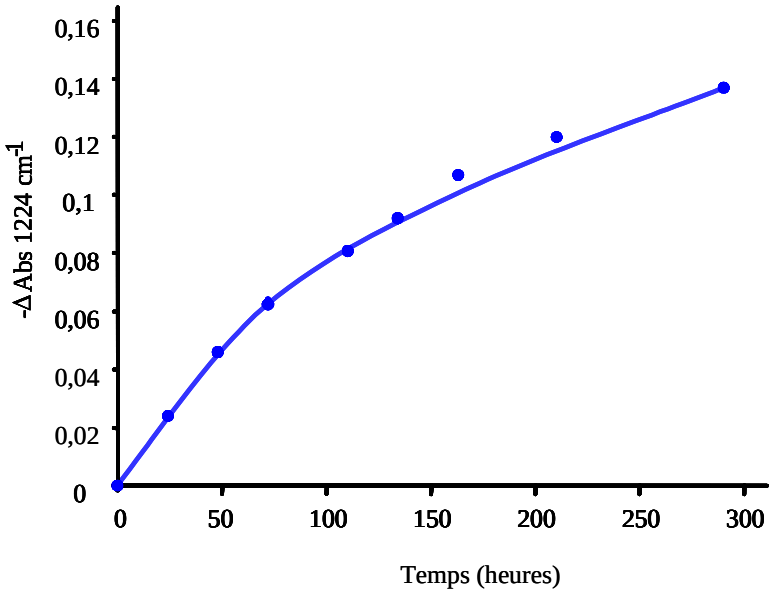


Figure 3- 18 : Variation de l'absorbance de la liaison CN avec le temps de photooxydation

La photooxydation du PVK met donc en jeu l'oxydation de la chaîne linéaire aliphatique ainsi que la photodégradation des groupes pendants carbazole (oxydation ou élimination).

Comme cela a été fait en photolyse, cette étude en transmission a été complétée par la détermination de l'épaisseur de la couche photooxydée au moyen de la microscopie infrarouge. Les Figures 3-18a et 3-18b représentent les profils infrarouge enregistrés à partir de la diminution de la bande à 1224 cm^{-1}, correspondant à la liaison CN, et à l'augmentation de la bande à 1728 cm^{-1} attribuée aux photoproduits carbonylés.

La première remarque qu'il est possible de faire à partir des courbes représentées sur les Figures 3-18a et 3-18b est que la profondeur de dégradation est identique pour l'évolution des deux bandes IR en fonction de l'épaisseur et que leur variation est similaire. La deuxième est que la profondeur de dégradation est de 25 µm comme dans le cas du profil obtenu en photolyse. Il est alors possible de conclure que c'est la lumière qui gouverne le profil de dégradation dans l'épaisseur du film irradié et que la diffusion d'oxygène ne constitue pas un facteur limitant supplémentaire.

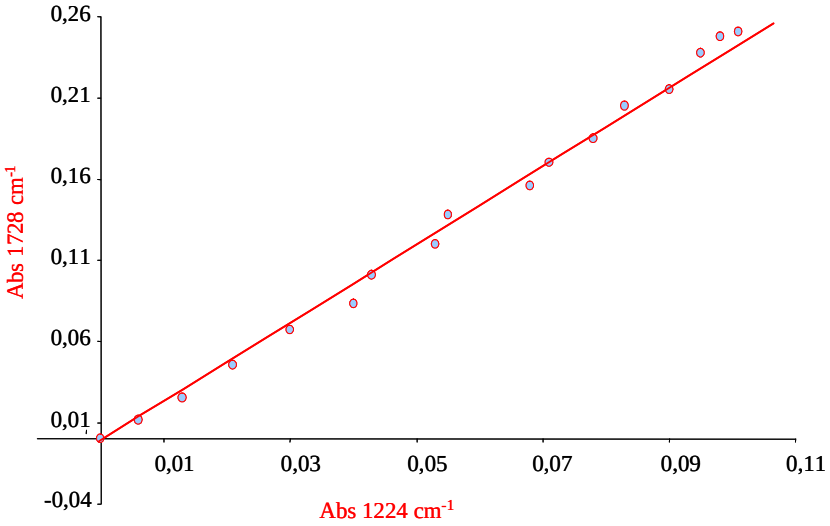


Figure 3- 19 : Evolution concomitante entre la perte de liaison CN et l'apparition des produits carbonylés

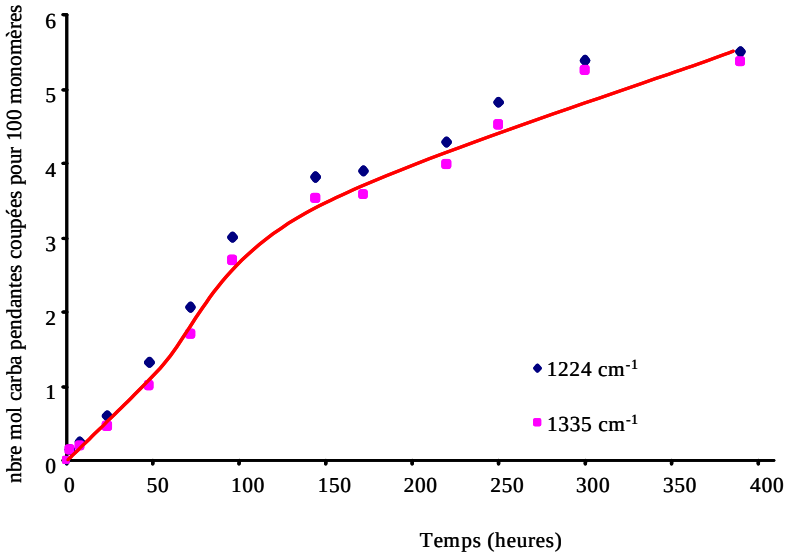


Figure 3- 20 : Evolution du taux de coupure des unités carbazole avec le temps de photooxydation

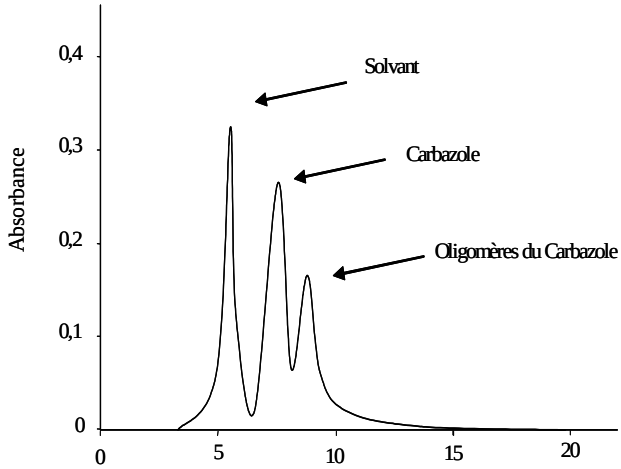


Figure 3- 21 : Diagramme HPLC des produits d'extraction méthanolique

3.2.4.3 Caractérisation et dosage d'un photoproduit "clé"

L'irradiation de films minces de polymère (15 µm) a permis de mettre en évidence un parallèle entre la disparition de la bande de vibration de la liaison CN et la formation de photoproduits carbonylés (Figure 3-19).

Ensuite, comme cela avait été effectué dans le cas de la photolyse, nous avons évalué le taux de coupures de la liaison C-N au cours de la photooxydation (Figure 3-20). La comparaison des Figures 3-12 et 3-20 montre que ce taux de coupures des groupements carbazole pendant est beaucoup plus important que dans le cas de la photolyse. En effet, après 400 heures d'irradiation, environ 5% des unités monomères de PVK ont réagit contre 0,4% dans le cas de la photolyse après 1000 heures d'irradiation.

Ce dosage par spectroscopie infrarouge a été confirmé, comme lors de l'irradiation en absence d'oxygène, par une étude HPLC des produits de bas poids moléculaire extractibles par traitement au méthanol. Les résultats obtenus par HPLC montrent que ces produits d'extractions sont au nombre de trois comme présenté sur la Figure 3-21. En se basant sur les temps de rétention et le spectres UV-visible de chaque espèce, nous avons pu déterminer que le premier pic correspond au méthanol d'extraction, le deuxième au carbazole moléculaire et le troisième correspondrait à une unité carbazole modifiée. Le spectre UV-visible de cette dernière espèce, obtenu avec la barrette de diodes de l'HPLC, pourrait coïncider avec la présence de dimères ou d'oligomères carbazole qui pourraient être formés lors du photovieillissement oxydatif comme l'avait décrit G. Pfister *et al*. [89]

89 Pfister. G., Williams. D. J., *The Journal of Chemical Physics*, 1974, p 2416

Photoproduits		Traitement chimique	Traitement physique
structure	**ν (cm^{-1})**		
Structure quinonique	1655		Photolyse
acide carboxylique insaturé ou aromatique	1680-1700	SF_4, NH_3	
cétone aromatique	1687		Photolyse, thermolyse
acide carboxylique saturé	1713-1717	SF_4, NH_3	
ester, lactone à 6 centres , N-cetyl carbazole	1738-1748	NH_3 NH_3,	- - Photolyse, thermolyse
anhydride cyclique	1835 et 1770	NH_3, MeOH	Photolyse, thermolyse
acide carboxylique (O-H)	vers 3230	MeOH	Photolyse, thermolyse
carbazole (N-H)	3417	MeOH, HPLC	Photolyse, thermolyse
hydroperoxyde (ROO-H)	3510	dosage iodometrique	Photolyse, thermolyse

Tableau 2 : T traitements physico-chimiques d'identification des photoproduits

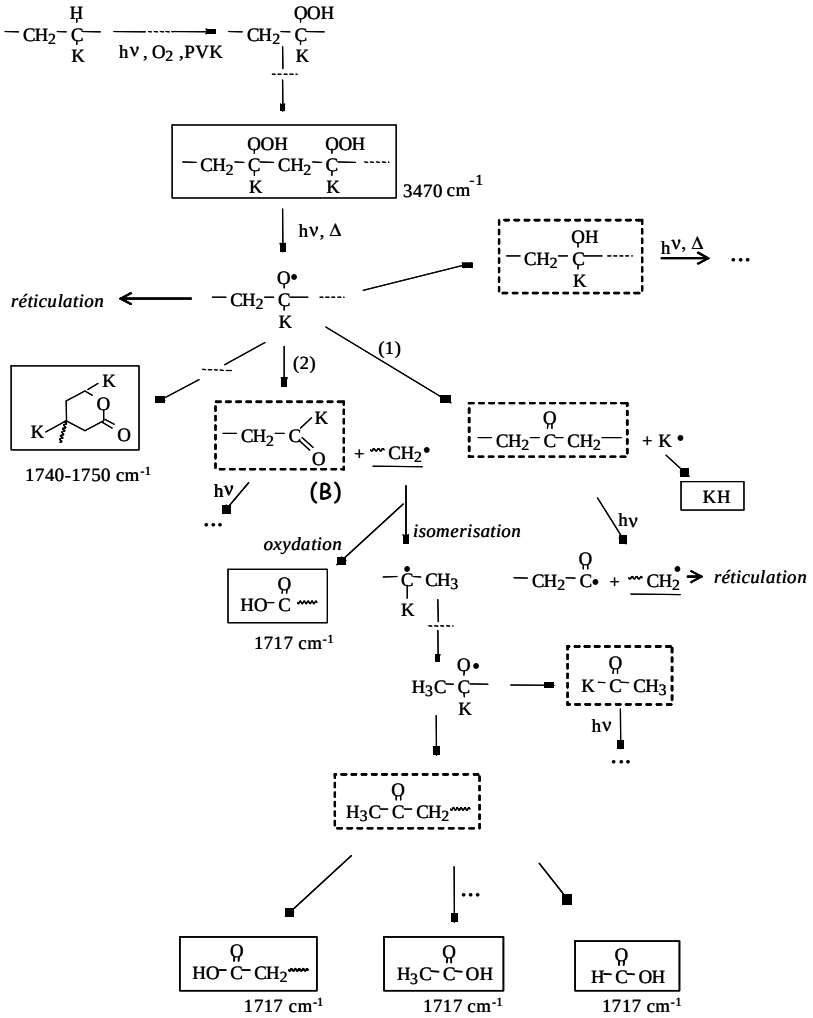


Schéma 4 : Mécanisme d'oxydation photo-induite de la chaîne aliphatique

3.2.4.4 Mécanisme de photovieillissement en présence d'oxygène

En préambule à ce travail de thèse, A. Rivaton et G. Derderian [90] ont étudié au laboratoire la photooxydation du polyvinylcarbazole et ont notamment identifié, par des traitements chimiques et physiques, la nature des produits d'oxydation du polymère, comme reporté sur le Tableau ci-contre. Les travaux que j'ai réalisés depuis cette publication ont permis d'améliorer la compréhension du mécanisme de photodégradation du PVK

L'identification de l'ensemble des photoproduits lors de l'irradiation en présence d'oxygène a conduit A. Rivaton *et al.* [82] à établir le mécanisme de photovieillissement du PVK en présence d'oxygène reporté sur le Schéma 4 ci-contre. Ce mécanisme de photooxydation du PVK est complexe, deux voies de dégradation concomitantes permettent d'expliquer la formation des photoproduits identifiés.

→ Une première voie concerne l'oxydation de la chaîne aliphatique du polymère. Sous irradiation en présence d'oxygène, les macroradicaux issus de la coupure homolytique de la liaison N-C, sont susceptibles d'arracher un atome d'hydrogène labile sur la chaîne aliphatique amorçant ainsi une chaîne d'oxydation considérée comme étant la première étape du mécanisme de photooxydation des polymères [88].

L'arrachement de l'atome d'hydrogène se fait préférentiellement sur le carbone tertiaire conduisant à un radical polycarbazolyle stable qui peut réagir avec l'oxygène pour donner un macroradical peroxyle qui, par arrachement d'un autre atome d'hydrogène sur la chaîne aliphatique, conduit à la formation d'un hydroperoxyde. Les hydroperoxydes, qui sont des espèces peu stables, vont sous l'influence de la lumière et de la chaleur se décomposer en macroradicaux alkoxyle qui peuvent évoluer suivant différentes voies comme reportés sur le Schéma 4 ci-contre.

90 Derderian. G « Evolution photochimique du PVK » , Rapport de stage de DEA, université Blaise Pascal, Clermont-ferrand, 2002

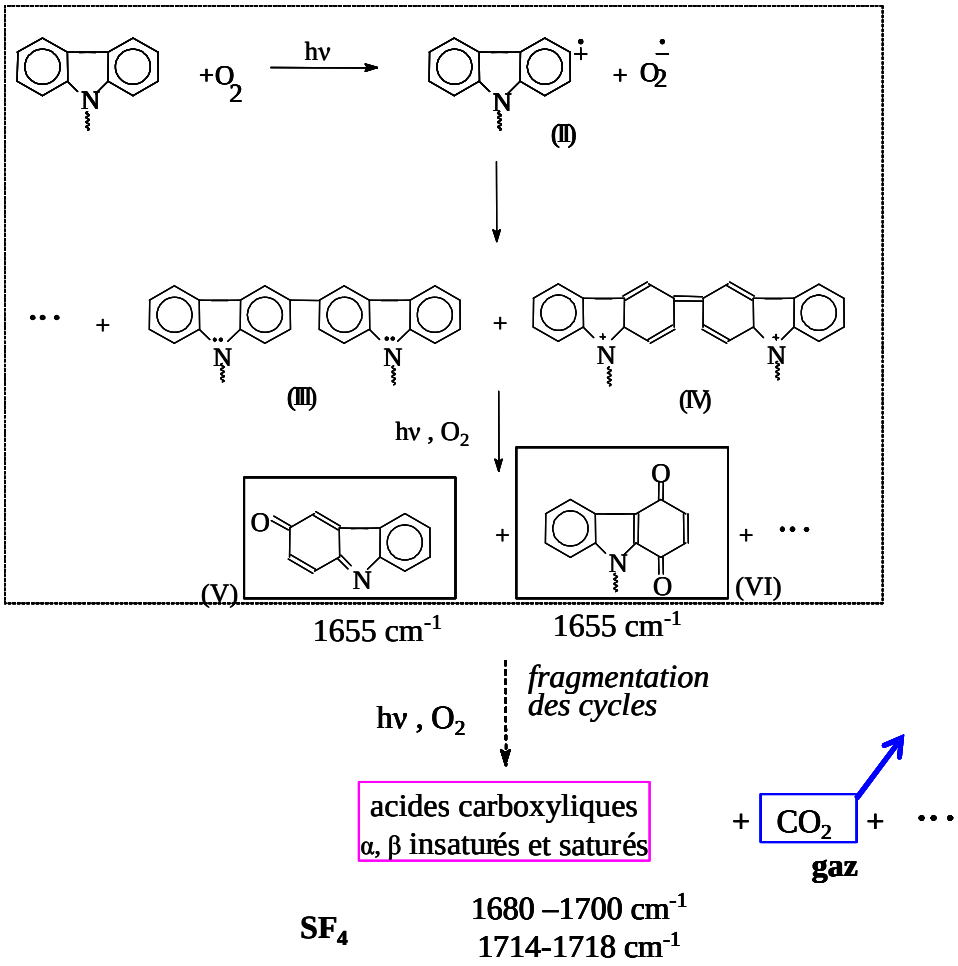


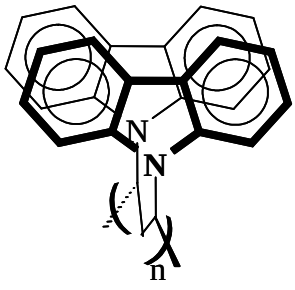
Schéma 5 : Mécanisme d'oxydation photo-induite de l'unité carbazole pendante

→ La deuxième voie concerne la photooxydation du groupement carbazole. G. Pfister *et al.* [89], arguant de la différence des potentiels d'ionisation et de l'affinité électronique [91] entre l'oxygène et le carbazole, ont suggéré que l'étape initiale de la réaction de photooxydation faisait intervenir un transfert électronique entre l'oxygène et le carbazole à l'état excité, comme indiqué sur le Schéma 5 ci-contre.

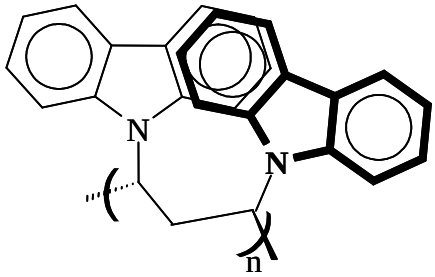
Le radical cation II ainsi formé est extrêmement instable et peut conduire à la formation des structures III et IV. Parallèlement, l'espèce très réactive $O_2^{\bullet -}$ conduit à la formation de radicaux hydroperoxyles avec les protons avoisinants. Il intervient alors une oxydation du polymère conduisant à la coupure et à l'oxydation de la chaîne ainsi qu'à l'oxydation du groupe carbazole. Ces auteurs considèrent alors comme raisonnable la formation des espèces suivantes : les structures conjuguées V et VI seraient responsables du déplacement du spectre d'absorption du carbazole vers le rouge. Il convient de noter qu'aucun résultat expérimental n'est présenté par ces auteurs pour étayer ces allégations.

Les résultats obtenus par A. Rivaton *et al.* [82] ont permis non seulement de vérifier cette hypothèse mais également de compléter le mécanisme. Comme il l'a été montré précédemment dans le cas de polymères aromatiques, la réaction d'oxydation ne se limite pas à la formation des structures quinoniques. L'ouverture du cycle aromatique conduit d'abord aux acides carboxyliques et finalement à du CO_2 qui a été détecté dans la phase gaz. Il est alors possible de compléter le mécanisme proposé par Pfister *et al.* avec un mécanisme d'oxydation plus complet du groupement carbazole basé sur ces nouveaux résultats (Schéma 5).

91 Karali. A., Froudakis. G. E., Dais, P., *Macromolecules*, 2000, 33, p 3180.



Fluorescence d'excimère à 420 nm
Recouvrement total en deux unités carbazole



Fluorescence d'exciplexe à 375 nm
Recouvrement partiel de deux unités benzéniques

Schéma 6 : Les différents types de fluorescence du PVK

3.3 EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU MATERIAU

3.3.1 Généralités sur les propriétés physiques et photophysiques du polyvinylcarbazole

Le PVK utilisé lors de ce travail est un polymère commercial Aldrich avec une Mw (masse molaire moyenne en poids) de 1100000 $g.mol^{-1}$, et une Tg (température de transition vitreuse) aux alentours de 220°C. Ce polymère est un polymère amorphe essentiellement isotactique. La tacticité du polymère est très importante car elle joue un rôle majeur sur une des propriétés photophysiques du polymère : en effet, le PVK est connu pour son aptitude à émettre une fluorescence [92,93,94,95] dont la nature dépend de sa tacticité [96].

Dans un article revue consacré à la photophysique du PVK, F.C. De Schryver *et al.* [96] reportent que l'émission de fluorescence d'un PVK isotactique est de type « excimère » faisant intervenir une interaction entre les systèmes π de deux chromophores carbazole, l'un à l'état fondamental et l'autre à l'état excité. Cette fluorescence est centrée à 420 nm et nécessite que deux groupes carbazole adjacents appartenant à des séquences isotactiques d'une même chaîne macromoléculaire se mettent en conformation « sandwich ». Ce recouvrement total des groupes carbazole implique une rotation de 120°C autour des liaisons C-C. Dans le cas du PVK syndiotactique, une deuxième fluorescence centrée à 375 nm peut être mise en évidence, fluorescence correspondant au recouvrement partiel de deux cycles benzéniques de deux unités carbazole successives [97] (Schéma 6). Dans le cas du PVK isotactique, aucune fluorescence de type syndiotactique à 375 nm et/ou de type monomère n'est observée.

92 Klöpffer, W., *Chemical Physics Letters*, 1969, 4-4, p 193.

93 Johnson. P.C. , Offen. H.W., *The Journal of Chemical Physics*, 1971, 55-6, p 2945.

94 Itaya, A., Okamoto, K., Kusabayashi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1976, 49, p 2082.

95 Itaya, A., Okamoto, K., Kusabayashi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1977, *50*, p 22.

96 De Schryver, F. C., Vandendriessche, J., Toppet, S., De Meyer, K., Boens, N., *Photophysics of Synthetic Polymers*, 1982, p 136.

97 Evers, F., Kobs, K. & Terrell, D. R., *Journal of the. American. Chemical. Society*, 1983, 105, p5988.

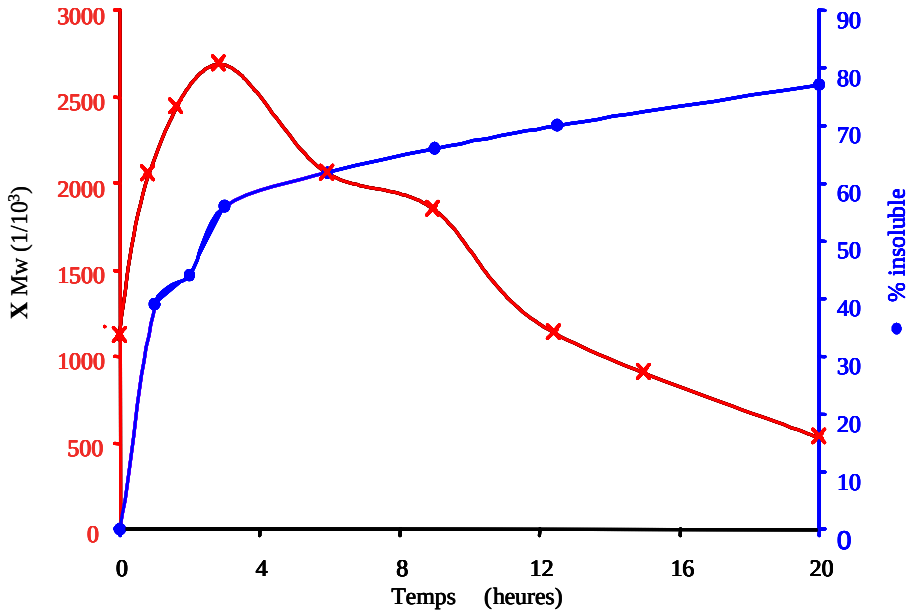


Figure 3- 22 : Evolution de la fraction de gel et de la Mw de films de PVK photolysés

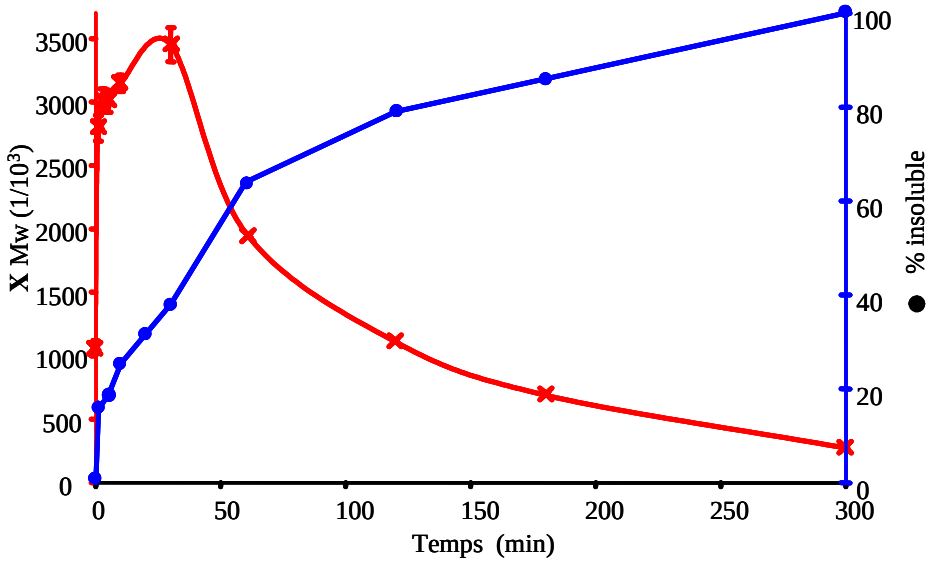


Figure 3- 23 : Evolution de la fraction de gel et de la Mw de films de PVK photooxydés

(SEPAP 14-24)

3.3.2 Evolution des propriétés physiques dans l'épaisseur d'un film de PVK

3.3.2.1 Modification des propriétés de solubilité du PVK

3.3.2.1.1Evolution de la fraction de gel

Etant donné la rapidité du phénomène de réticulation à l'air ambiant et pour avoir plus d'informations sur la phase initiale processus, nous avons irradié des échantillons en enceinte SEPAP 14-24 (1 lampe et 30°C au lieu de 4 lampes et 60°C pour l'enceinte SEPAP 12-24)

Le PVK est soluble dans différents solvants et en particulier dans le dichlorométhane et le THF (tétrahydrofurane).

Au cours du photovieillissement en absence d'oxygène, des films de PVK de masse connue et d'une épaisseur inférieure à 25 µm (pour tenir compte du profil de dégradation) ont été placés dans des tubes contenant 5 mL de dichlorométhane ou de THF. Après 48 heures d'immersion, la partie insoluble est récupérée par filtration sur Büchner puis pesée.

Les résultats obtenus montrent que 20 heures d'exposition en absence d'oxygène sont nécessaires pour que le film devienne pratiquement insoluble dans tous les solvants (Figure 3-22). Cette insolubilité du film pourrait correspondre au fait que le film a subi une réticulation pendant le vieillissement, confirmant ainsi l'hypothèse proposée dans le mécanisme de dégradation du PVK (Schéma 3 et 4). Cependant un grand nombre d'autres facteurs (complexation, liaisons faibles, modification de la structure chimique…) sont aussi susceptibles d'entraîner une insolubilité du polymère.

Si le photovieillissement a lieu à l'air ambiant, 5 heures d'irradiation suffisent pour que le film devienne totalement insoluble dans le solvant du polymère (Figure 3-23).

La comparaison des Figures 3-22 et 3-23 montre que l'irradiation en absence d'oxygène conduit à des valeurs plus faibles de fraction insoluble et ce pour des durées d'irradiations plus longues que celles en présence d'oxygène.

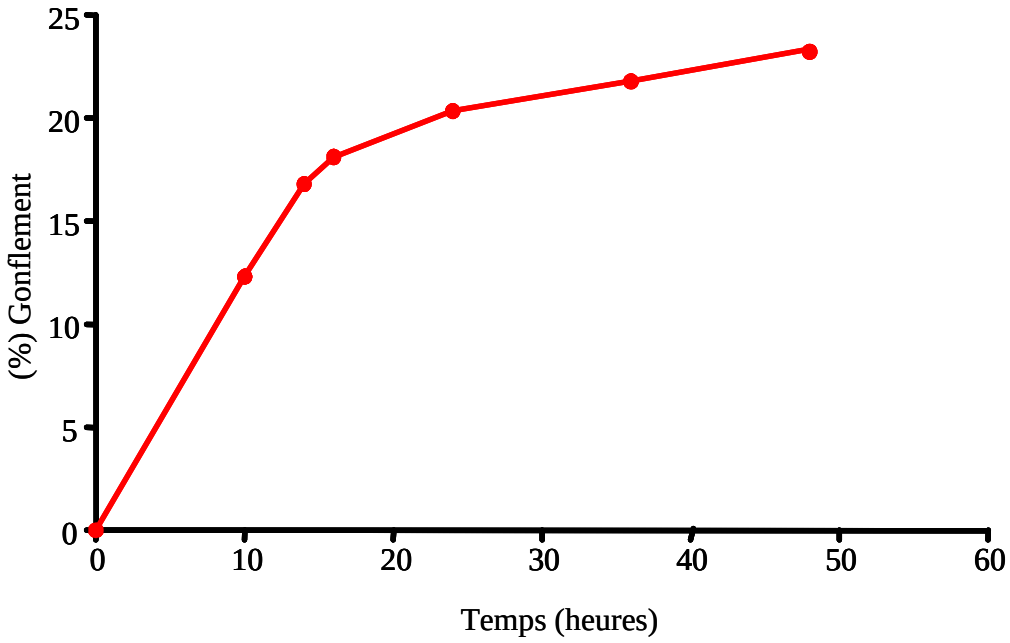


Figure 3- 24 : Evolution du taux de gonflement de films de PVK photooxydés

3.3.2.1.2Analyse de la fraction soluble par SEC

Les fractions solubles des films irradiés en absence d'oxygène ont été analysées par chromatographie d'exclusion stérique. Les données acquises par cette technique sont aussi représentées sur la Figure 3-22. Dans un premier temps, la masse molaire moyenne en poids (Mw) du polymère augmente rapidement ce qui signifie que les chaînes de polymère analysées sont de plus en plus grandes. Cette évolution, couplée à la présence d'une insolubilité croissante, confirme l'intervention d'une réaction de réticulation. Après 4 heures d'irradiation, la Mw décroît avec le temps d'irradiation pour devenir très faible après 20 heures d'irradiation. Cette décroissance est du au fait que le polymère devient de moins en moins soluble dans le solvant de départ : seules les chaînes de très petite taille sont encore solubles dans le solvant.

Lors d'une irradiation en présence d'oxygène, les fractions solubles récupérées ont aussi été analysées et les résultats obtenus par cette technique sont reportés sur dans la Figure 3-23. La Mw du polymère augmente très rapidement durant les 30-60 premières minutes d'irradiation : la valeur de la Mw est presque multipliée par trois. Puis la Mw diminue pour les mêmes raisons que lors de l'irradiation en absence d'oxygène.

Ces résultats indiquent donc également que la réticulation est plus importante et plus rapide en présence d'oxygène qu'en absence d'oxygène. De plus, la taille critique des macromolécules analysables par SEC est atteinte pour un taux d'insolubilité de 57% en photolyse contre 36% en photooxydation.

3.3.2.1.3Analyse du gonflement et détermination de la Mc du polymère

La chromatographie d'exclusion et la mesure de fraction de gel donnent des informations particulièrement intéressantes pour ce qui concerne les premières heures d'irradiation. Cependant, aucune information ne peut être obtenue lorsque l'insolubilité totale du polymère est atteinte. Pour des périodes plus longues de photovieillissement, seules des mesures de gonflement sont susceptibles de suivre la création et la progression du réseau tridimensionnel.

L'évolution du taux de gonflement d'échantillons de PVK irradiés à l'air ambiant en SEPAP 12-24 est représentée sur la Figure 3-24. Le taux de gonflement augmente rapidement durant les 24 premières heures de photooxydation suivi par une période d'évolution plus lente.

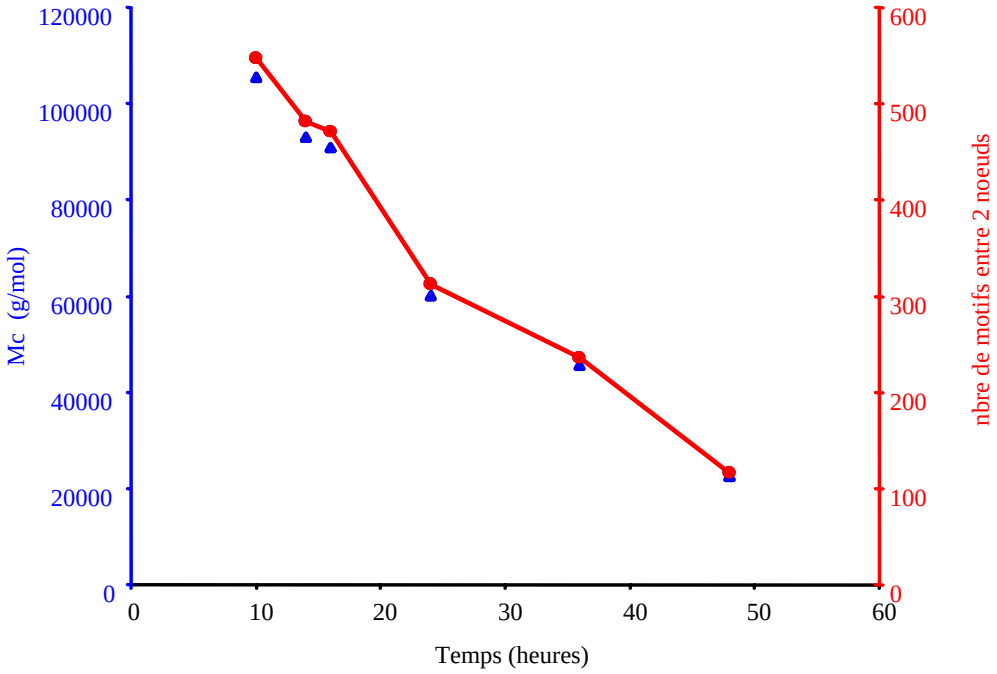


Figure 3- 25 : Evolution de la Mc et du nombre de motifs entre deux nœuds de réticulation en fonction du temps de photooxydation

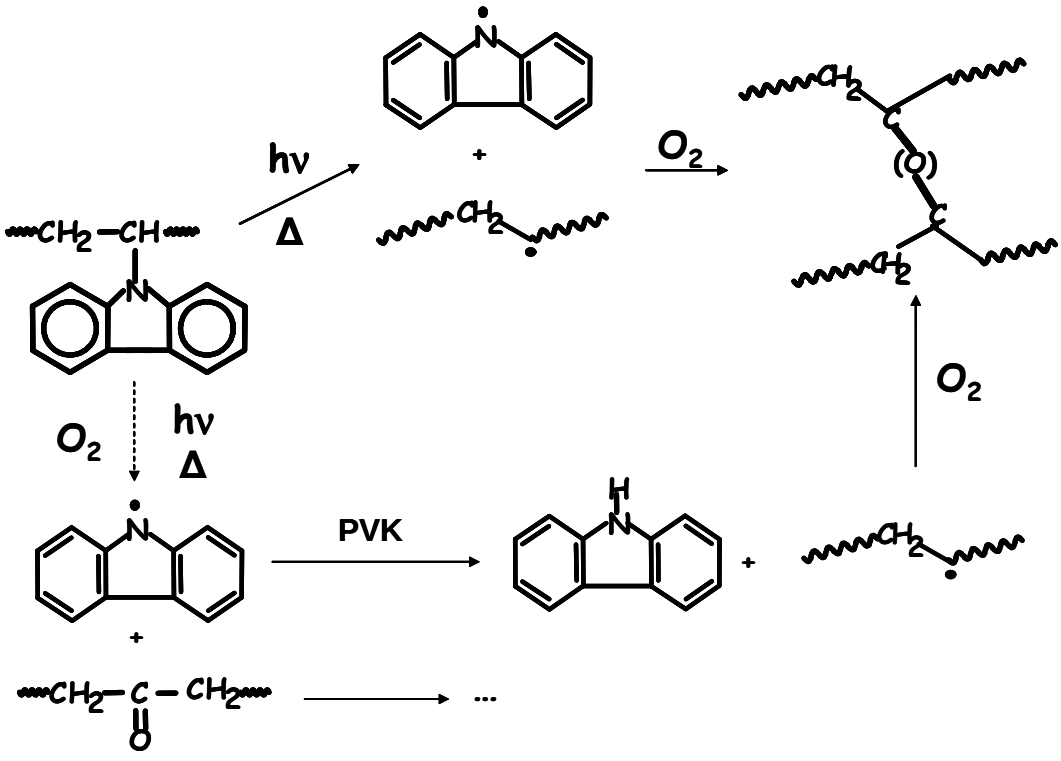


Schéma 7 : Mécanisme simplifié de la photo dégradation du PVK en absence ou en présence d'oxygène

La première période caractérise la formation d'un réseau tridimensionnel consécutif à la propagation de la réaction de réticulation. Après les 24 premières heures, la faible évolution du gonflement correspond au début d'une phase de densification de la matrice polymère (phase qui sera analysée plus tard par thermoporosimétrie)

La mesure du taux de gonflement a également été réalisée en photolyse mais les résultats ont montré un très faible taux de gonflement. Ce très faible taux de gonflement signifie que la réticulation est beaucoup moins importante en photolyse qu'en photooxydation et que la phase de densification de la matrice polymère reste très faible.

D'autre part, la mesure du taux de gonflement permet le calcul de la masse molaire critique entre deux nœuds de réticulation (Mc) [98] (voir partie expérimentale). Sur la Figure 3-25 sont représentées les variations de la masse molaire entre deux nœuds de réticulation en fonction du temps de photooxydation. On peut voir que la Mc diminue régulièrement avec le temps de photovieillissement suggérant une réticulation de plus en plus importante de la matrice polymère. La Mc peut être transformée en nombre d'unités de répétitions présentes entre deux nœuds de réticulation.

De plus, si on compare durant cette même période, l'évolution du taux de molécules carbazole "pendantes" coupées avec la variation du nombre d'unité de répétition entre deux nœuds de réticulation, on constate que les valeurs obtenues sont pratiquement identiques.

Après 50 heures d'irradiation, le dosage réalisé par infrarouge et complété par analyse HPLC a permis de montrer (confère Figure 3-20) que 1% des unités carbazole pendantes ont été coupées. Le calcul de la Mc pour la même durée d'exposition, a permis de déterminer qu'il existe 116 unités de répétition entre deux nœuds de réticulation, concordance confirmant un lien étroit entre la coupure de la liaison N-C et la réaction de réticulation qui apparaît donc comme étant le processus primaire majeur conduisant à la formation du réseau.

Ces résultats nous permettent de compléter le mécanisme de photovieillissement en présence ou en absence d'oxygène du PVK présenté précédemment (Schéma 7).

98 Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., Bloch, D., *Polymer Handbook*, 1999,4th Edition.

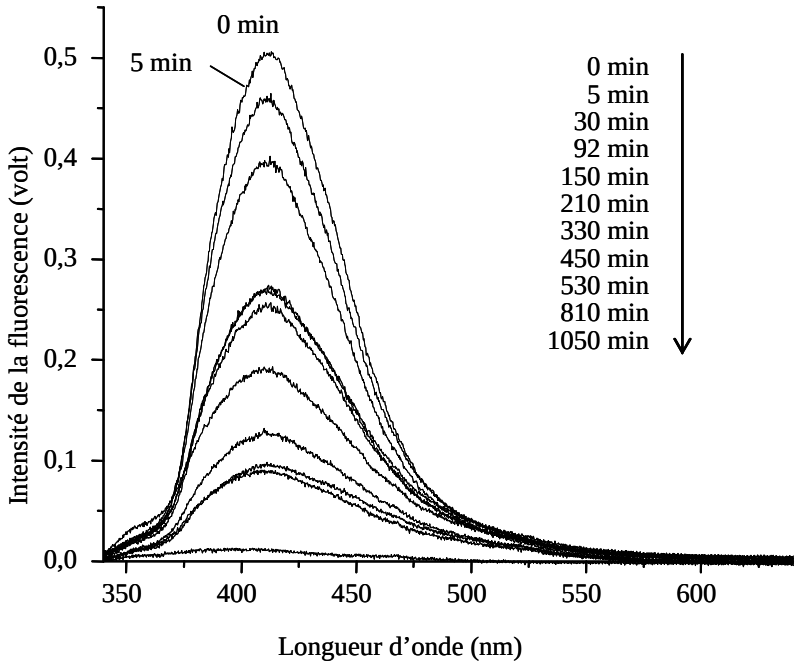


Figure 3- 26 : Evolution de la fluorescence du PVK avec le temps de photolyse

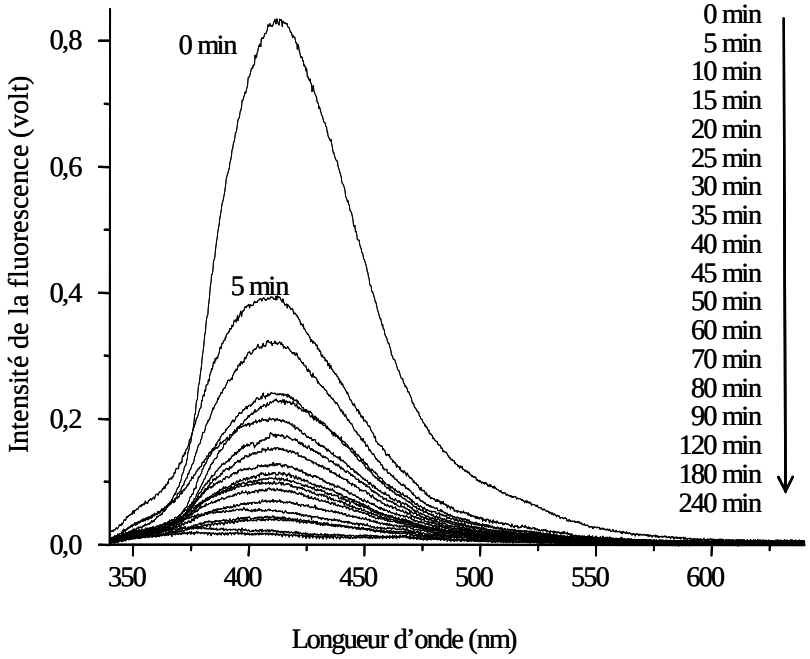


Figure 3- 27 : Evolution de la fluorescence du PVK avec le temps de photooxydation

3.3.2.2 Analyse de la fluorescence du PVK au cours du photovieillissement.

L'évolution des spectres d'émission d'un film de PVK, irradié en absence d'oxygène en enceinte SEPAP 14-24, a été analysée. La longueur d'onde d'excitation était de 266 nm et le spectre d'émission a été enregistré entre 340 et 630 nm. Sur la Figure 3-26 sont représentés les spectres de fluorescence du PVK pour différents temps d'irradiation.

Avant irradiation, le PVK montre une émission de fluorescence centrée aux alentours de 420 nm caractéristique de la fluorescence d'excimère de diades isotactiques. Aucune fluorescence de diade syndiotactique, de monomère n'a été détectée lors de cette expérience. Lors de la photolyse, il y a disparition de la fluorescence. Plus de 10% de l'intensité est perdu lors des 30 premières minutes d'irradiation; ensuite la diminution intervient de façon beaucoup plus progressive et la fluorescence disparaît après 20 heures d'irradiation.

A. Itaya *et al.* ont aussi étudié la fluorescence du PVK [85, 94, 95] et son évolution sous irradiation en absence d'oxygène (vide de 10^{-1} Torr) n'avait alors révélé aucun changement. Cette différence avec nos résultats est peut-être due à des conditions d'irradiation et d'excitation différentes.

Sur la Figure 3-27 est reporté l'ensemble des spectres de fluorescence d'un film de PVK irradié à l'air ambiant.

Au fur et à mesure de l'irradiation du film, l'émission de fluorescence décroît. Une perte de 50% de l'intensité de la fluorescence est observée après seulement 5 minutes d'irradiation. La diminution se poursuit ensuite mais à une vitesse plus lente jusqu'à atteindre une valeur quasiment nulle après environ cinq heures d'irradiation. Si l'on regarde attentivement les spectres de fluorescence, on constate que l'essentiel de l'évolution a lieu dans les 30 premières minutes d'irradiation avec une perte de plus de 80% de l'intensité de fluorescence.

A. Itaya *et al.* ont également étudié l'évolution de l'émission de fluorescence au cours de la photodégradation en présence d'oxygène [85] et ont montré une diminution de la fluorescence d'excimère (410-420 nm) accompagnée de l'apparition d'une nouvelle bande de fluorescence dans le domaine des grandes longueurs d'onde (520-530 nm). Cette nouvelle émission avait été attribuée à la formation d'une fluorescence de type exciplexe apparaissant entre un chromophore carbazole à l'état excité et un produit de photooxydation carbonylé. Les irradiations successives entraînent une diminution de l'excimère mais également une diminution de la fluorescence d'exciplexe.

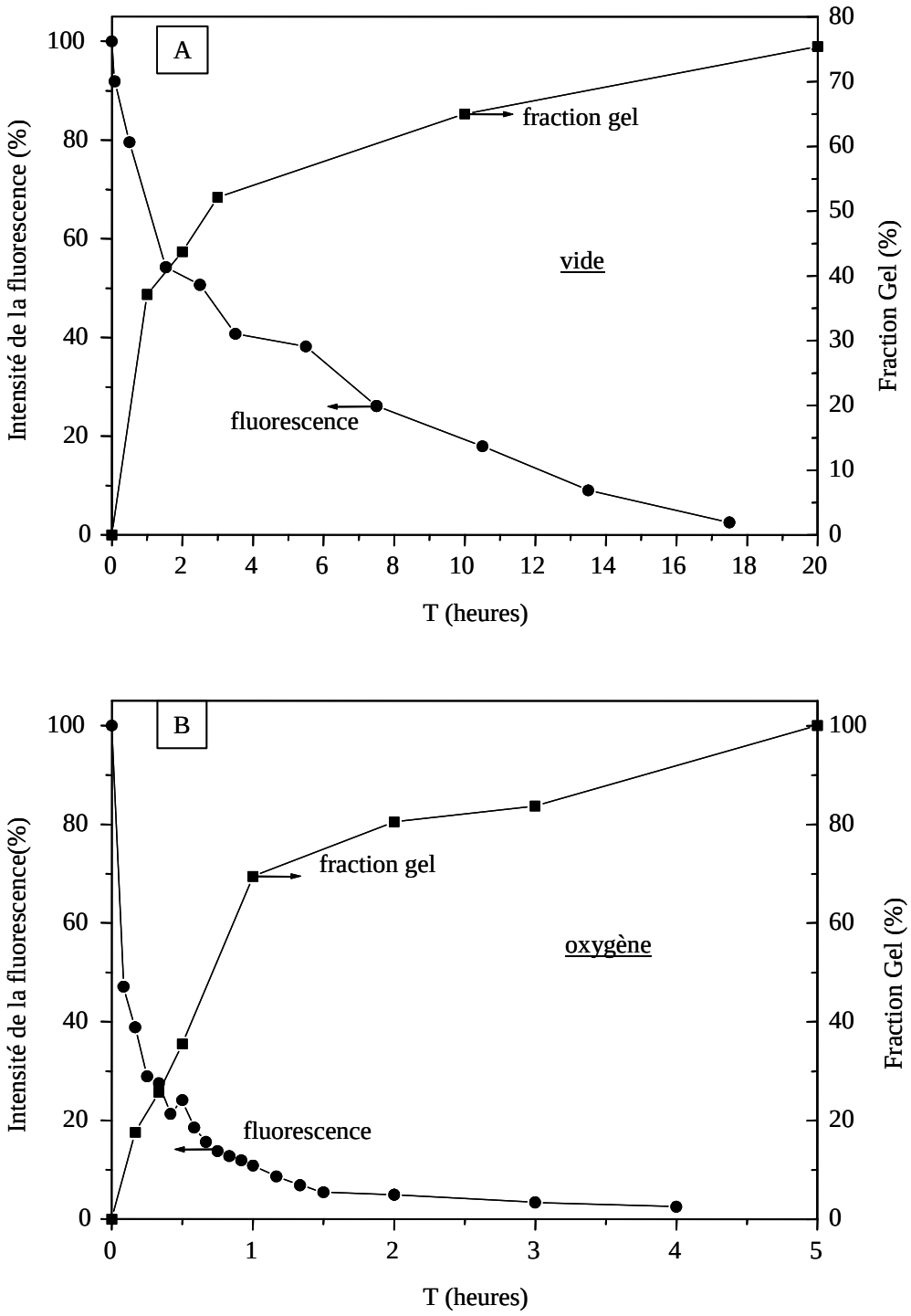


Figure 3- 28 : Evolution de la fraction de gel et de l'intensité de la fluorescence en fonction

a) du temps de photolyse

b) du temps de photooxydation

R.F. Cozzens *et al.* [86] ont également mis en évidence l'apparition de fluorescence d'exciplexe après irradiation sous lumière UV. Ces groupes carbonylés se comporteraient comme piège d'énergie des états excités singulets et concurrenceraient la formation des excimère. Il a été proposé que les produits d'oxydation carbonylés formés donnent lieu à la formation d'exciplexes par réaction avec les chromophores carbazole excités et que les exciplexes serviraient probablement de piège aux électrons.

Les produits d'oxydation carbonylés formés à la surface du film irradié agiraient en fait comme un état excité singulet. Un mécanisme de formation de ce type exciplexe a d'ailleurs été décrit par A. Itaya *et al.* [85].

Lors de nos expériences, nous n'avons jamais détecté la fluorescence d'exciplexe et nous avons conclu que cette différence était peut-être due à des conditions d'irradiation différentes et plus probablement au fait que le caractère isotactique majoritaire de notre polymère favorise l'émission de la fluorescence de type excimère.

La comparaison des vitesses de réticulation avec les vitesses de disparition de la fluorescence (Figures 3-28a et 3-28b respectivement en absence et en présence d'oxygène) met en évidence des échelles de temps très voisines, ces phénomènes étant plus rapides en présence qu'en absence d'oxygène. Cette similitude des phénomènes suggère que c'est la réticulation du système qui entraîne la diminution de la fluorescence, empêchant la configuration spatiale nécessaire à l'interaction entre les systèmes π de deux groupes carbazole.

Lors de la photooxydation du PVK, A. Itaya *et al.* avaient reporté que l'irradiation des films de PVK provoquait leur insolubilité dans certains solvants qui pourrait être une conséquence de la réticulation de la matrice polymère et pourrait être responsable de la disparition de la fluorescence du polymère au cours du photovieillissement. Cependant, ces auteurs n'avaient pas apporté de résultats expérimentaux pour étayer leur hypothèse.

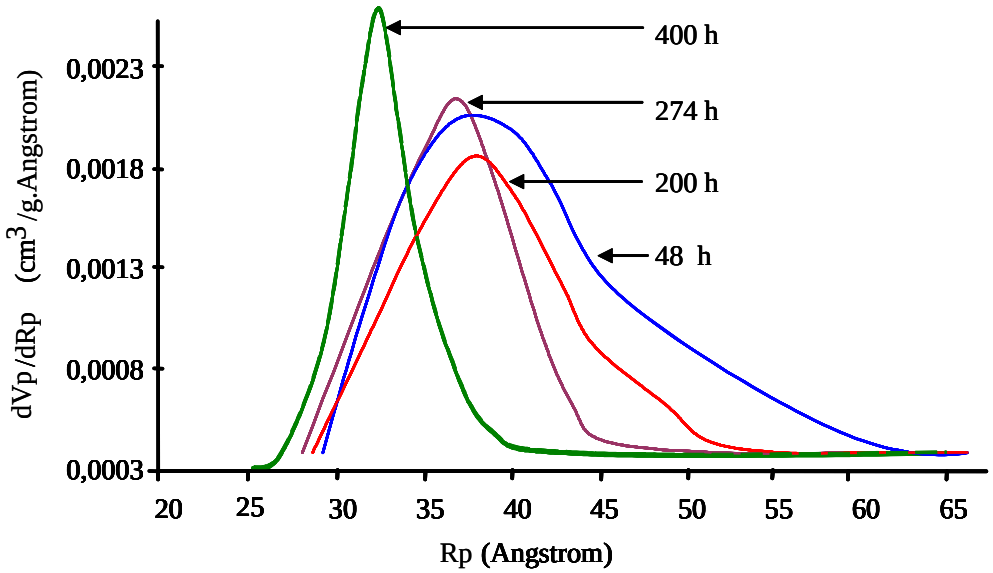


Figure 3- 29 : Evolution de la taille des pores mesurée par thermoporosimétrie en fonction du temps de photooxydation

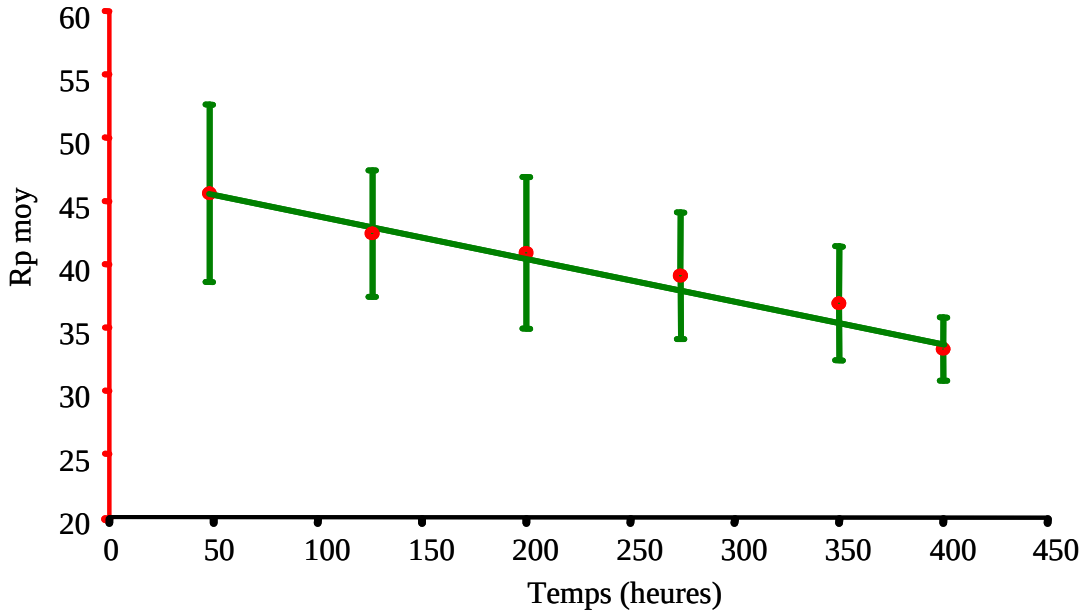


Figure 3- 30 : Evolution de la taille des pores et de la distribution des pores mesurées par thermoporosimétrie en fonction du temps de photooxydation

3.3.2.3 Analyse et caractérisation de la réticulation du PVK au cours de la photooxydation

3.3.2.3.1Thermoporosimétrie et spectroscopie d'annihilation de positons

Au-delà de 24 heures d'irradiation à l'air ambiant, les différentes analyses présentées précédemment n'apportent plus d'information sur l'évolution de la matrice polymère irradiée. A partir de cette durée d'exposition pourrait débuter la phase de densification du réseau qui peut être suivie par analyse thermoporosimétrique.

Pour les analyses par thermoporosimétrie, les échantillons étudiés sont des films épais (±100 µm) de PVK photooxydés. Après irradiation, chaque échantillon est immergé dans le dioxane pendant environ 48 h afin que le dioxane pénètre complètement dans les mailles du PVK. Lorsque l'équilibre de gonflement est atteint, le polymère gonflé est ensuite analysé par DSC.

Sur les thermogrammes, il est possible de remarquer que plus les échantillons sont irradiés, plus les pics de cristallisation du solvant confiné sortent à des températures basses : après 48 heures d'irradiation, le pic de cristallisation est à –17 °C alors que après 400 heures d'irradiation, il est à –27 °C.

La distribution des tailles de pore en fonction du temps d'irradiation est tracée sur la Figure 3-29. Nous constatons que plus le PVK est irradié plus la taille des pores diminue : pour l'échantillon irradié 48 heures, la taille moyenne des pores est de 46 Å alors que pour celui irradié 400 heures la taille est d'environ 35 Å (Figure 3-30).

De plus, la distribution est de plus en plus étroite pour des temps d'irradiation importants. Ceci indique l'augmentation de la réticulation au sein de la matrice polymère irradiée ainsi que l'existence d'une densification du réseau tridimensionnel de plus en plus importante.

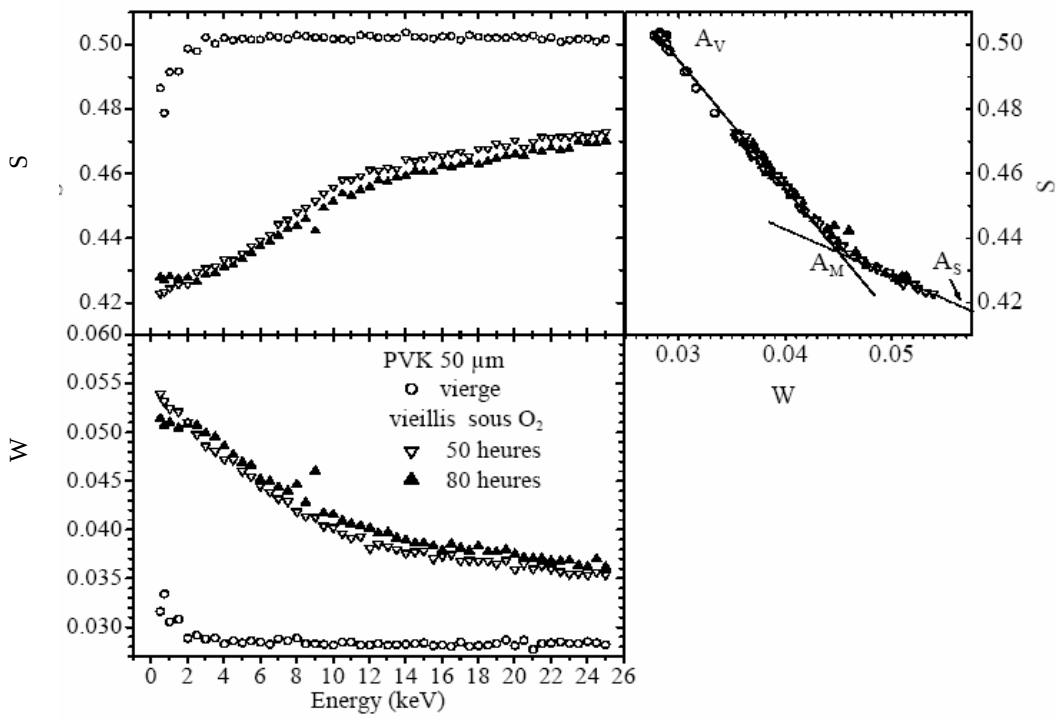


Figure 3- 31 : Etude par PAS d'un film de PVK photooxydé

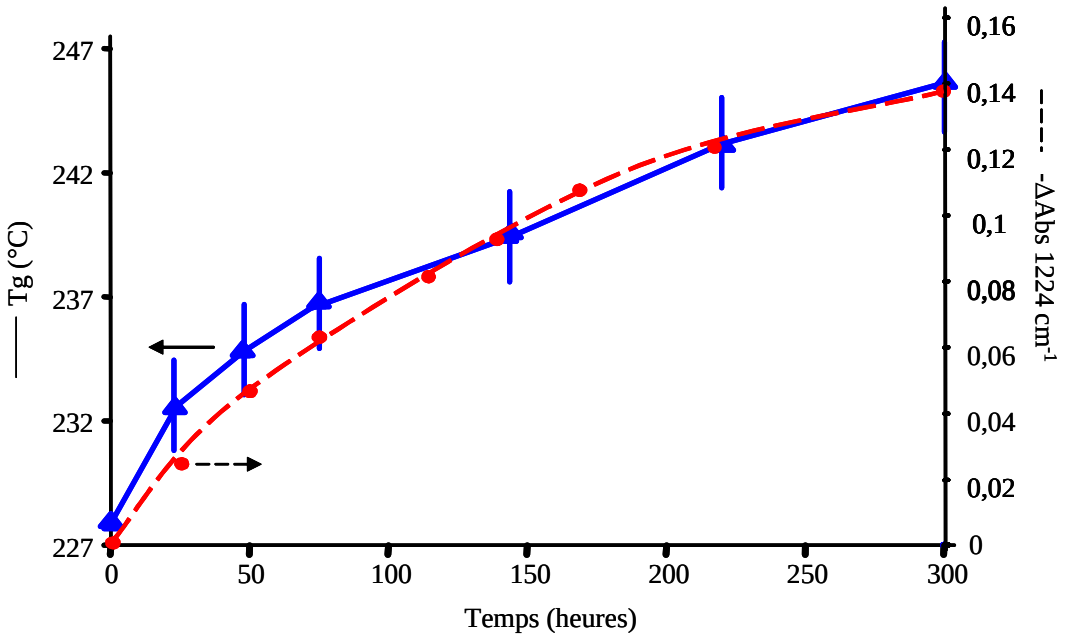


Figure 3- 32 : Evolution de la Tg du PVK et de la CN en fonction du temps de photooxydation

Une étude complémentaire a été réalisée par spectroscopie d'annihilation de positons (PAS) en collaboration avec le CERI d'Orléans. Différents échantillons photolysés et photooxydés ont été analysés et les résultats obtenus montrent que le vieillissement sous oxygène change fortement la distribution des états d'annihilation détectés. Le film n'est plus homogène et de nouveaux états d'annihilation apparaissent. Les résultats obtenus montrent également que la taille des volumes libres est plus faible et que leur concentration augmente dans l'échantillon avec le temps d'irradiation. Un profil de ces volumes libres apparaît et devient de plus en plus important avec le temps de photooxydation (Figure 3-31).

Par contre en absence d'oxygène, cette étude a montré que les écarts au comportement du film vierge sont faibles mais systématiques, indiquant un changement de distribution des états d'annihilation après vieillissement. Les changements induits par la photolyse dans le PVK dépendent de la profondeur d'analyse : ils sont plus marqués près de la surface et diminuent avec la profondeur. Les modifications restent cependant de faible amplitude et suggèrent une très légère diminution de la fraction de volumes libres. Cette analyse donne alors une réponse concernant l'absence de résultats obtenue par gonflement et thermoporosimétrie lors d'une irradiation sous vide, ces deux techniques ne pouvant caractériser qu'un réseau tridimensionnel fortement réticulé.

Les résultats obtenus par PAS confirment des différences importantes entre les deux types de photovieillissement. Lors d'une irradiation absence d'oxygène la diminution des volumes libres, en relation étroite avec la réaction de réticulation, est essentiellement un phénomène surfacique. En présence d'oxygène, non seulement la diminution des volumes libres surfaciques est nettement plus marquée mais en plus cette diminution est observée sur l'épaisseur du film irradié.

3.3.2.3.2 Evolution de la température de transition vitreuse

Pour cette analyse, à l'aide de trois échantillons de polymère d'une épaisseur de 15 µm, la température de transition vitreuse en fonction temps de photooxydation a été déterminée par DSC. La Figure 3-32 ci-contre montre l'évolution de la Tg en fonction du temps de photooxydation.

La courbe reportée sur cette figure indique que la température de transition vitreuse augmente avec le temps de photovieillissement et met en évidence deux périodes. Une première (durant les 100 premières heures) où la Tg augmente très rapidement puis une seconde avec un une augmentation plus lente. Il est connu qu'une augmentation de la Tg est reliée avec une diminution des volumes libres dans l'épaisseur du film irradié. Le seul phénomène pouvant entraîner cette diminution dans le cas du PVK est la réaction de réticulation dans la matrice polymère [99].

Sur cette même figure est reportée la disparition, en fonction du temps de photooxydation de la bande de la liaison CN à 1224 cm^{-1}. La diminution de cette bande est pratiquement identique à l'augmentation de la transition vitreuse confirmant le lien entre coupure de la liaison CN et la réticulation. Cette bande infrarouge peut alors être effectivement considéré comme une sonde de dégradation du polymère. En conclusion, ces deux techniques, qui permettent de suivre l'évolution du système sur une longue période et qui sont réalisées sur des films d'épaisseur comparable ayant subit le même type d'irradiation, et font intervenir la même échelle d'analyse confirme notre conclusion précédente : en suivant l'évolution de cette bande infra rouge on peut avoir une idée du taux de réticulation du PVK photovieilli.

99 Flory, P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York, 1953.

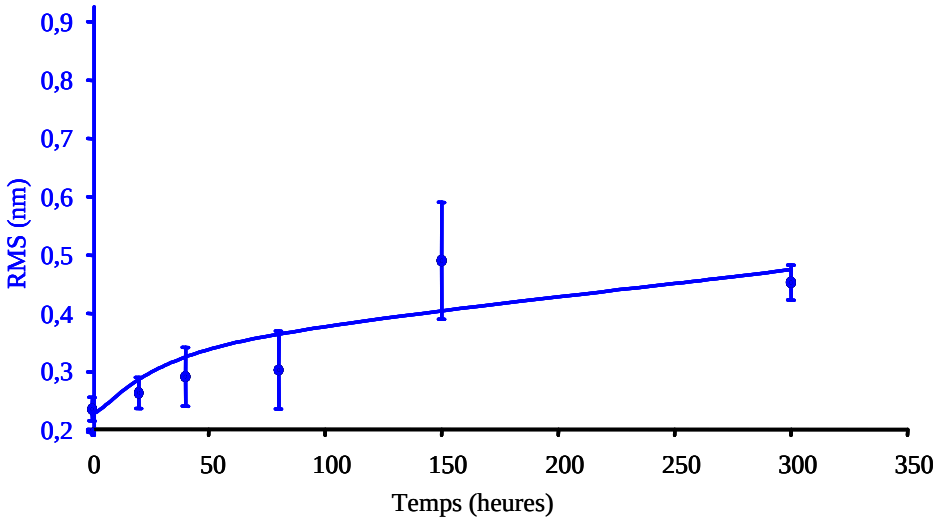
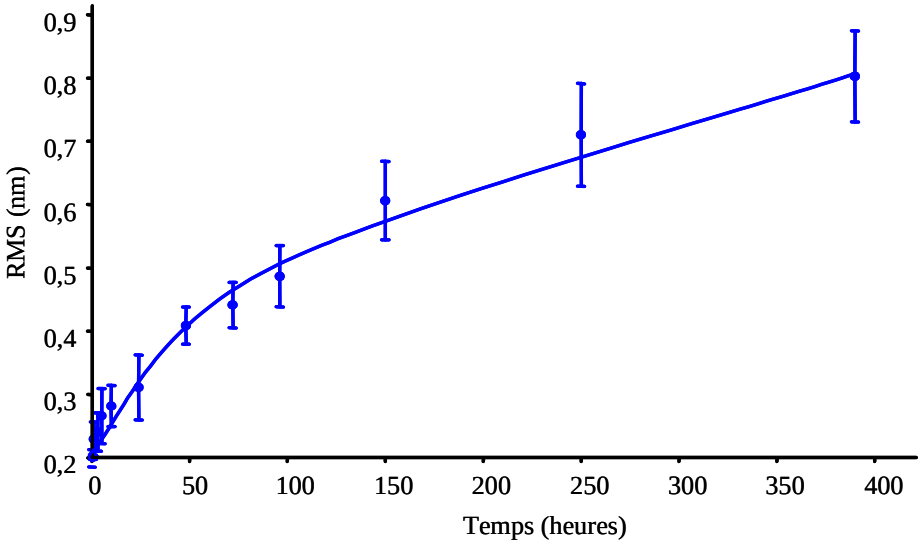
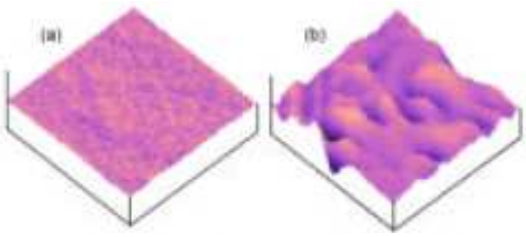


Figure 3- 33 : Evolution de l'indice de rugosité sur la surface du PVK avec le temps de photolyse





a) 0 heures d'irradiation b) après 300 heures d'irradiation
Image 10 x 10 µm hauteur 10nm

Figure 3- 34 : Evolution de l'indice de rugosité sur la surface du PVK avec le temps de photooxydation

3.3.3 Evolution des propriétés physiques à la surface du polymère

3.3.3.1 Modification de l'aspect de surface du matériau

Par analyse en microscopie à force atomique, il est possible de suivre l'évolution de la surface d'un matériau photovieilli. A partir des images obtenues, l'indice de la rugosité du système peut être calculé. L'évolution de l'indice de rugosité en fonction du temps de photolyse présentée sur la Figure 3-33 met en évidence la succession de deux périodes distinctes. Tout d'abord, une forte augmentation durant les 50 premières heures puis un changement de pente, avec une augmentation plus faible de la rugosité.

L'évolution de la rugosité d'un échantillon de PVK soumis à un photovieillissement oxydatif est reportée sur la Figure 3-34. La rugosité de l'échantillon augmente et un changement de courbure suivi d'un ralentissement est observé au-delà de 50 heures d'irradiation. Cette évolution de la rugosité et les modifications concomitantes de surface du PVK photooxydé sont particulièrement bien observables sur les images représentées ci-contre. Sur l'image représentant le PVK non irradié, on peut constater la présence de nodules à la surface du polymère.

D'après les travaux réalisés par Ch. Jonda *et al.* [100], les nodules présents à la surface, particulièrement visibles sur l'image de phase, seraient dus à un agencement des macromolécules et plus particulièrement à une orientation préférentielle des cycles benzéniques du polymère.

Lors du photovieillissement, cet aspect de surface avec nodules disparaît (Figure 3-34a et 3-34b). Cette disparition suggère que le photovieillissement, entraînant une modification de la structure chimique du polymère, va la aussi modifier l'orientation des chaînes, ce qui va se traduire par le changement d'aspect de la surface du matériau.

Lors du photovieillissement en absence et en présence d'oxygène, la modification de la surface du polymère observée entraîne une augmentation de la rugosité du système qui est environ deux fois plus importante lors de la photooxydation du PVK que lors de la photolyse.

Cette variation de RMS a été précédemment attribuée à l'accumulation des produits d'oxydation sur la surface et au départ de produits volatils [101], mais alors aucune variation de l'indice de rugosité ne devrait être observée lors d'une irradiation en absence d'oxygène.

100 Jonda, Ch., Mayer, A. B. R., Stolz, U., *Journal of Materials Science*, 2000, 35, p 5645.

101 Mailhot, B., Morlat, S., Gardette, J.-L., *Polymer*, 2000, 41-6, p 1981.

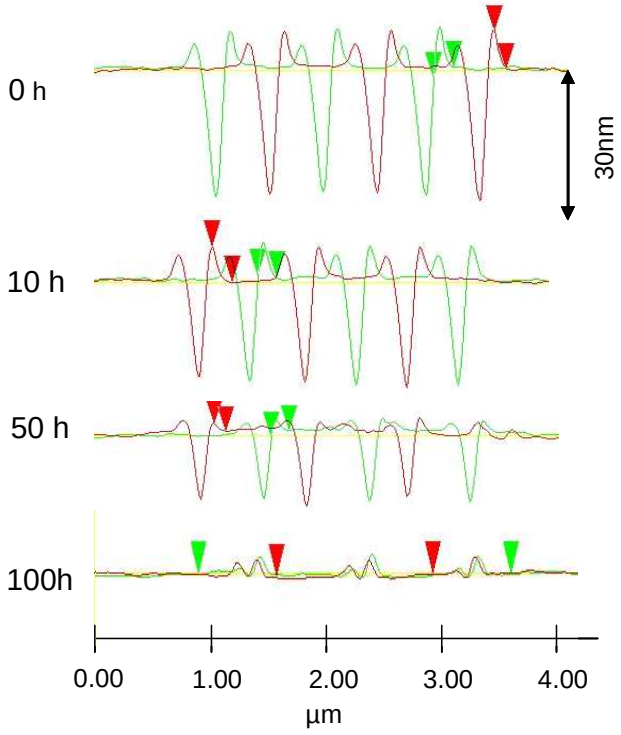


Figure 3- 35 : Evolution de la profondeur d'indentation en fonction du temps de photooxydation

Donc, un autre facteur est à l'origine de l'évolution du RMS en absence d'oxygène et ce facteur ne peut être que la réaction de réticulation, phénomène majoritaire intervenant lors du photovieillissement du PVK. Nous avons montré que cette réaction de réticulation intervenait aussi bien dans le cas de la photolyse que dans le cas de la photooxydation. Comme la réticulation est beaucoup plus importante lors d'une irradiation en présence d'oxygène, la variation de rugosité afférente est plus importante.

En résumé, la variation de rugosité observée lors d'un photovieillissement peut être la résultante de différents phénomènes. En présence d'oxygène, elle peut être la conséquence de l'accumulation des produits d'oxydation, notamment les hydroperoxydes, couplée à la réticulation de surface tandis qu'en absence d'oxygène seule la réaction de réticulation peut être à l'origine de cette modification de surface.

3.3.3.2 Evolution de la rigidité de surface du polymère au cours du photovieillissement.

3.3.3.2.1Evolution de la profondeur d'indentation

L'évolution de la rigidité à la surface du polymère a été réalisée en effectuant des séries de nanoindentations à l'aide de l'AFM. Pour ce faire, nous avons appliqué la même procédure d'analyse du début à la fin de l'irradiation. La déflection demandée à la pointe ainsi que les variations d'amplitude imposées au piézoélectrique étant identiques au cours du photovieillissement : une idée qualitative de la variation de la rigidité de la surface du système peut donc être obtenue en suivant la profondeur des trous d'indentations au fur et à mesure du photovieillissement.

Sur la Figure 3-35, des profils représentants chacun trois indentations ont été reportés pour différentes durées de photooxydation et il est facile de constater que la cavité après indentation est de moins en moins profonde avec le temps de photooxydation. Comme le travail s'effectue à force constante, cette diminution ne peut être due qu'à une augmentation de la rigidité du polymère irradié.

3.3.3.2.2 Evolution de l'indice de plasticité

L'analyse des nanoindentations effectuées par AFM montre une variation de leur profondeur avec la durée de photooxydation mais également une variation de la zone à la périphérie du trou. Cette partie est généralement reconnue comme étant lié à la déformation

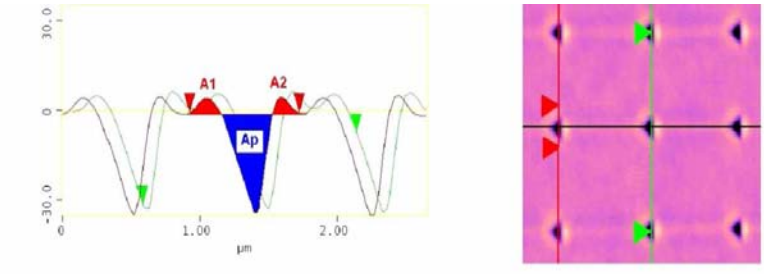


Figure 3- 36 : Procédure d'obtention de l'indice de plasticité

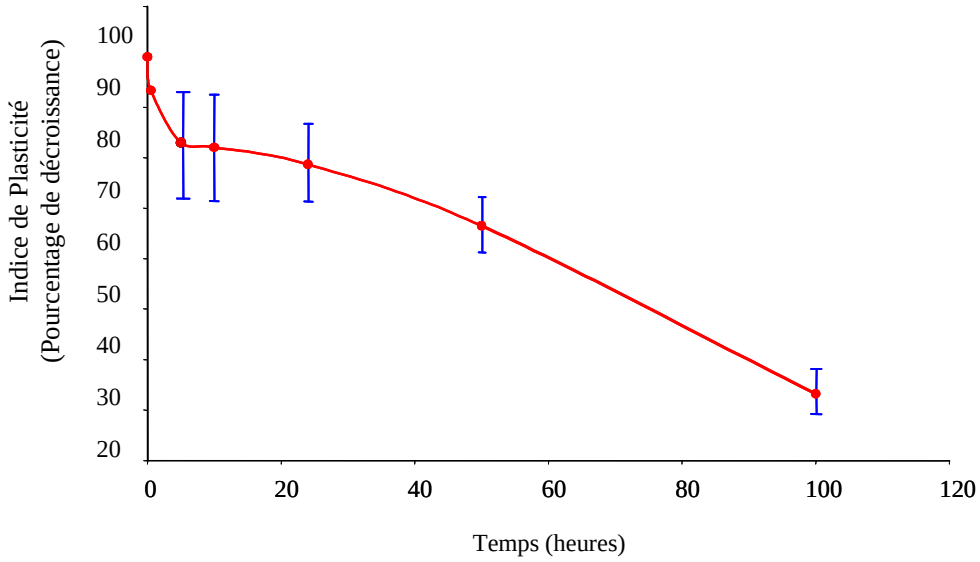


Figure 3- 37 : Evolution de l'indice de plasticité en fonction du temps de photooxydation

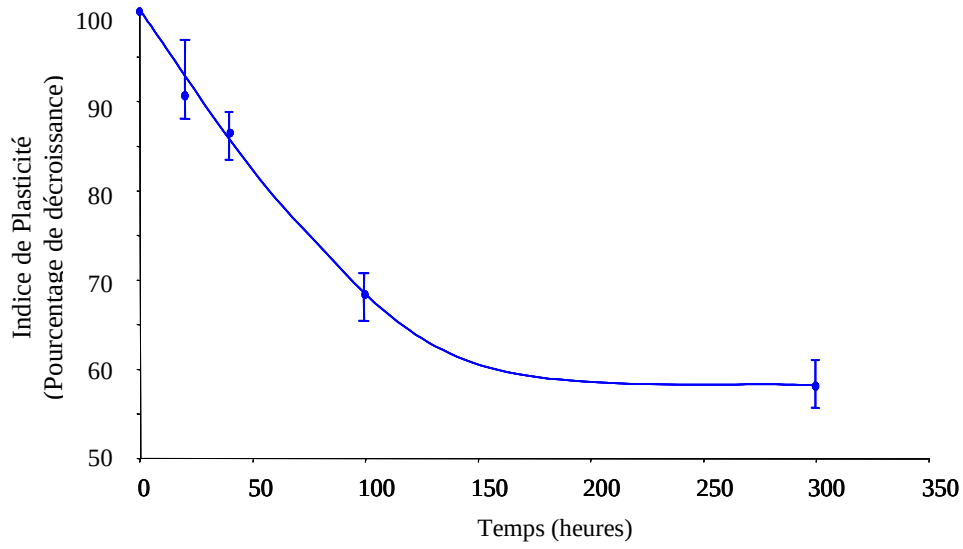


Figure 3- 38 : Evolution de l'indice de plasticité en fonction du temps de photolyse

plastique du polymère [102]. En effet, lors de la nanoindentation, le substrat subit une déformation qui comporte une composante élastique et une composante plastique.

B. Du *et al*. [103] ont calculé dans le cas de tests à la rayure de la surface d'un polycarbonate, un indice de plasticité de la surface tenant compte de la profondeur d'indentation et de la force appliquée. Sur la base de ces travaux et par l'analyse des trous d'indentation, ces auteurs ont calculé un indice de plasticité du système.

Un problème est intervenu lorsque nous avons voulu calculé cet indice : en effet, la profondeur d'indentation n'est pas constante avec le temps de photovieillissement et cela va entraîner une décroissance du volume du bourrelet de déformation plastique. Pour le calcul de l'indice de plasticité, il a donc nécessairement fallu considérer en parallèle l'évolution du bourrelet de déformation et la pénétration de la pointe à chaque temps de temps de photovieillissement. La procédure utilisée pour le calcul de l'indice est reportée sur la Figure 3-36 ci-contre : à chaque temps de photovieillissement l'aire totale du bourrelet de déformation a été calculée (paramètre A_1+A_2) puis en tenant compte de l'aire correspondant à la pénétration de la pointe dans l'échantillon (Ap), l'indice de plasticité a été corrigé (A_1+A_2/A_P).

Les Figures 3-37 et 3-38 représentent la variation de l'indice de plasticité en fonction du temps de photovieillissement respectivement en présence et en absence d'oxygène. Ce graphique met en évidence une perte très rapide du caractère plastique du polymère avec le temps d'irradiation et cela surtout pendant les 50 premières heures du photovieillissement.

Sachant que la réticulation d'un système polymère conduit à une augmentation du caractère élastique du polymère [104] et ayant montré la présence d'une réaction de réticulation au sein de la matrice PVK lors de la photooxydation, il est cohérent qu'une diminution de la zone de déformation plastique soit observée.

Sur la Figure 3-38, est reproduite la courbe d'évolution de l'indice de plasticité du PVK lorsqu'il est soumis à une irradiation en absence d'oxygène. L'indice de plasticité représenté sur la courbe diminue avec la durée d'irradiation mais sa variation est moins importante que dans le cas de la photooxydation. De plus, la durée d'irradiation pendant

102 Jones, F.N., Shen, W., Smith, S.M., Huang, Z., Ryntz, R., *Progress Organic Coatings*, 1998, 34, p 119.

103 Du, B., Van Landingham, M.R., Zhang, Q., He, T., *Journal of Materials Research*, 2001, 16-5, p 1487.

104 Mareanukroh. M., Hamed. G.R., Eby R.K., *Rubber Chemistry and Technology*, 1996, vol 69, p 801.

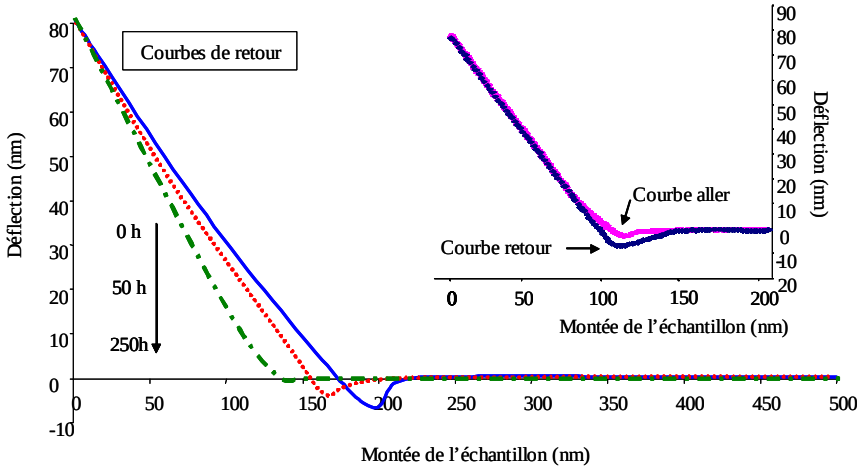


Figure 3- 39 : Courbe aller retour caractéristique du PVK et évolution des courbes de retour en fonction du temps de photooxydation (zone répulsive)

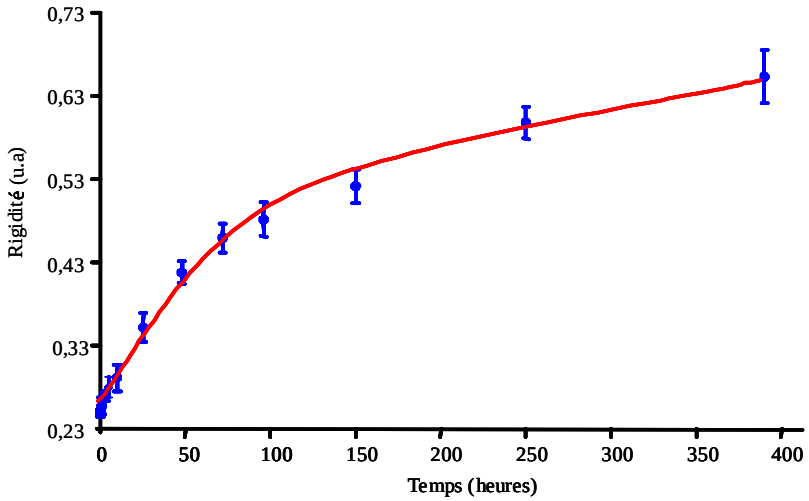


Figure 3- 40 : Evolution de la rigidité de surface avec le temps d'irradiation en présence d'oxygène (pointe diamant)

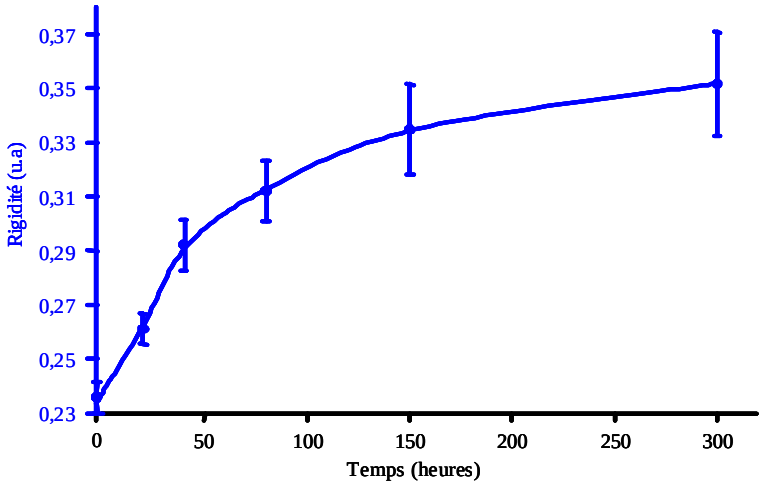


Figure 3- 41 : Evolution de la rigidité de surface avec le temps d'irradiation en absence d'oxygène (pointe diamant)

laquelle il est possible de suivre l'indice est très largement supérieure à celle étudiée en photooxydation.

3.3.3.2.3Evolution de la rigidité de surface

Les mesures de rigidité à la surface du polymère en fonction du temps de photooxydation peuvent également être obtenues à partir des courbes de nanoindentation appelées courbes aller-retour dont un exemple est donné sur la Figure 3-39. Lors de ces expériences, nous avons utilisés une pointe diamant dont la pente correspondant à son maximum de déflection (déterminée sur un saphir) a été évaluée à 0 ,97 ±0,02 u.a.

Trois exemples de courbes de retour, en fonction du temps de photooxydation sont représentés sur la Figure 3-39. Si l'on regarde l'évolution des courbes tracées sur le graphique, on peut constater que plus le temps de photooxydation est important plus la déflection imposée au levier est atteinte pour des faibles valeurs de montée du piézoélectrique signifiant que le système devient de plus en plus rigide.

L'analyse des pentes des courbes de retour permet alors de calculer la rigidité du système. Comme indiqué dans la partie expérimentale, la pente est mesuré dans la partie linéaire, à partir du maximum d'indentation. Cette évolution de la rigidité en fonction du temps de photooxydation est reportée sur la Figure 3-40. Les résultats présentés sur cette figure révèlent que la rigidité augmente linéairement avec le temps de photooxydation durant les 100 premières heures puis cette augmentation se poursuit plus lentement après un changement de pente.

Des mesures de rigidité lors d'une irradiation en absence d'oxygène sur la surface du polymère ont été également réalisées. Les données expérimentales obtenues sont reportées sur la Figure 3-41 et conduisent à la même constatation que précédemment. La seule différence entre les deux types de mesure est l'importance du phénomène avec une augmentation plus importante de la rigidité en présence d'oxygène rendant compte d'une réaction de réticulation plus intense.

En conclusion, les résultats des indentations par AFM ont été exploités sous trois aspects différents : rugosité, plasticité, rigidité. Nous avons pu faire le lien entre l'évolution de la structure chimique et la variation des propriétés physiques du matériau soumis à une irradiation, ce qui était un des buts de cette thèse. En effet, les résultats obtenus par AFM

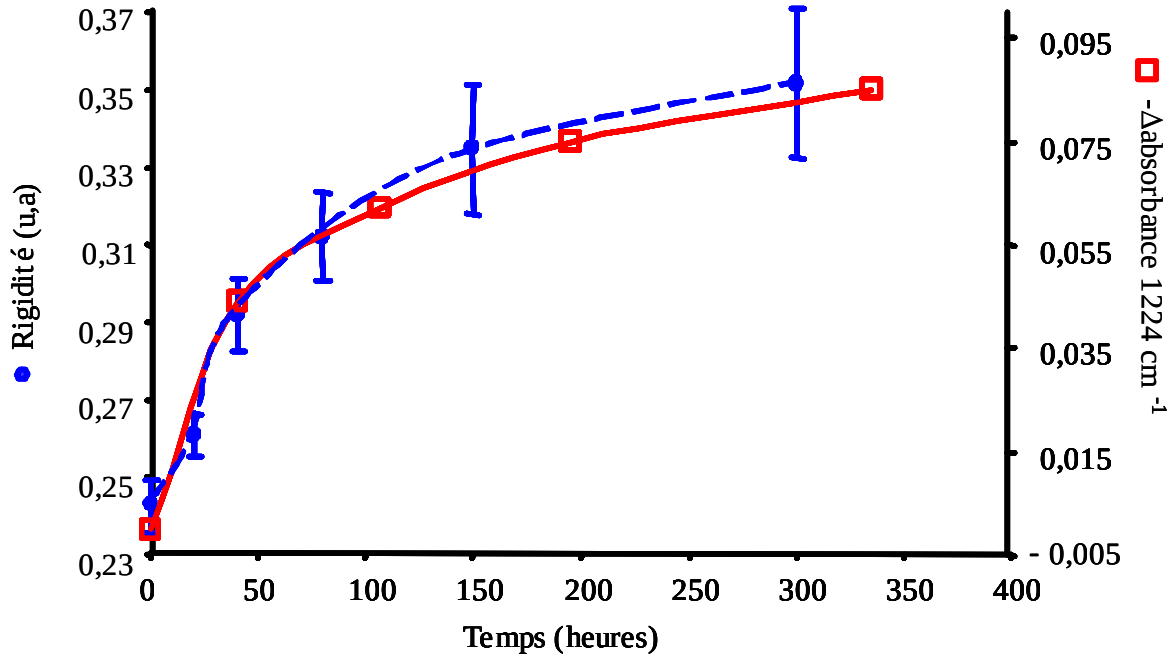


Figure 3- 42 : Evolution de la rigidité et de la coupure de la liaison N-C (analyse en transmission) en fonction du temps de photolyse

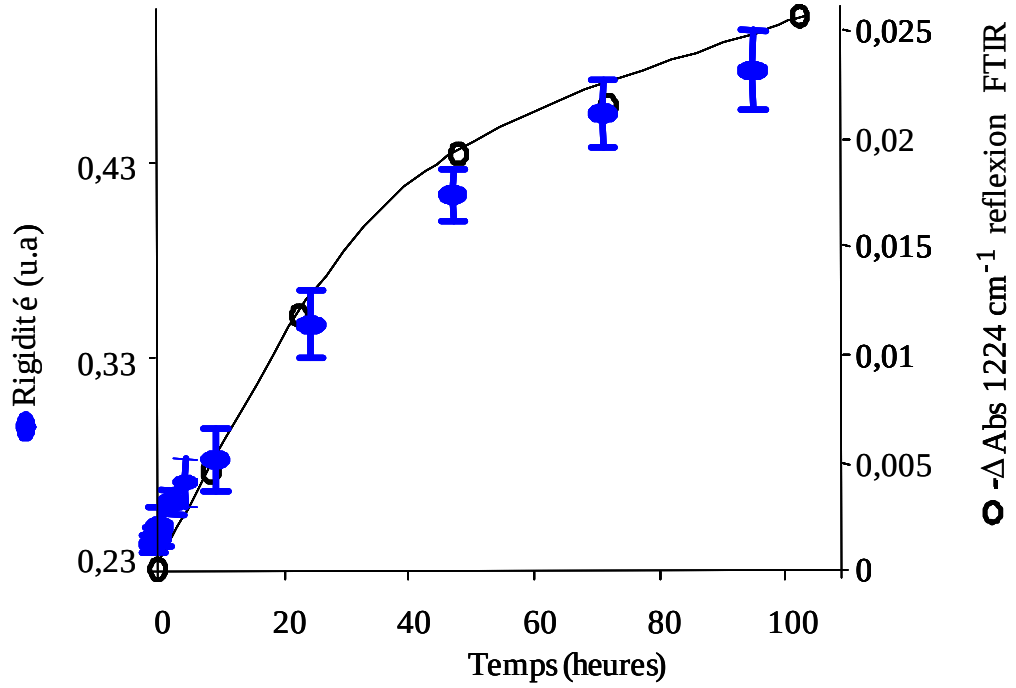


Figure 3- 43 : Evolution de la rigidité et de la coupure de la liaison CN (analyse en ATR) en fonction du temps de photooxydation

montrent bien l'intérêt de cette méthode et les nombreux liens qui existent avec l'évolution chimique, notamment en terme de cinétique, comme nous allons l'illustrer ci-dessous.

On peut comparer par exemple l'évolution de la rigidité avec la variation de l'intensité de la bande d'absorption IR à 1224 cm^{-1} (Figure 3-42).

Il est à noter cependant que ces deux types d'analyses se font à des échelles très différentes, analyse de quelques nanomètres en surface pour la première et d'une quinzaine de micromètres (toute l'épaisseur) pour la seconde. Le problème est que nous ne tenons donc pas compte de la présence d'un profil de dégradation au sein du polymère irradié. On constate cependant que les deux courbes sont superposables dans le cas d'une photolyse. Cela n'est dû au fait que les modifications impliquées par le photovieillissement sont très faibles dans l'épaisseur du film. La majeure partie de la dégradation se passant à la surface du polymère irradié, comme démontré lors de l'analyse par PAS, la mesure de l'évolution de la bande CN par infra rouge en transmission dans le film correspond pratiquement à mesurer cette variation sur la surface du film polymère.

Dans le cadre d'un vieillissement photooxydatif, on ne peut par contre pas comparer directement les nanoindentations avec les mesures effectuées en spectroscopie infrarouge en transmission. Nous avons donc du effectué une étude par ATR-FTIR, technique permettant d'étudier la surface de polymère (de l'ordre de quelques micromètres).

Sur la Figure 3-43 sont représentées la diminution de la bande CN déterminée par ATR et l'augmentation de la rigidité obtenue par nanoindentations en fonction du temps de photooxydation. Nous n'avons pas reporté la comparaison pour des durées d'irradiation supérieur à 100 heures : les analyses ATR sont alors inexploitables étant donné que la réticulation du film empêche un bon contact de celui-ci avec le cristal ATR. Si on se limite aux 100 premières heures du photovieillissement, on constate un bon accord entre les deux mesures avec une évolution importante durant les 50 premières heures. Cette concordance confirme la relation entre la perte de la liaison CN responsable de la réticulation et l'augmentation de la rigidité, c'est-à-dire que l'on prouve ainsi le lien entre la modification de la structure chimique du polymère et la variation d'une propriété physique du polymère.

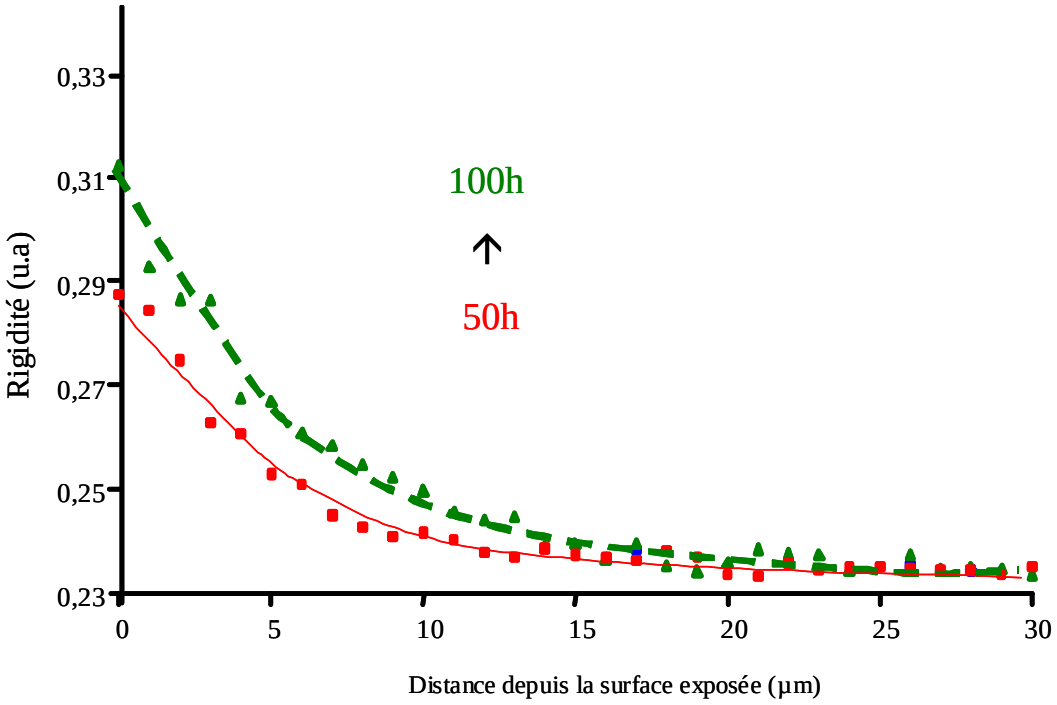


Figure 3- 44 : Profil d'indentation sur deux films de PVK photolysés 50 et 100 heures

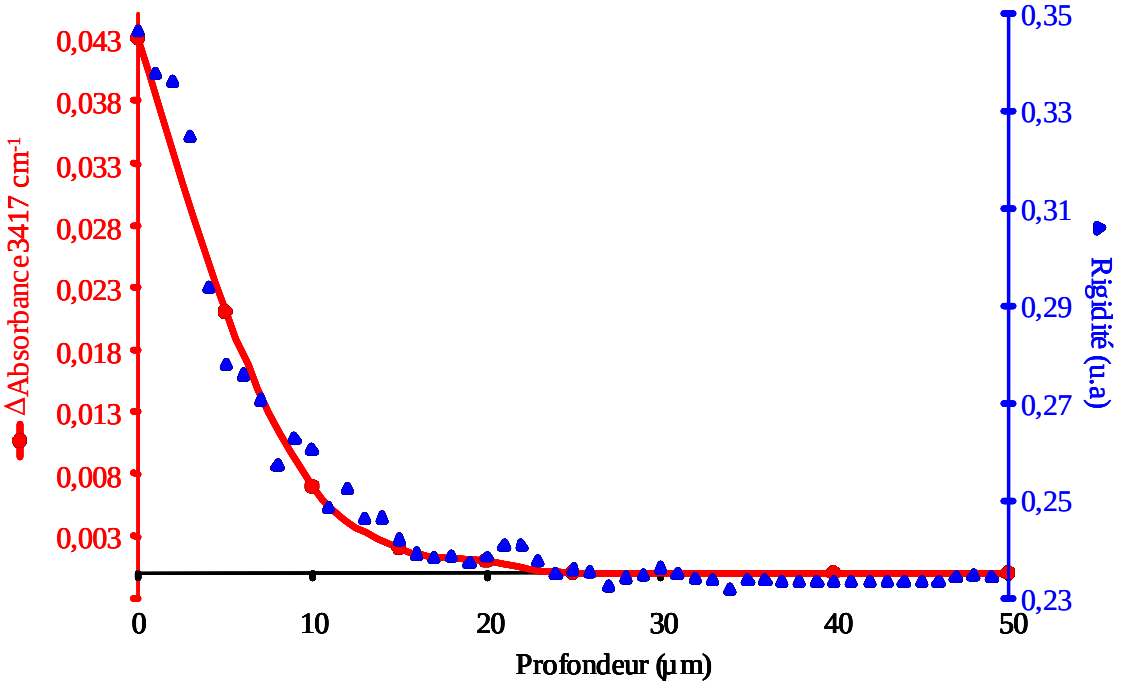


Figure 3- 45 : Comparaison du profil de rigidité et du profil infrarouge après 200 heures de photolyse

3.3.4 Evolution des propriétés physiques du polymère dans l'épaisseur du film irradié

Afin d'évaluer le taux de réticulation dans l'épaisseur d'un film irradié, la détermination de profils de rigidité a été réalisée sur des films épais de polymère (= 100 µm), les indentations étant effectuées tous les micromètres. Les variations de rigidité en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour des temps de 50 et 100 heures d'irradiation en absence d'oxygène sont représentées sur la Figure 3-44.

L'examen attentif du profil de rigidité montre une décroissance régulière de la rigidité de la surface irradiée vers le cœur non dégradé. Il est en outre important de noter que la profondeur de dégradation est identique à celle mesurée par les autres techniques (micro-IRTF, PAS) c'est à dire 25 µm et que celle-ci est indépendante de la durée de photovieillissement. La pente de la courbe et les valeurs de rigidité augmentent avec la durée d'exposition témoignant donc d'une réticulation de la matrice de plus en plus importante quand le temps d'irradiation augmente.

Sur la Figure 3-45, nous avons reporté les courbes de rigidité et la variation d'absorbance de la bande à 3417 cm^{-1} d'un film de PVK photolysé 200 heures en fonction de la distance depuis la surface exposée. La combinaison de ces deux techniques donne une information sur la distribution spatiale des photoproduits et sur la variation des propriétés mécaniques dans l'épaisseur du même film de polymère dégradé.

Les profils de rigidité et infrarouge donnent des résultats superposables. Les profils obtenus en photolyse résultent donc seulement de la coupure de la liaison N-C et de la réaction de réticulation subséquente, profils contrôlés par la pénétration de la lumière dans le polymère selon la loi de Beer-Lambert.

Il est à noter cependant que les courbes obtenues par AFM sont beaucoup plus précises (un point correspond à une analyse de 10 µm) que celles obtenues par micro-IRTF (un point tous les 5 micromètres), ce qui représente un avantage important lorsque le profil est d'épaisseur inférieure à 30 µm.

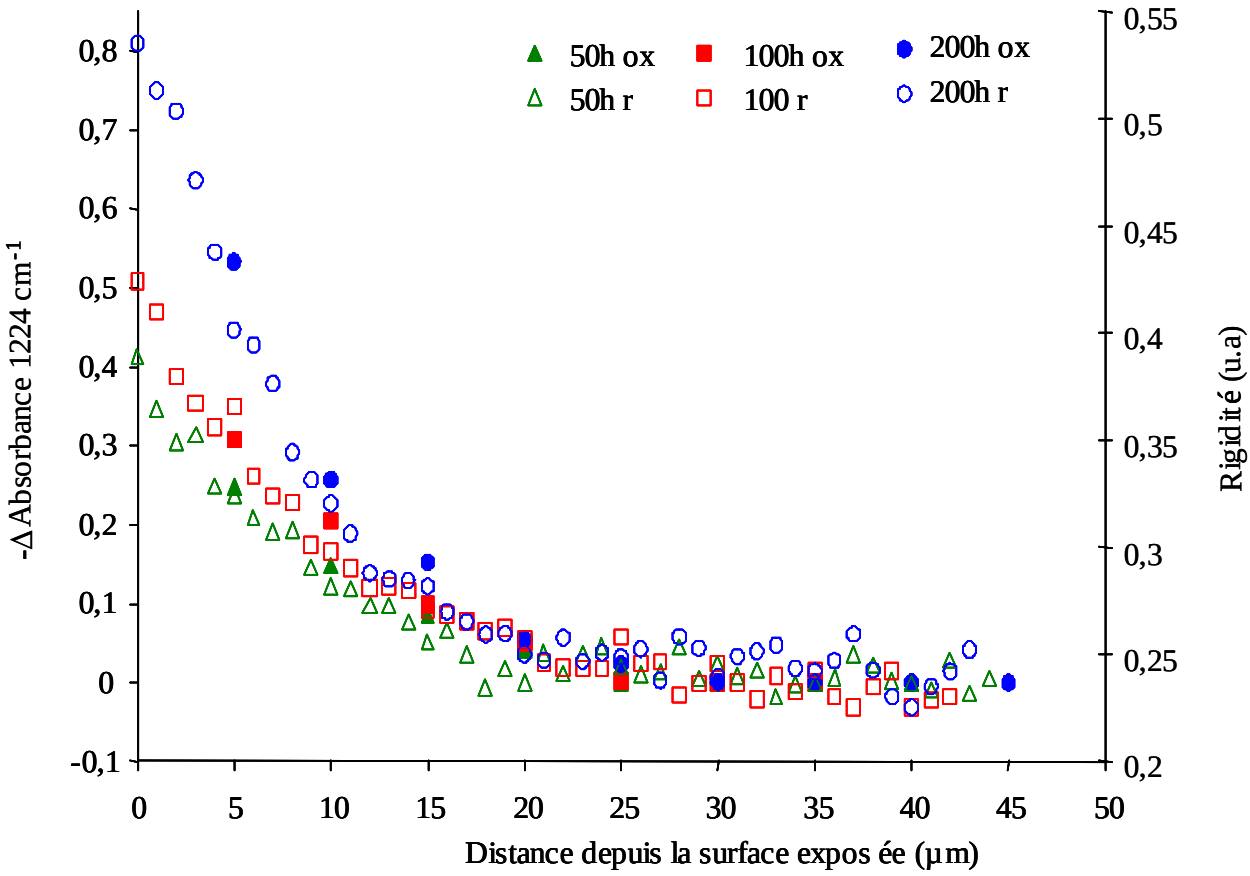


Figure 3- 46 : Comparaison profils de rigidité et infra rouge pour différents temps de photooxydation

Sur la Figure 3-46, différents profils de rigidité obtenus pour trois temps de photooxydation sont reportés.

La première remarque que l'on puisse faire sur ces profils est que la profondeur de la zone dégradée est au maximum de 25 µm comme dans le cas du profil infrarouge. En présence d'oxygène, la dégradation est aussi limitée à 25 µm comme en photolyse : la profondeur du profil de dégradation dépend seulement de la capacité du polymère à absorber la lumière incidente et pas de sa perméabilité à l'oxygène.

La deuxième est que plus le temps d'irradiation est important plus la rigidité du polymère augmente du cœur vers la surface.

Troisièmement, si on compare les valeurs de la rigidité de surface du profil avec celles des nanoindentations de surface, on constate que les données obtenues sont très proches, ce qui permet de valider le mode de préparation des échantillons pour les profils. Cette mesure met donc en évidence l'intérêt de l'étude du profil qui donne une vision très complète de la photodégradation du polymère.

Quatrièmement, ces profils sont proches de la parabole sans la moindre discontinuité. Ce résultat coïncide avec l'existence d'une réaction de réticulation majoritaire par rapport à toutes les autres réactions photochimiques, notamment les coupures de chaînes.

Enfin, en présence d'oxygène, on note une augmentation d'approximativement 40 % pour les données de rigidité entre 50 et 200 heures d'irradiation. Pendant la même période, le rayon de pore déterminé par l'analyse thermoporosimétrique et la concentration des groupes carbazole libérés ont été modifiés avec le même pourcentage. Ces évolutions parallèles confirment ainsi une corrélation directe entre la modification de la structure chimique avec la modification des propriétés mécaniques et cela quelle que soit l'échelle de mesure.

3.4 CONCLUSION

Lors ce cette étude, nous avons analysé les conséquences du photovieillissement du PVK en présence ou en absence d'oxygène.

Nous avons réalisé des mesures de rugosité et de rigidité par AFM combinées avec d'autres techniques telles que la fraction de gel, la SEC, la thermoporosimétrie et la spectroscopie infrarouge. Ces techniques complémentaires ont permis de montrer que la réaction de réticulation est prédominante dans le mécanisme de photodégradation du polymère, et que le profil de pénétration de la lumière gouverne la profondeur de dégradation.

Nous avons également montré que la formation d'un réseau chimique tridimensionnel provoque une augmentation de la rigidité du polymère irradié que l'oxygène atmosphérique va amplifier.

L'apport le plus significatif de ce travail réside dans la mise au point et/ou l'utilisation de techniques permettant de mettre en évidence les phénomènes de réticulation et leurs conséquences sur les propriétés photophysiques et nanomécaniques dans l'épaisseur du film irradié, ceci en corrélation avec la modification de la structure chimique sous l'impact du photovieillissement.

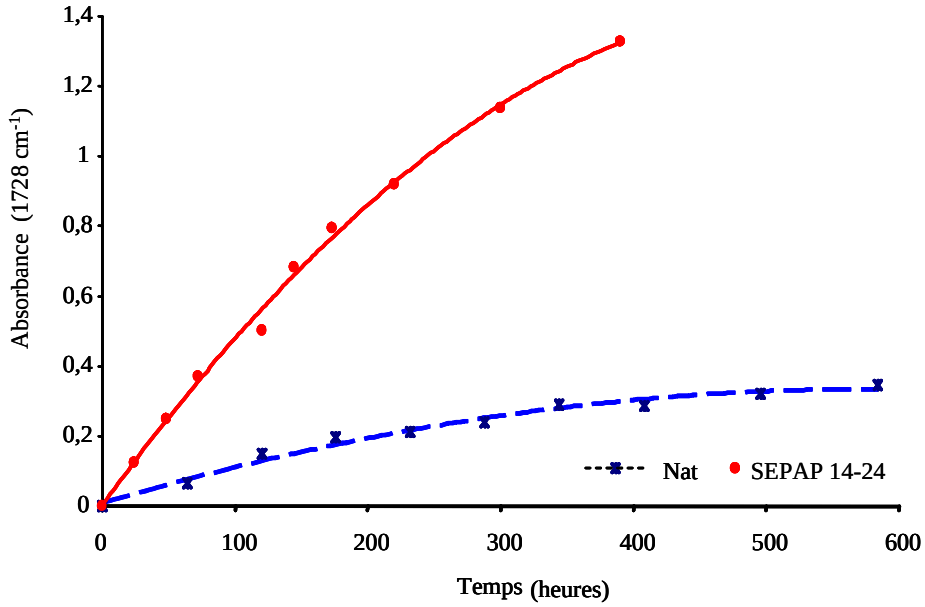


Figure 3- 47 : Comparaison entre les cinétiques d'accumulation des produits carbonylés au cours du vieillissement "naturel" et artificiel

3.5 ETUDE DU PHOTOVIEILLISSEMENT "NATUREL"

Lors d'une étude du comportement photochimique d'un polymère, il est nécessaire de comparer la représentativité des données obtenues dans le cas d'un photovieillissement artificiel par rapport à celles obtenues dans des conditions naturelles. Pour cela, différents échantillons de PVK ont été exposés à Clermont-Ferrand sur le toit du bâtiment du Centre National d'Evaluation de la Photoprotection (CNEP) ; les échantillons sont exposés plein sud sur un support métallique incliné à 45°C . Les points importants à noter sont :

Analyse par spectrophotométrie infra rouge en transmission :

– La contribution des bandes à 3515 cm^{-1} et 3417 cm^{-1} est très largement minoritaire par rapport à la bande qui se développe à 3230 cm^{-1}.

– En vieillissement naturel il se forme proportionnellement plus de produits absorbant dans la région 1700-1640 cm^{-1} pour une variation voisine de l'absorbance à 1728 cm^{-1}.

Analyse par spectroscopie UV-visible :

– Le photovieillissement en condition d'exposition naturelle entraîne l'augmentation de l'absorption sans maximum défini.

– Il apparaît un très léger jaunissement des échantillons polymères.

Le photovieillissement du PVK en conditions naturelles est donc très similaire au photovieillissement artificiel accéléré en enceinte SEPAP. Les produits formés ainsi que les variations de couleur et d'aspect du film polymère sont assez semblables. De plus, si on compare la vitesse d'accumulation des produits de photooxydation et en particulier des produits carbonylés, on constate une vitesse plus grande en SEPAP 14-24. (Les courbes de deux films de PVK d'une épaisseur de 50 µm soumis à un photovieillissement accéléré et naturel sont reportées sur la Figure 3-47 ci-contre). Le facteur d'accélération mesuré pour une variation d'absorbance de 0,2 à 1728 cm^{-1} est de 5,5.

Comportement photochimique de résines époxy à matrice DGEBA / Jeffamine

4.1 INTRODUCTION

4.1.1 Généralités

Les nanocomposites polymères sont une classe de matériaux contenant une charge inorganique ajoutée à une matrice polymère. Le fait de disperser en très faible concentration des particules à une échelle nanométrique au sein du polymère se traduit par une importante amélioration des propriétés thermiques, mécaniques et physicochimiques du système en comparaison avec le polymère seul ou avec les microcomposites classiques.

Lors de ce travail, l'étude de la dégradation de nanocomposites a porté sur les systèmes polymère/charge inorganique et a concerné plus particulièrement des matrices époxy élastomères. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires (LMM) de l'INSA de Lyon qui a réalisé la synthèse, la caractérisation des nanocomposites époxy/montmorillonite (MMt) et époxy/silice, ainsi que l'étude des propriétés mécaniques de ces matériaux.

Ces nanocomposites à matrice époxy sont obtenus par polymérisation *in situ* d'une résine DGEBA/D2000 en présence d'une charge dispersée à l'échelle nanométrique telle que la montmorillonite ou la silice. La matrice époxy est obtenue par réaction d'un prépolymère époxyde : le DiGlycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA) et d'une diamine aliphatique (Jeffamine D2000) qui est un polyéther avec un motif propylène glycol. Cette diamine permet d'obtenir un réseau élastomère avec une Tg d'environ –59°C [105].

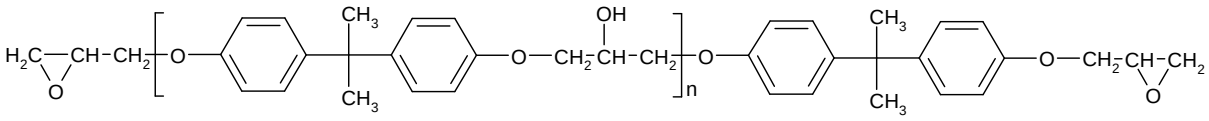


Schéma 1 : DiGlycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA)

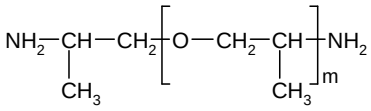


Schéma 2: Jeffamine D2000.

105 Le Pluart, L., Duchet, J., Sautereau, H., Gérard, J.-F., *Macromolecular Symposia*, 2003, 1994, p 155.

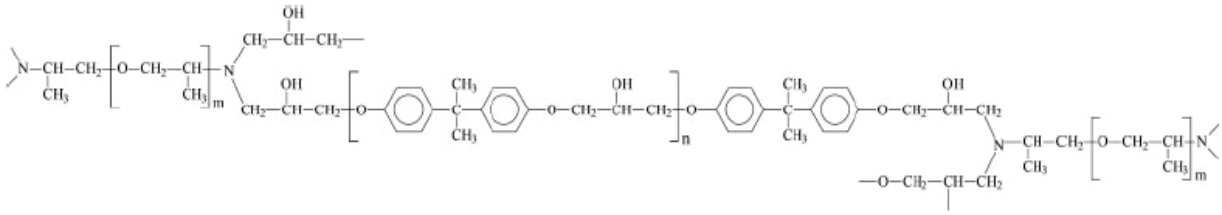


Schéma 3 : Structure de la résine époxy/amine

Deux nanocharges différentes ont été mélangées à la matrice époxy :

- une organo montmorillonite commerciale intercalée avec des ions diméthyltallow benzyl ammonium (Tixogel) avec un taux de charge de 10%.

- une charge inorganique non lamellaire telle que la silice constituée de particules élémentaires de 12 nm de diamètre.

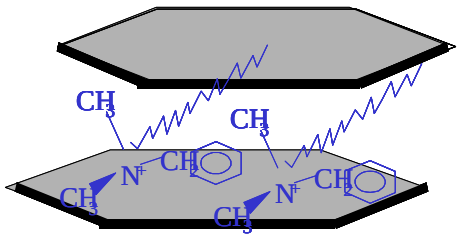
	**Tixogel**

Schéma 4 : Structure de l'organo-montmorillonite

4.1.2 Etude Bibliographique

Parmi les très nombreuses publications relatives aux matériaux nanocomposites, moins d'une dizaine d'articles concernent la photodégradation des nanocomposites polymère/argile [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112]. Différents matrices polymères sont concernées mais dans tous les cas, la nanocharge est une argile cationique naturelle de la famille des smectites : la montmorillonite modifiée avec des cations organiques.

Le vieillissement sous lumière UV-visible des différentes matrices polymères montre une dégradation plus rapide en présence de MMt, évaluée en terme de jaunissement pour les matrices PC et PMMA et en terme de produits d'oxydation carbonylés en ce qui concerne le PP, le PE et le PA6.

A notre connaissance et à cette date, la littérature ne rapporte aucune étude relative au comportement photochimique de nanocomposites avec une matrice époxy. Quelques résultats concernant la dégradation d'un système fibre/époxy sont reportés dans la littérature [113]. Ainsi, il a été montré qu'un traitement par gamma irradiation d'échantillons entraîne d'une part, la destruction du système époxy/fibres de verre et particulièrement la frontière entre les fibres et la résine, et que d'autre part les caractéristiques mécaniques de la fibre de verre renforcent les propriétés intrinsèques du matériau polymère.

Le vieillissement en lumière naturelle et en conditions artificielles accélérées de ce

106 Tidjani, A. & Wilkie, C.A., *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 74, p 33.

107 Qin, C., Zhao, C., Zhang, S., Chen, G., Yang, M., *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81, p 497.

108 Sloan, J.M., Patterson, P. & Hsieh, A., *Polymeric Materials : Science and Engeenering*, 2003, 88, p 354.

109 Lee, H.-C., Lee, T.W., Lim, Y.T., Park, O.O., *Applied Clay Science*, 2002, 21, p 287.

110 Qin, H.-L., Zhang, S.-M., Yang , M.S., Shen, D.-Y., *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2004, 25-1, p 197.

111 Patterson, P., Sloan, J.M., & Hsieh, A., *ANTEC*, 2003, p 3604.

112 Qin, H.-L., Zhang, Z., Feng, M., Gong, F., Zhang, S.-M, Yang , M.S., *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 2004, 42, p 3006.

113 Startsev, O.V., Krotov, A.S., Golub, P.D., *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 63, p 353.

type de système a aussi montré la formation d'une fine couche de photoproduits d'oxydation à la surface de l'échantillon et l'ablation de la couche superficielle oxydée a été alors observée [114, 115].

La comparaison entre vieillissement naturel et artificiel a également montré que la pluie était un paramètre majeur dans l'amplification de ce phénomène d'érosion. La couche d'oxydation et son ablation subséquente évoluent avec la durée de photovieillissement et entraîne en général une ablation de 15 à 30 µm du nanocomposite, mais en contre partie, la photooxydation n'entraîne aucune diminution des propriétés mécaniques dans le matériau [116].

Une étude par RMN a révélé une interaction spécifique entre la fibre de verre et la résine époxy suggérant que les molécules d'eau absorbées physiquement ou chimiquement à la surface de la fibre de verre participent à l'ouverture de la liaison époxyde par création de liaisons hydrogène [117].

114 Monney, L., Dubois, C., Chambaudet, A., *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 56, p 357.

115 Monney, L., Dubois, C., Villa, F., Chambaudet, A., *Journal of Non-Crystalin Solids*, 1999, 260, p 208.

116 Monney, L., Dubois, C., Perreux, D., Burtheret, A., Chambaudet, A., *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 63, p 219.

117 Arvanitopoulos, C.D., Koenig, J.L., *Journal of Adhesion*, 1995, 53, p 15.

4.2 ETUDE DE LA DEGRADATION DES NANOCOMPOSITES A MATRICE EPOXY

4.2.1 Modification de la structure chimique

4.2.1.1 Mécanisme de photooxydation de la résine époxy

L'étude de ces nanocomposites a débuté par l'analyse de la matrice époxy seule soumise à un photovieillissement oxydatif. Le mécanisme de photooxydation a été précédemment étudié par B. Mailhot *et al.* [118].

Ces auteurs ont déterminé que la photooxydation de la résine époxy impliquait une importante réactivité de la partie DGEBA. Par contre, la dégradation de la partie Jeffamine est faible, beaucoup plus faible que lorsque la Jeffamine est photovieillie seule. De plus, les ponts de réticulation sont également un point de fragilité conduisant à la perte de la structure.

Le mécanisme proposé par B. Mailhot *et al.* [118] rend compte du fait que lors de la photooxydation de la résine, le phénomène de coupure de chaînes est prédominant avec une perte de 100% du groupement isopropylidène et de la liaison éther du groupement DGEBA (après 30 heures d'irradiation sur l'épaisseur analysée par ATR). A cela il convient d'ajouter la formation d'amides à partir des ponts de réticulation conduisant à la perte de la structure tridimensionnelle. Selon ce mécanisme, la bande située à 1725 cm^{-1} attribuée à une méthyle benzyle cétone et la bande à 1675 cm^{-1}, qui pourrait quant à elle être un amide N-disubsitué provenant de l'agent réticulant, caractérisent la perte du réseau tridimensionnel subséquent à la réaction de coupure de chaînes. Ces deux bandes, associées à la réaction de coupure de chaîne, nous serviront, comme la bande à 1224 cm^{-1} associée à la liaison CN siège de la réaction de réticulation dans le cas du PVK, de sonde de dégradation.

118 Mailhot, B., Morlat-Therias, S., Ouahioune, M., Gardette, J.-L., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2005, 206, p 575.

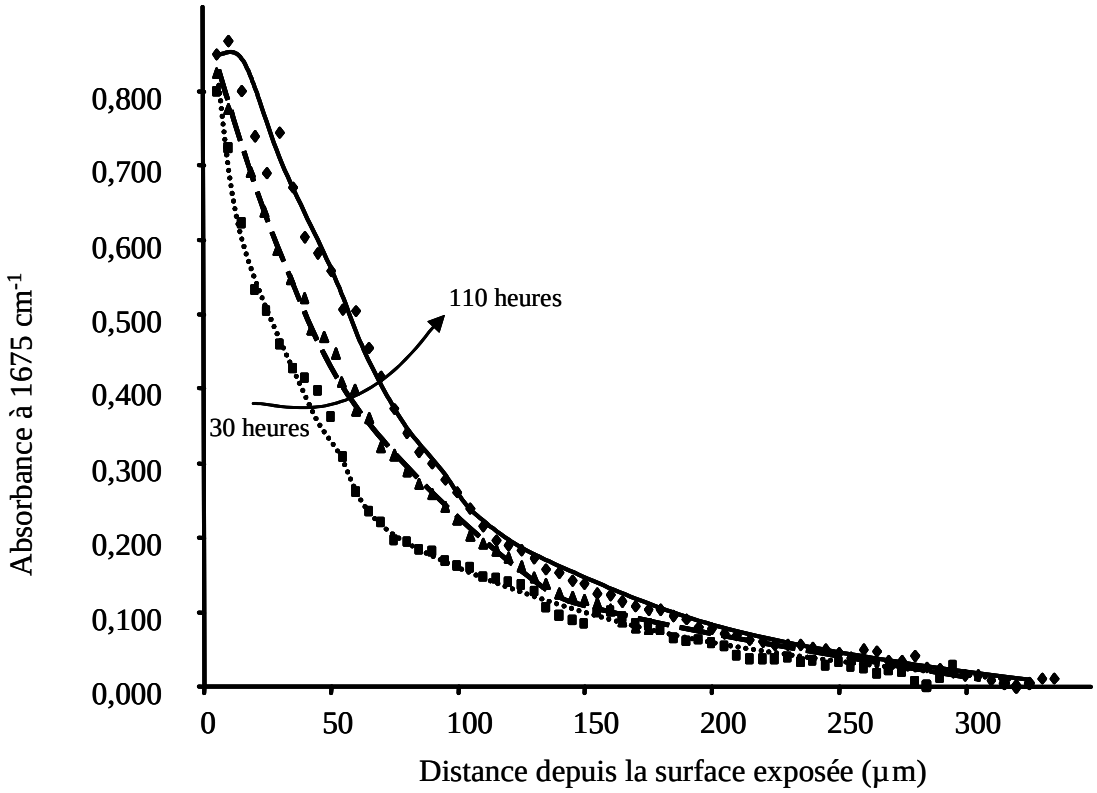


Figure 4-1 : Profil de photooxydation mesuré par micro-IRTF à 1675 cm^{-1} d'une époxy/amine photooxydée 30 h (■), 72 h (▲) et 110 heures (♦)

4.2.1.2 Profil de dégradation

Le mécanisme de dégradation de l'époxy est tout a fait contraire à celui du PVK. Dans le cas du PVK, nous avons montré l'influence de la création d'un réseau tridimensionnel sur les propriétés physiques du polymère et dans le cas de la résine époxy nous allons essayer de montrer l'influence des coupures de chaîne et de la perte du réseau tridimensionnel.

Il convient de noter que les résultats publiés par B. Mailhot *et al.* [118] n'ont concernés que la surface ou l'analyse par transmission du polymère dégradé.

Pour compléter cette première étude, une analyse par microscopie infra rouge a alors été entreprise. Cette expérience se révèle complémentaire des analyses ATR précédemment réalisées car elle permet de suivre l'accumulation des produits d'oxydation non seulement à une distance proche de la surface de l'échantillon mais également dans la profondeur du film irradié.

Les profils en photooxydation, acquis en enregistrant l'absorbance de la bande à 1675 cm^{-1} en fonction de la distance par rapport à la surface exposée, sont reportés sur la Figure 4-1 ci-contre. L'oxydation mesurée après 30, 72 et 110 heures d'irradiation est limitée aux 250-300 premiers micromètres avec un profil très marqué sur les 70 premiers microns. Sur cette profondeur de 70 µm, la variation d'absorbance mesurée est d'autant plus grande que le temps d'irradiation est important. La première remarque qu'il est possible de faire est que, pour ce qui concerne les premiers microns, l'absorbance pour les trois durées d'exposition est pratiquement analogue : une même quantité de produits d'oxydation est formée quelle que soit la durée. Ce résultat permet de confirmer les données obtenues lors d'une analyse surfacique en ATR [118], où seule une très faible augmentation de l'absorbance est détectée au-delà de 30 heures d'exposition.

Par contre, en dessous de cette couche superficielle, l'accumulation des produits d'oxydation sur l'épaisseur est d'autant plus importante que la durée d'irradiation augmente. De nombreux articles reportent [114, 119, 120] que dans le cas d'échantillons d'époxy/anhydride, après un temps court d'irradiation, les échantillons analysés ne montrent aucune modification de la structure chimique, malgré une perte continue de matière sur la surface de l'échantillon. Il a alors été suggéré qu'une mince couche photooxydée (moins de 2 µm d'épaisseur)

119 Monney, L., Belali, R., Vebrel, J., Dubois, C., Chambaudet, A., *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 62, p 353.

120 Monney, L., Rouge, N., Vebrel, J., Dubois, C., Chambaudet, A., *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 62, p 367.

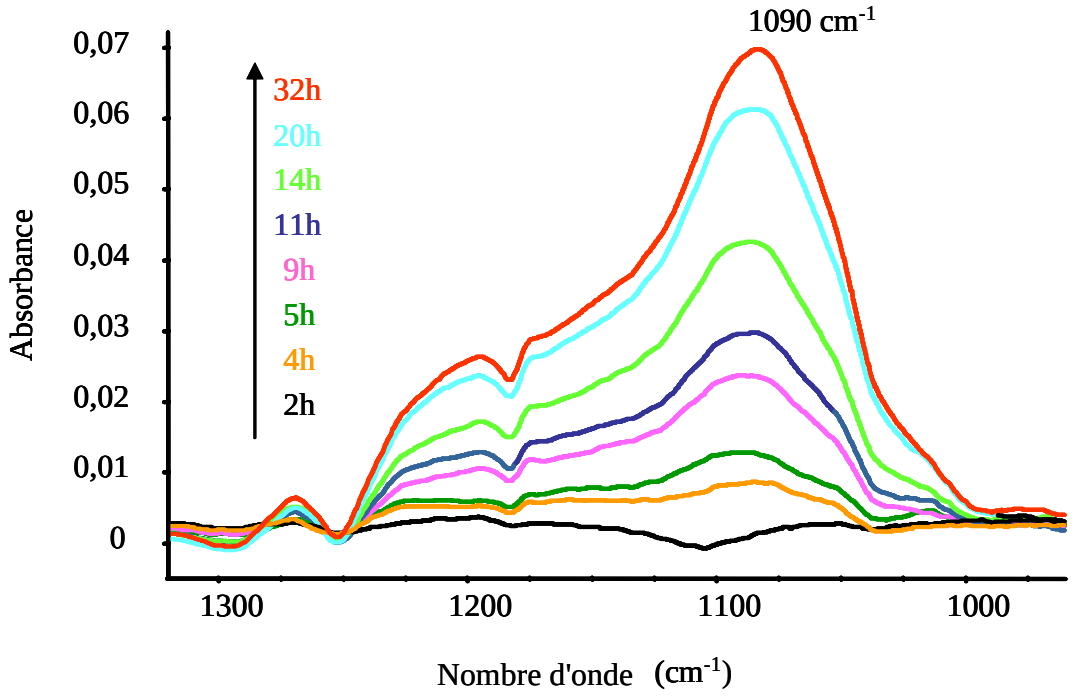


Figure 4-2 : Spectres IR de DGEBA/D2000/Silice au cours de la photooxydation (*différence entre le spectre au temps t et le spectre initial t = 0 h*)

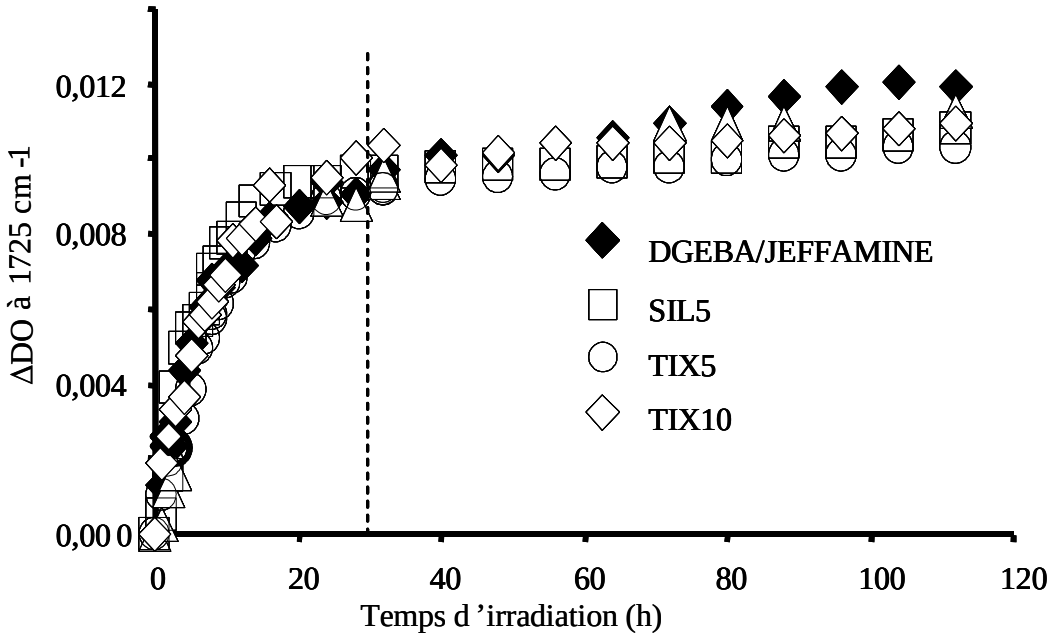


Figure 4-3 : Variation de l'absorbance à 1725 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation

était constituée puis, après une période de formation, cette couche s'éliminait sous forme de photoproduits volatils.

Dans le cas de notre étude, cette couche d'oxydation serait obtenue après 30 heures d'irradiation. Il convient de noter par contre, qu'après 30 h d'irradiation, aucune perte de matière n'a été mise en évidence mais que la surface est devenue collante et forme un gel visqueux. Comme il l'a été montré précédemment, l'oxydation crée de nombreux produits d'oxydation qui deviennent moléculaire quand le nombre des coupures de chaînes devient important. Ces produits de dégradation ont été identifiés : certains de ces produits sont de bas poids moléculaire et d'autres de masse moléculaire plus élevée qui pourraient être responsables de cette couche collante invariante [121].

4.2.1.3 Influence de la nanocharge sur la photooxydation de la résine époxy

L'effet des nanocharges sur la photooxydation de la matrice époxy a également été examiné. Les spectres infra rouge obtenus montrent la formation de photoproduits identiques à ceux observés lors de l'irradiation de la matrice pure, à savoir des formiates, des esters et des amides, avec la même stoechiométrie.

Toutefois, lors de l'apport d'une charge silicium par exemple, la comparaison des spectres de la zone 1300-1000 cm^{-1} (Figure 4-2) montre l'augmentation d'une bande large centrée à 1090 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence Si-O de la nanocharge, ce qui traduit un enrichissement en silice à la surface du matériau. La même constatation a pu être faite dans le cas des résines époxy chargées montmorillonite.

Pour évaluer l'influence des nanocharges sur la vitesse de formation des photoproduits, l'évolution de l'absorbance à 1725 cm^{-1} a été tracée en fonction de la durée d'irradiation pour les différentes formulations. L'évolution de la bande à 1725 cm^{-1} en fonction du temps de photooxydation et de la nature du système nanocomposite est représentée sur la Figure 4-3. On distingue deux périodes : les 30 premières heures où la vitesse de dégradation est quasi-linéaire, puis au-delà de 30 heures, où un régime stationnaire est atteint. Il semble donc qu'en surface la formation des photoproduits de type formiate ne soit pas influencée par la nature ou la concentration de la nanocharge par contre au-delà de 30 heures, leur accumulation en surface est légèrement moindre que dans le cas de la résine vierge.

121 Mailhot, B., Morlat-Therias, S., Bussiere, P.-O., Gardette, J.-L., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2005, 206, p 585.

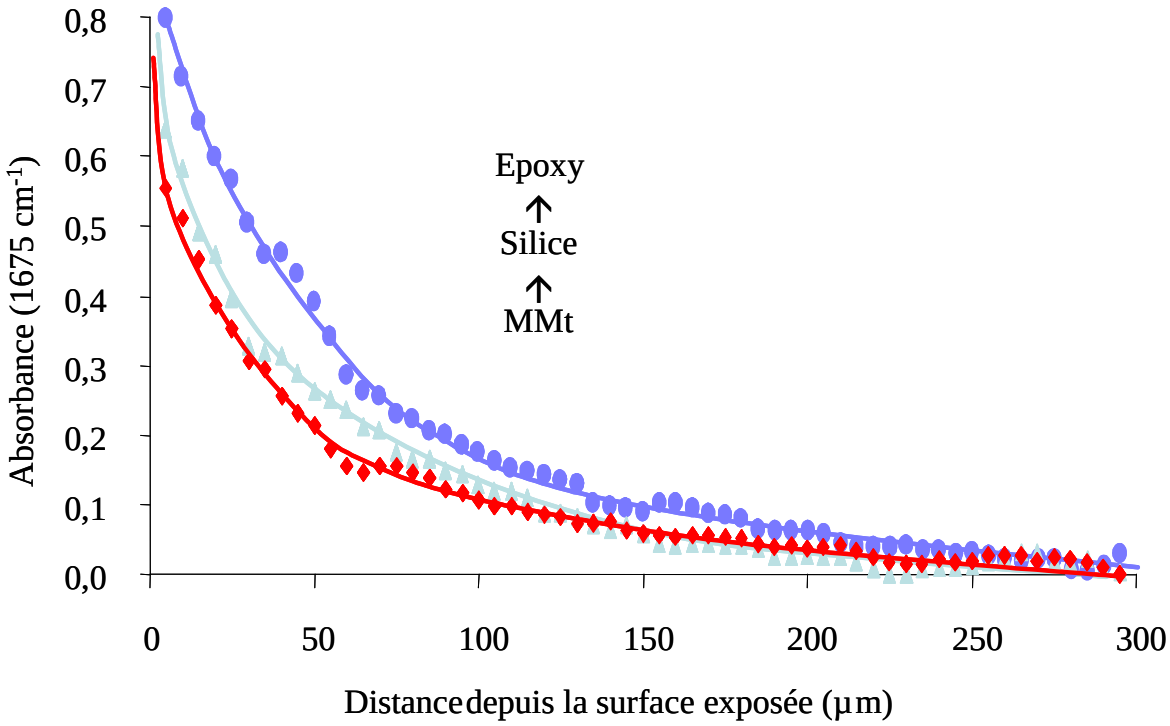


Figure 4- 4 : Profil de photooxydation mesuré par micro-IRTF à 1675 cm^{-1} en fonction de la distance depuis la surface exposée

Cette faible différence entre système vierge et système chargé peut également s'expliquer par la sensibilité de l'analyse effectuée. En effet, l'analyse ATR ne s'intéresse qu'à l'extrême surface de l'échantillon correspondant à la couche d'oxydation superficielle qui est maximale au-delà de trente heures et qui ne rend donc pas compte de la dégradation globale du polymère.

D'autre part, il a été constaté qu'au cours de l'irradiation, la surface des échantillons de nanocomposite est beaucoup moins collante que celle de l'époxy vierge. Ce phénomène peut être en partie expliqué par l'augmentation de la concentration des nanocharges à la surface de l'échantillon mais également par le fait que les photoproduits collants sont susceptibles de s'adsorber à la surface de ces nanocharges.

Pour compléter cette première analyse, une étude en profilométrie infrarouge pour une durée d'irradiation de 30 heures en photooxydation a été réalisée sur des échantillons de résine chargée ou non. Sur la Figure 4-4, est reportée la variation de l'absorbance à 1675 cm^{-1} en fonction de la distance depuis la surface exposée.

Les résultats obtenus montrent que l'accumulation des produits d'oxydation dans la profondeur du film irradié est plus importante dans le cas de la résine époxy seule que dans le cas des systèmes nanocomposites. Par contre, les valeurs obtenues à la surface de l'échantillon sont pratiquement identiques, confirmant ainsi les résultats obtenus lors de l'analyse surfacique par ATR. De plus, la présence d'une charge (silice ou MMT) ne modifie pas la profondeur de dégradation qui reste semblable à celle de la résine vierge.

La différence d'intensité de l'absorbance à 1675 cm^{-1} entre résine vierge et systèmes nanocomposites dans la profondeur du film irradié peut certainement être expliquée par la propriété barrière au gaz des nanocharges, avec un effet barrière d'autant plus important que les nanocharges s'accumulent à la surface de l'échantillon [122, 123]. En conclusion, les nanocharges MMT et silice ne modifient pas significativement le mécanisme et la vitesse de formation des photoproduits à la surface du polymère. Par contre, l'accumulation des photoproduits au sein de la matrice polymère est limitée par l'effet barrière à la diffusion d'oxygène généré par la nanocharge qui s'accumule à la surface de l'échantillon.

122 Gain, O., Espuche, E., Pollet, E., Alexandre, M., Dubois, Ph., *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 2005, 43, p 205.

123 Jang-Kyo, K., Chugang, H., Ricky S.C, W., Man-Lung, S., *Composites Science and Technology*, 2005, 65, p 805.

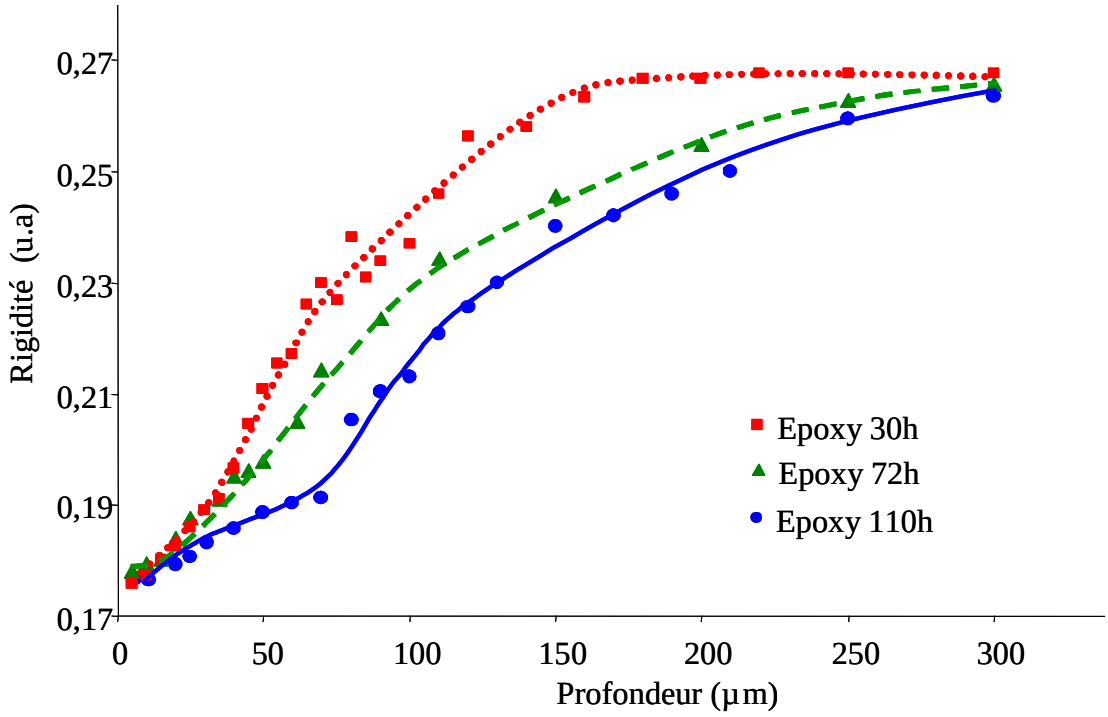


Figure 4- 5 : Profil de rigidité mesuré par AFM d'une époxy/amine photooxydée 30 h (■), 72 h (▲) et 110 heures (●).

4.2.2 Evolution du comportement mécanique

4.2.2.1 Partie expérimentale

Dans le cas des résines époxy et des systèmes nanocomposites, les nanoindentations en AFM ont été réalisées à l'aide d'une pointe tapping silicium dont la fréquence de résonance est de moins de 150 kHz. Par ailleurs, la constante de raideur du levier a été évaluée à moins de 10 N/m. Ce type de pointe possède des caractéristiques permettant l'analyse de systèmes dits "mous" comme dans le cas de cette étude.

Pour l'ensemble des analyses présentées dans les parties suivantes, la déflection de la pointe a été fixée à 35 nm tandis que la montée de l'échantillon a été fixée à 2000 nm. Ce mode opératoire est identique pour tous les échantillons analysés permettant alors une comparaison directe entre les valeurs de rigidité et d'interaction pointe-échantillon obtenues pour chaque système. De plus, la valeur maximale de déflection de la pointe a été calibrée à 0,97 ± 0,2 u.a.

Il faut toutefois apporter quelques remarques car lors de l'analyse des systèmes nanocomposites des valeur extrêmement importantes ont été obtenues et particulièrement dans les systèmes nanocomposites MMt, lorsque l'indentation a été réalisée sur des agrégats plaquettaires. Dans ce cas, les valeurs de rigidités ont été éliminées des courbes. Après élimination, l'erreur moyenne sur les mesures a été de moins de 5%.

4.2.2.2 Evolution du comportement mécanique de la résine vierge

Le comportement mécanique de la matrice époxy soumise à différents temps de photovieillissement a été étudié par profilométrie AFM en nanoindentations. Sur la Figure 4-5 sont reportées les variations de la rigidité en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour trois durées d'irradiation différentes.

Il est important de noter qu'aucune valeur de rigidité n'a pu être obtenue pour les 5 premiers microns du à l'excessive propriété collante du matériau.

Il faut également noter que des valeurs de rigidité quasiment analogues ont été obtenues pour les 25 premiers microns des échantillons et cela quel que soit le temps d'irradiation analysé. Ces 25 premiers microns correspondent à une couche très oxydée comme cela a été précédemment mis en évidence par microscopie infra rouge.

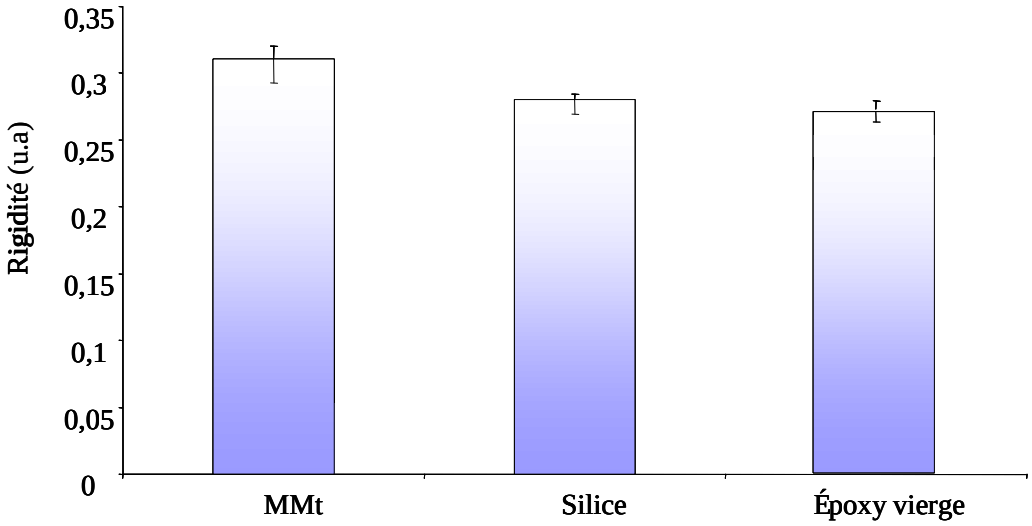


Figure 4- 6 : Rigidité des différents systèmes nanocomposites avant irradiation

De plus, la rigidité mesurée aux alentours de 300 µm est constante et correspond à la valeur de la rigidité du polymère non irradié.

La différence la plus notable entre les différents profils obtenus est que la diminution de la rigidité entre les deux extrêmes (couche d'oxydation maximale et le cœur non dégradé) est plus importante lorsque le temps d'irradiation est plus élevé mais sans changement notable dans l'allure du profil. Les courbes reportées sur cette figure, indiquent qu'une diminution de la rigidité de l'ordre de 40% est observée du cœur non dégradé vers la surface exposée et cela pour tous les temps d'irradiation étudiés.

Le mécanisme de dégradation de ce polymère est connu pour être gouverné par les réactions de coupure de chaîne [118, 124] et en se référant à son mécanisme de photooxydation, les coupures apparaissant de part et d'autre du cycle phényle et de l'amine réticulante vont entraîner la perte de la structure tridimensionnelle du réseau qui vont conduire à la diminution de la rigidité.

La comparaison des profils infra rouge et AFM montre que les deux courbes obtenues à partir de techniques différentes sont en parfaite corrélation, mettant en évidence l'existence du lien étroit entre la modification de la structure chimique (coupures de chaînes) et la perte des propriétés mécaniques (diminution de la rigidité) au cours de la photooxydation [125]. L'oxydation hétérogène du matériau peut principalement être expliquée par le profil de la concentration en oxygène dans polymère.

4.2.2.3 Evolution du comportement mécanique du système chargé

4.2.2.3.1Evolution de la rigidité des systèmes nanocomposites

En préambule au suivi de la rigidité du système en fonction du temps de photooxydation, des tests de nanoindentations ont été réalisés à la surface de la résine vierge et sur deux systèmes nanocomposites afin ce déterminer l'impact de la nanocharge sur les propriétés mécaniques du systèmes. Sur la Figure 4-6 ci-contre sont reportés les valeurs de la rigidité en fonction de la nature du système.

124 Gauvin, P., Lemaire, J., *Makromolecular Chemistry*, 1987, 188, p 971.

125 Mailhot, B., Bussiere, P.-O., Rivaton, A., Morlat-Therias, S., Gardette, J.-L., *Macromolecular Rapid Communication*, 2004, 25, p 436.

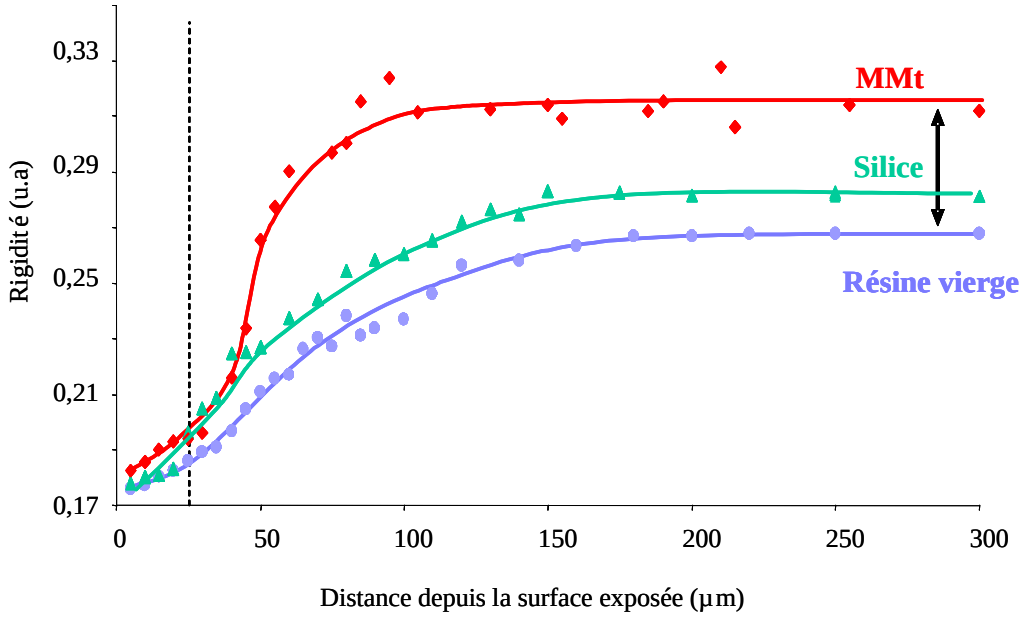


Figure 4- 7 : Profil de rigidité mesuré par AFM pour différents systèmes nanocomposites en fonction de la distance depuis la surface exposée

Cette analyse montre que l'apport de la charge en silice est très faible puisque la différence entre les rigidités du système vierge et du nanocomposite à base de silice est très faible. Par contre, la présence d'une nanocharge montmorillonite modifie de façon plus importante la rigidité du système améliorant ainsi les propriétés mécaniques du système.

La différence entre les valeurs de rigidité mesurées pour les deux charges est essentiellement due à la morphologie de la charge. Du fait de sa forme sphérique, la charge de silice ne peut ni augmenter les propriétés mécaniques du système, ni entraîner une meilleure cohésion du système [126]. D'autre part, aucune interaction physicochimique n'a été démontré entre le polymère et la charge et cela quel que soit le type de charge utilisé.

Dans le cas de la montmorillonite, la charge est de type lamellaire. Outre ses propriétés mécaniques intrinsèques, ces nanocharges améliorent de façon notable la cohésion et la tenue du système polymère/charge, ces lamelles servant d'armature à la matrice époxy [126, 127].

Trois échantillons, à savoir la résine seule, un système nanocomposite à base de silice et un autre à base de MMt ont été photooxydés 30 heures puis analysés par AFM. Sur la Figure 4-7 sont représentées les évolutions de la rigidité en fonction de la distance depuis la surface exposée pour ces trois échantillons.

La première remarque est que les trois profils obtenus présentent une profondeur de dégradation différente. Or lors de l'analyse en microscopie infra rouge effectuée préalablement, ces trois échantillons présentaient une profondeur d'oxydation identique aux alentours de 300 µm. Il semble donc que la charge ait un rôle de tenue mécanique du système bien plus important que sur la seule limitation de la dégradation du polymère.

La différence la plus notable entre ces trois courbes est observée sur la forme des profils et les valeurs de rigidité déterminées. Les données acquises pour l'époxy chargé silice sont extrêmement proches de celle de l'époxy vierge tandis que le comportement du système MMt époxy est différent.

126 Du, M., Zheng, Q., Yang, H.M., *Journal of the Society of Rheology Japan*, 2003, 31-5, p 305.

127 Yoon, P.J., Hunter, D.L., Paul, D.R., *Polymer*, 2003, 44, p 5323.

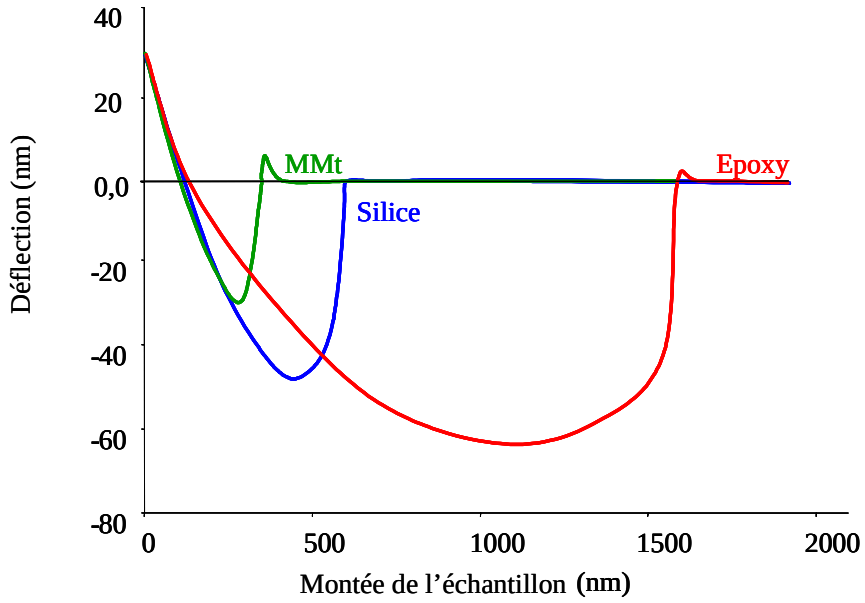


Figure 4- 8 : Courbes de retrait de différents systèmes nanocomposites irradiés 30 heures

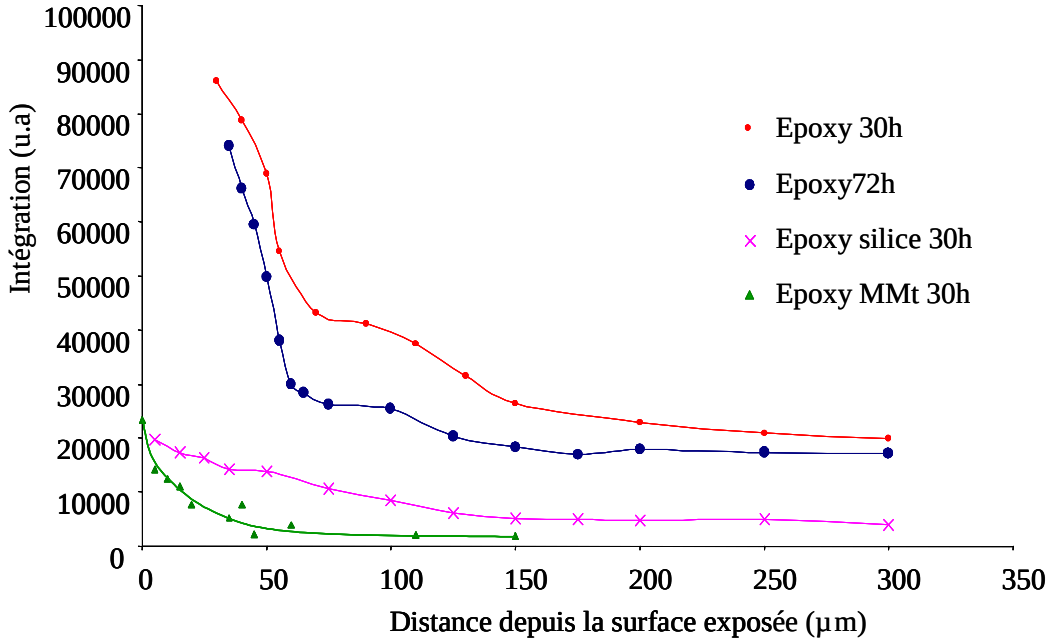


Figure 4- 9 : Profil interaction pointe-échantillon mesuré par AFM pour différents systèmes nanocomposites et à différents temps d'irradiation en fonction de la distance depuis la surface exposée

Si on analyse plus particulièrement les 25 premiers microns des profils, on peut remarquer qu'il semble que la charge n'apporte pas d'amélioration notable au comportement mécanique de la résine époxy. L'accumulation de la charge à la surface observée précédemment par ATR (profondeur d'analyse ≈ 3 µm), devrait conduire à une augmentation de la rigidité dans les premiers microns de l'échantillon. Par ailleurs, nous avons démontré que le réseau tridimensionnel formé par l'époxy disparaissait lors de la photooxydation du fait des nombreuses coupures de chaînes. La perte du réseau va alors induire une diminution des propriétés mécaniques du système, ce phénomène est prépondérant par rapport aux propriétés renforçantes de la charge.

Au-delà de ces 25 premiers micromètres, les profils de rigidité entre les différents systèmes deviennent complètement différents. On constate que l'apport de la charge en silice est faible sur les propriétés mécaniques du système alors que dans le cas du nanocomposite MMt, une importante évolution de la rigidité est détectée pour atteindre une valeur proche de la rigidité du nanocomposite vierge.

En conclusion, les courbes par AFM montrent un apport de la charge sur la tenue du système au cours du photovieillissement. L'influence des charges est essentiellement visible sur les propriétés mécaniques de nanocomposites vieillis ou non et l'on constate que le facteur de forme de la charge va influencer énormément les propriétés mécaniques du nanocomposites.

4.2.2.3.2 Evolution du paramètre d'interaction pointe- échantillon

Afin de mieux appréhender l'accumulation de la charge à la surface ainsi que de mieux comprendre leur rôle d'armature dans la matrice polymère, des expériences d'interaction entre la pointe et l'échantillon ont également été réalisées. Cette mesure se rapproche des mesures de force d'adhésion réalisées par AFM. Pour cela, la courbe correspondant au retrait de la pointe a été analysée et la partie correspondant à l'interaction de la pointe avec l'échantillon ou adhésion de la pointe sur la surface, c'est-à-dire la partie de déflection négative de la pointe avant le "*snap-out*" a été intégrée.

Sur la Figure 4-8, sont reportées les courbes de retrait correspondant à la résine époxy seule, au nanocomposite silice et au nanocomposite MMt pour des échantillons exposés 30 heures en enceinte d'irradiation. Sur la Figure 4-9 est représentée l'aire de contact entre la pointe et l'échantillon en fonction de la profondeur de dégradation et cela pour différents temps d'irradiation et différents types de formulation

Les courbes représentées sur la Figure 4-8, mettent en relief les différences d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon et il est extrêmement facile de distinguer que le nanocomposite MMt et le nanocomposite à base de silice présentent les interactions les plus faibles en comparaison avec la résine époxy seule, alors qu'avant irradiation les trois différents systèmes présentaient des interactions pointes échantillons très proches les unes des autres.

Ce phénomène peut en partie être expliqué par l'augmentation de la concentration des nanocharges à la surface de l'échantillon précédemment démontrée par analyse ATR mais également du au fait que les photoproduits collants vont probablement s'absorber à la surface de ces nanocharges rendant ainsi la surface moins polaire et diminuant le paramètre d'interaction.

Comme dans le cas des profils de rigidité, des profils AFM basés sur cette technique ont été réalisés. Sur la Figure 4-9 est représentée l'aire de contact entre la pointe et l'échantillon en fonction de la profondeur de dégradation et cela pour différents temps d'irradiation et différents types de formulation.

La première remarque qu'il est possible de faire sur les courbes représentées est que l'aire de contact entre la pointe et l'échantillon est différente suivant la nature de la formulation. L'aire est plus faible dans le cas des systèmes nanocomposites car non seulement la profondeur d'indentation est plus petite mais aussi parce que les photoproduits d'oxydation vont s'adsorber sur les nanocharges diminuant ainsi le paramètre d'interaction.

Le point le plus intéressant, concerne les profils d'interaction entre la pointe et l'échantillon pour les systèmes époxy vierges. Les résultats reportés sur la Figure 4-9 montrent que l'aire de contact augmente avec la durée d'irradiation mais surtout que le profil obtenu est très différent du profil de rigidité présenté sur la Figure 4-5.

4.3 CONCLUSION

Lors ce cette étude, nous avons analysé les conséquences du photovieillissement en présence d'oxygène d'une résine à matrice époxy chargée ou non.

Nous avons réalisé des mesures de rigidité par AFM combinées avec d'autres techniques telles la spectroscopie infrarouge et la microscopie infrarouge. Ces techniques complémentaires ont permis de montrer que la réaction de coupure de chaîne est prédominante dans le mécanisme de photodégradation du polymère. Nous avons également montré que la perte du réseau tridimensionnel provoque une diminution de la rigidité et une augmentation de l'adhésion du polymère irradié. L'apport le plus significatif de ce travail réside dans la mise au point et/ou l'utilisation de techniques permettant de visualiser les phénomènes de coupures de chaîne jusqu'alors pas ou difficilement décelables.

Ce travail nous a également permis d'étudier des systèmes nanocomposites. Cette étude a permis de montrer que les nanocharges ne modifiaient en rien le mécanisme de dégradation de la résine époxy. Après 30 heures d'irradiation, et dans les 25 premiers micromètres, la charge n'apporte aucun bénéfice mécanique par rapport à la matrice seule, par contre, elle permet de diminuer largement son aspect collant. Au-delà de 25 micromètres, l'apport de la charge est plus important dans le cas de la MMt de type lamellaire que dans le cas de la silice sphérique. Le facteur de forme de la MMt joue un rôle important. Il apporte de meilleures propriétés mécaniques à la matrice polymère et sa grande surface spécifique permet d'absorber les molécules oxydées polaires de faible masse molaire, rendant ainsi la surface moins adhésive et moins visqueuse.

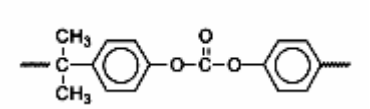
Comportement photochimique d'un polycarbonate substitué : le tétraméthyl-polycarbonate

5.1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

5.1.1 Généralités

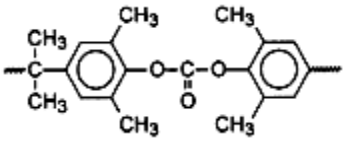
5.1.1.1 Historique

Les premières synthèses de différents polycarbonates ont été réalisées par Einhorn en 1898. Pourtant, ce n'est qu'en 1953 que la société BAYER commercialise le premier polycarbonate. Le polycarbonate de bisphénol A (PC) possède d'excellentes propriétés d'usage (transparence, haute rigidité, stabilité thermique…) ; cependant l'exposition à la lumière solaire de ce matériau provoque la perte de ses propriétés qui se traduit par un jaunissement du matériau limitant de ce fait son usage externe.



Formule chimique du polycarbonate de bisphénol A

Le double réarrangement de photo-Fries du motif carbonate en position *ortho* est considéré comme un des facteurs de photojaunissement responsable de la coloration du polycarbonate. Afin d'éviter toute formation des produits de photo-Fries, la structure chimique du polycarbonate a été modifiée : les 4 positions en *ortho* (par rapport au groupement carbonate) des groupements phényle sont substituées par des motifs méthyle. Ce nouveau polycarbonate synthétisé par la société BAYER est le *tétra-méthyle* polycarbonate de bisphénol-A, plus communément appelé TMPC.



Formule chimique du tétraméthyl-polycarbonate (TMPC)

5.1.1.2 Propriétés

Le TMPC n'étant pas un polymère commercial, il n'existe par conséquent aucune donnée référencée de ses propriété physiques. Les seules données connues sont celles obtenues après des analyses effectuées au sein du LPMM.

Le TMPC est un polymère transparent et amorphe. Il possède une rigidité importante et une Tg situé aux alentours de 220°C résultant de la faible mobilité moléculaire des chaînes constituées de noyaux aromatiques. La masse molaire moyenne en poids (Mw) du TMPC étudié a été évaluée à 40000 g/mol.

Le TMPC est très perméable aux gaz et tout particulièrement à l'oxygène de l'air : des tests de perméabilité à l'oxygène réalisés au centre national d'évaluation de la photoprotection, ont montré que sa perméabilité à l'oxygène est dix fois supérieure à celle d'un film de polyéthylène.

Le TMPC est soluble dans les solvants organiques, les solvants halogénés, par contre il résiste très bien aux hydrocarbures, aux alcools, aux acides organiques et minéraux ainsi qu'aux éléments oxydants.

5.1.1.3 Applications

Il n'existe à l'heure actuelle aucune application industrielle et commerciale du TMPC. Ce polymère devait à terme remplacer le polycarbonate de bisphénol A mais malheureusement, un des inconvénients majeur du TMPC est sa plus faible résistance au vieillissement climatique que le PC. Avoir substitué le noyau par quatre méthyle n'a en effet pas eu les effets désirés : le TMPC se dégrade et jaunit beaucoup plus vite que le PC [128].

128 Rivaton, A., Mailhot, B., Soulestin, J., Varghese, H., Gardette, J.-L., *European Polymer Journal*, 2002, 38, p 1349.

5.2 COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE DU TMPC

5.2.1 Mécanisme de dégradation

Le mécanisme de photodégradation du TMPC a été proposé par A. Rivaton *et al.* [128]. Le TMPC possède quatre substituants méthyle en *ortho* qui empêchent le réarrangement de photo-Fries. Mais, cette différence du TMPC par rapport au PC, entraîne une fragilité de sa chaîne vis à vis du photovieillissement. Les groupements méthyle en cette position sont beaucoup plus facilement oxydables ou sensibles que les hydrogènes du groupe isopropylidène.

5.2.1.1 Photovieillissement en absence d'oxygène

Le TMPC est un polymère aromatique susceptible d'absorber les photons de courte longueur d'onde de la lumière solaire jusqu'à 330 nm, absorption provoquant la coupure homolytique de la liaison CO-O. Cette coupure, aussi observée dans le cas du PC, conduit à la formation de différents motifs, identifiés sous le terme L_3 (schéma 1). La formation des produits L_3, structures de type éther et phénol, est responsable du photojaunissement du TMPC en conditions non oxydantes.

Réaction de photo-Fries qui est impossible dans le cas du TMPC

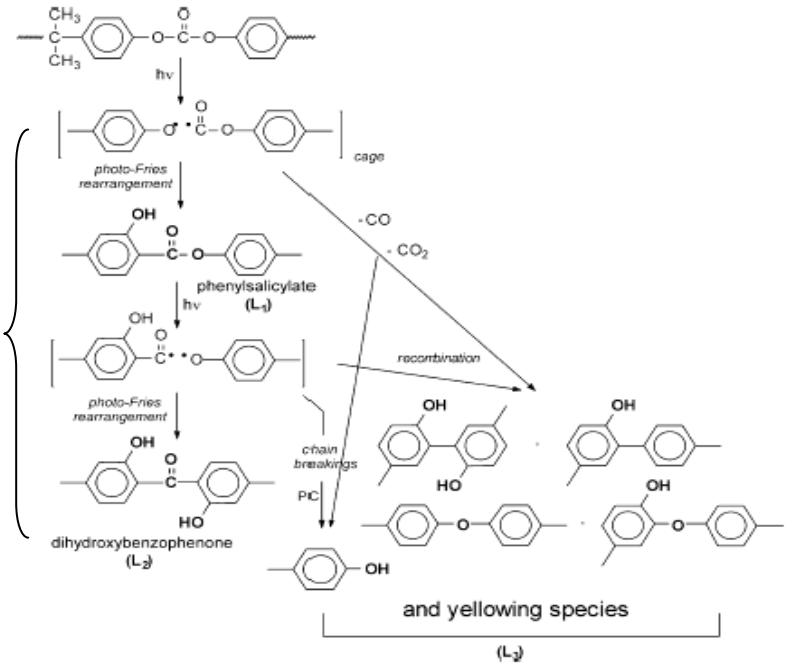


Schéma 1 : Formation des espèces responsables du jaunissement dans le cas du polycarbonate de bisphénol A en photolyse [129].

129 Rivaton, A., *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 49-1, p 163.

Il convient de noter que les macroradicaux issus de la coupure de la liaison carbonate peuvent arracher un atome d'hydrogène sur un des groupements méthyle du polymère pour former des groupes phénol de bout de chaînes. Dans le cas du TMPC, l'arrachement d'un atome d'hydrogène conduit alors à la formation de radicaux benzyle qui peuvent se recombiner (schéma 2). De telles recombinaisons conduisent à la réticulation du matériau mise en évidence par densimétrie et par analyse en chromatographie d'exclusion stérique.

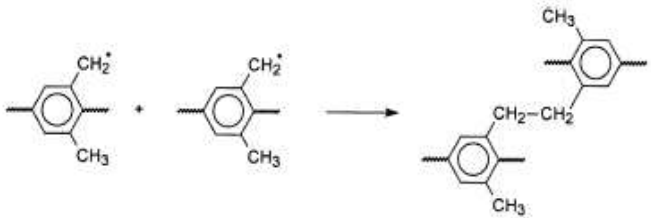
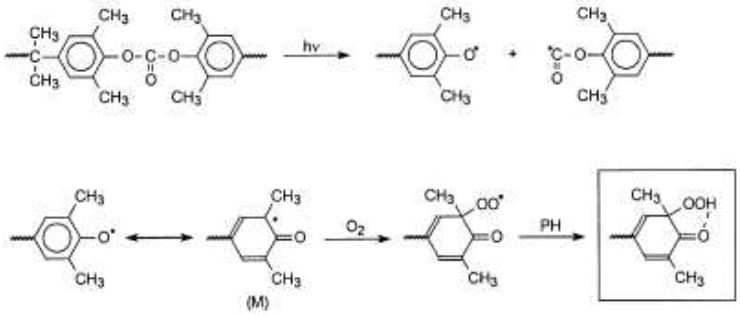


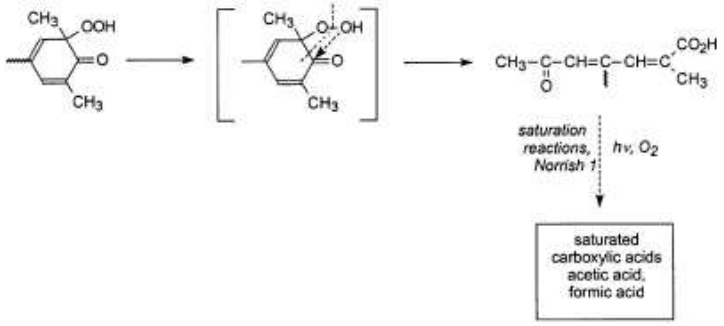
Schéma 2 : Recombinaison des radicaux benzyle entraînant la formation de liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires.

5.2.1.2 Photovieillissement oxydatif

Lorsque l'irradiation se produit à l'air ambiant, l'oxydation des radicaux formés par coupure directe de la liaison carbonate peut conduire à la formation d'un hydroperoxyde après arrachement d'un atome d'hydrogène :



La décomposition des hydroperoxydes ainsi formés provoque l'ouverture des cycles aromatiques conduisant à la formation d'acides carboxyliques aliphatiques :

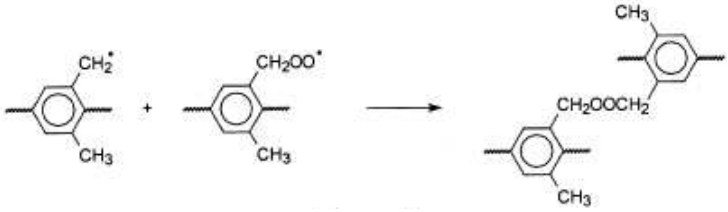


Les radicaux benzyliques formés par coupure de la liaison carbonate peuvent également s'oxyder.

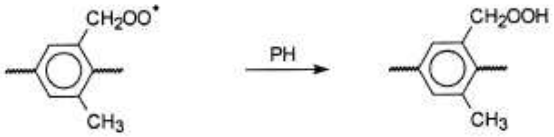


Le radical peroxyle obtenu peut se décomposer selon trois voies :

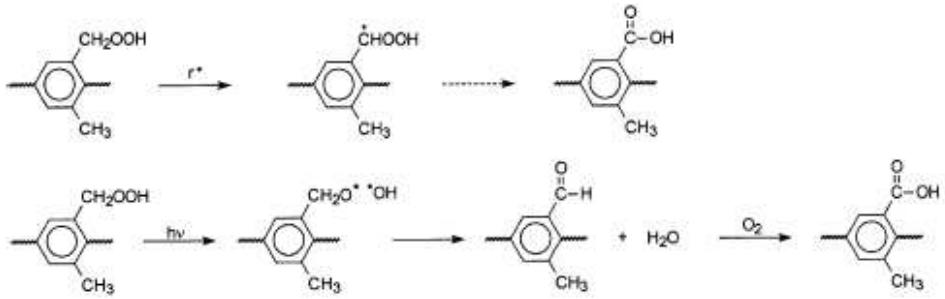
a) Soit il se recombine avec un radical benzyle, réaction qui participe à la réticulation du matériau :



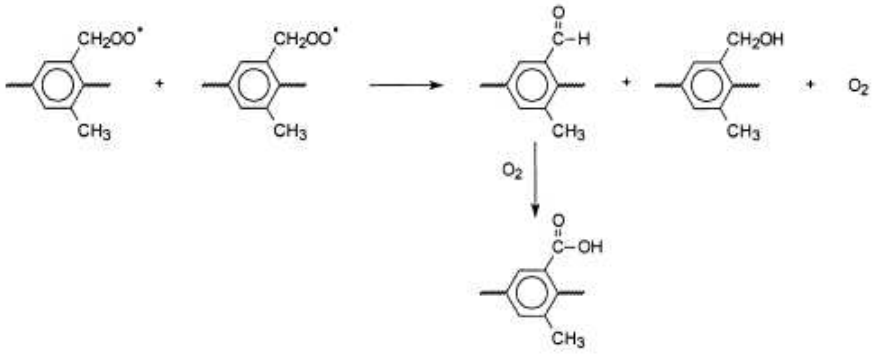
b) Soit il arrache un atome d'hydrogène, formant alors un hydroperoxyde primaire :



Les hydroperoxydes photoinstables se décomposent en groupes acide benzoïque et en benzaldéhyde :



c) Soit les hydroperoxydes se décomposent suivant un mécanisme de type Russel conduisant à la formation de groupes alcool et benzaldéhyde.



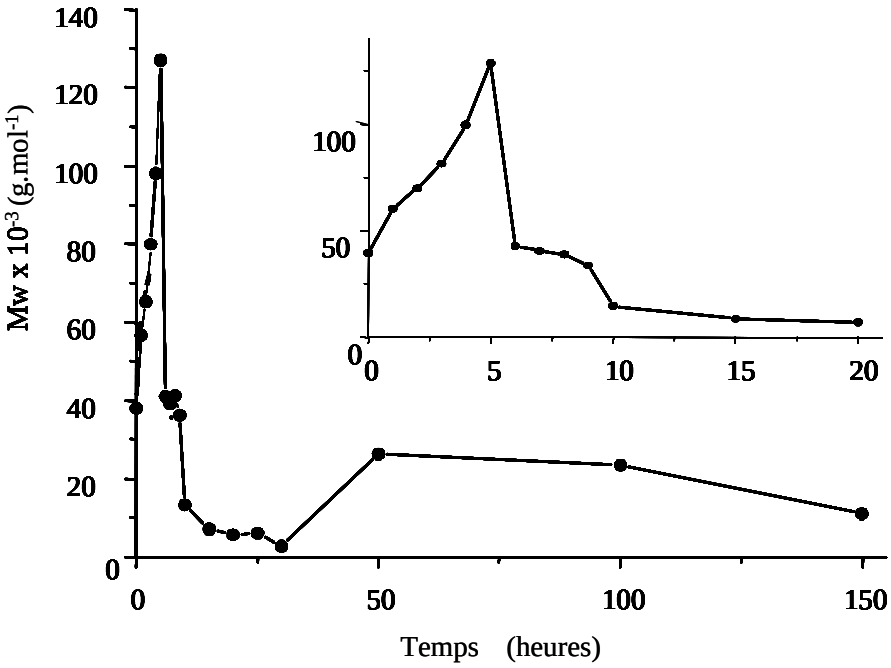


Figure 5- 1 : Evolution de *Mw* en fonction de la durée d'irradiation à l'air ambiant (SEPAP 12-24, 60°C)

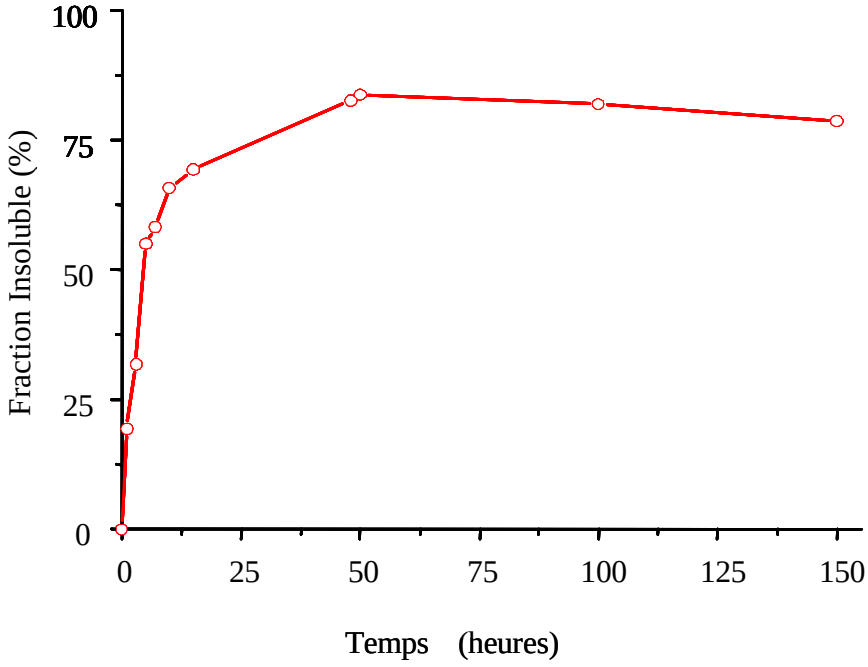
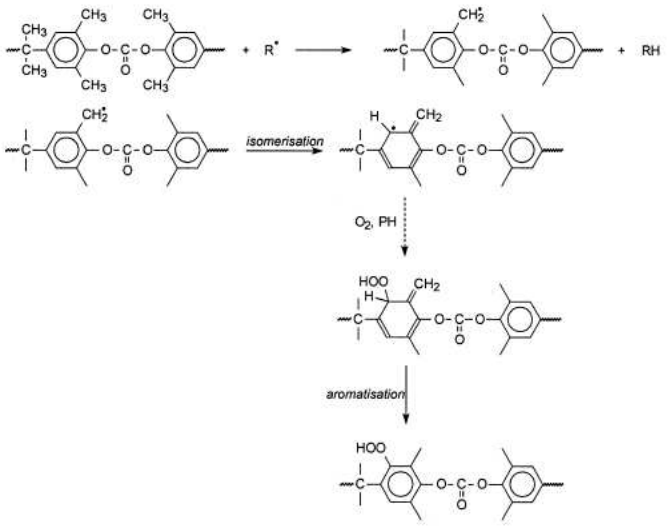
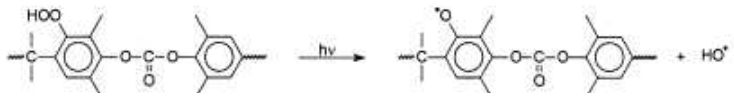


Figure 5- 2 : Evolution de la fraction de gel en fonction de la durée d'irradiation à l'air ambiant (SEPAP 12-24, 60°C)

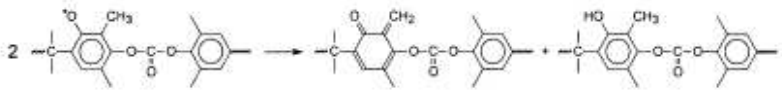
Le radical benzyle peut aussi subir une isomérisation avant de s'oxyder pour donner naissance à un hydroperoxyde aromatique.



Instable photochimiquement, l'hydroperoxyde se décompose et conduit à la formation d'un radical phénoxyle :



Après dismutation, des structures de type quinone-méthide et phénolique sont alors formées :



D'après les résultats obtenus par A. Rivaton *et al.* [128], il apparaît donc que deux mécanismes sont en compétition lors du photovieillissement oxydatif. La formation de nombreux photoproduits d'oxydation provoque des coupures des chaînes macromoléculaires et la recombinaison des radicaux, des réactions de réticulation. Ces phénomènes de réticulation ont également été observés par analyse de fraction de gel et par SEC.

Les Figures 5-1 et 5-2, montrent que la réticulation du TMPC intervient dans les cinq premières heures de la photooxydation en enceinte SEPAP 12-24. La réticulation a aussi été observée pour des films de TMPC irradiés en absence d'oxygène mais les durées d'irradiation sont alors beaucoup plus importantes qu'en présence d'oxygène.

Le TMPC réticule donc sous irradiation. L'objectif de mon travail a alors été d'utiliser les méthodes développées pour le PVK afin d'analyser de manière approfondie les phénomènes de réticulation et leurs conséquences sur les propriétés physiques du matériau.

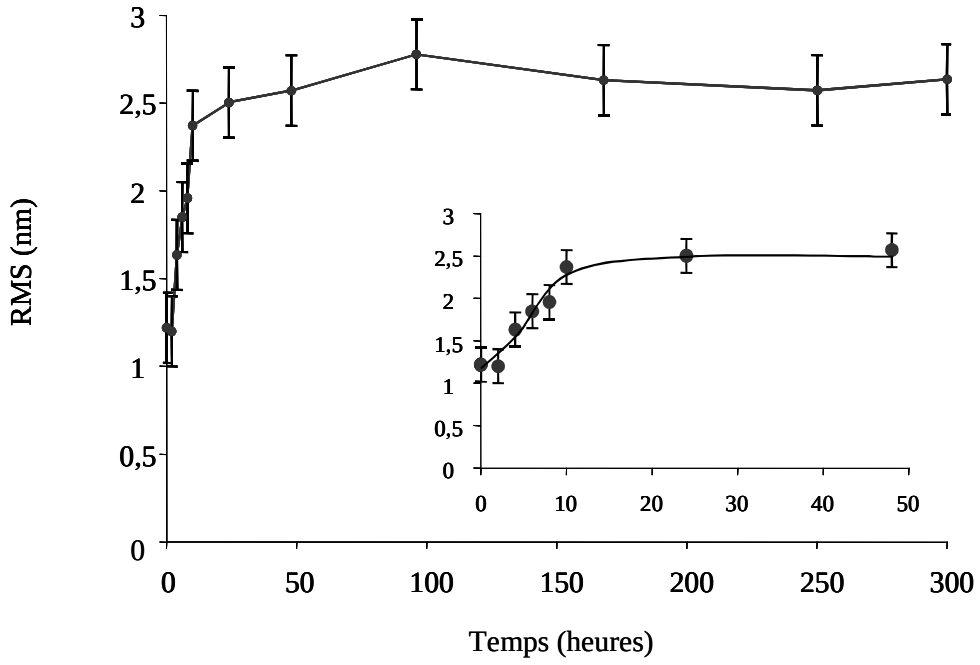


Figure 5- 3 : Evolution de la rugosité en fonction de la durée d'irradiation en absence d'oxygène (SEPAP 12-24, 60°C)

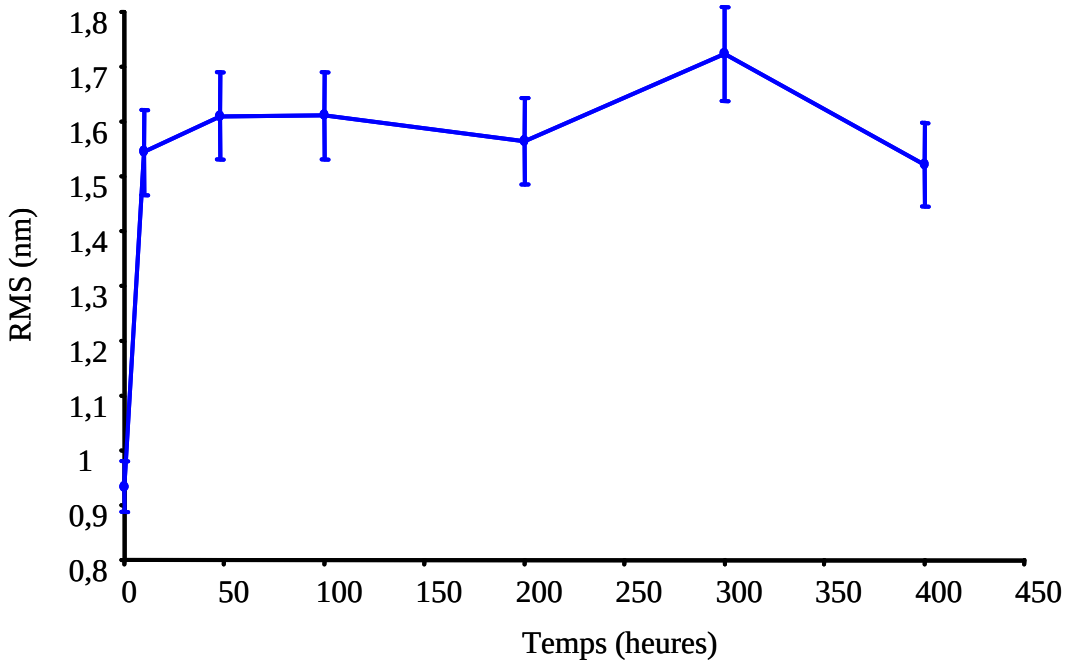


Figure 5- 4 : Evolution de la rugosité en fonction de la durée de chauffage sous vide à 60°C

5.3 ETUDE DE LA RETICULATION DU TMPC LORS D'UNE IRRADIATION EN ABSENCE D'OXYGENE.

5.3.1 Analyse de la surface d'un TMPC photolysé

La topographie de surface d'un TMPC a été analysée et les valeurs de rugosité obtenues à partir de ces images sont présentées sur la Figure 5-3 en fonction du temps de photolyse en enceinte SEPAP 12-24.

La courbe reportée sur cette figure montre que la valeur du RMS est multipliée par un facteur 2 durant les 10 premières heures d'irradiation. Après cette période, le RMS reste constant, sa valeur restant comprise entre 2,3 et 2,9 nm.

Lors de l'analyse du PVK, la variation de RMS avait été reliée à la réticulation du film lors d'une irradiation en absence d'oxygène. Mais cette variation était beaucoup plus faible que celle observée dans le cas du TMPC. Dans ce dernier cas, les résultats obtenus par fraction de gel montrent certes la présence d'une réaction de réticulation du polymère mais la question posée est de savoir si cette réaction est seule responsable d'une variation aussi importante de la rugosité du système durant les 10 premières heures d'irradiation.

Une étude complémentaire réalisée par XPS [130] a montré, que lors de la photolyse de TMPC, les premières heures du photovieillissement étaient caractérisées par une augmentation importante de la quantité d'oxygène en surface. Cette augmentation pourrait provenir d'un réarrangement des macromolécules à la surface de l'échantillon, réarrangement qui se produirait quand l'échantillon est placé sous vide.

Pour vérifier cette hypothèse, un échantillon de TMPC a été placé dans une enceinte sous vide à 60°C puis analysé par AFM. Sur la figure 5-4, sont représentées les variations de la rugosité en fonction du temps de chauffage sous vide à 60°C.

La courbe ainsi obtenue se révèle être similaire a celle obtenue lors de l'analyse de rugosité en fonction du temps d'irradiation. Ce serait donc la réorganisation des chaînes macromoléculaires lors de la mise sous vide (diminution de l'énergie de surface, bien qu'on

130 Conchon, P.-H., " Etude du photovieillissement de trois polycarbonates par XPS", Rapport de stage de DEA, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2003.

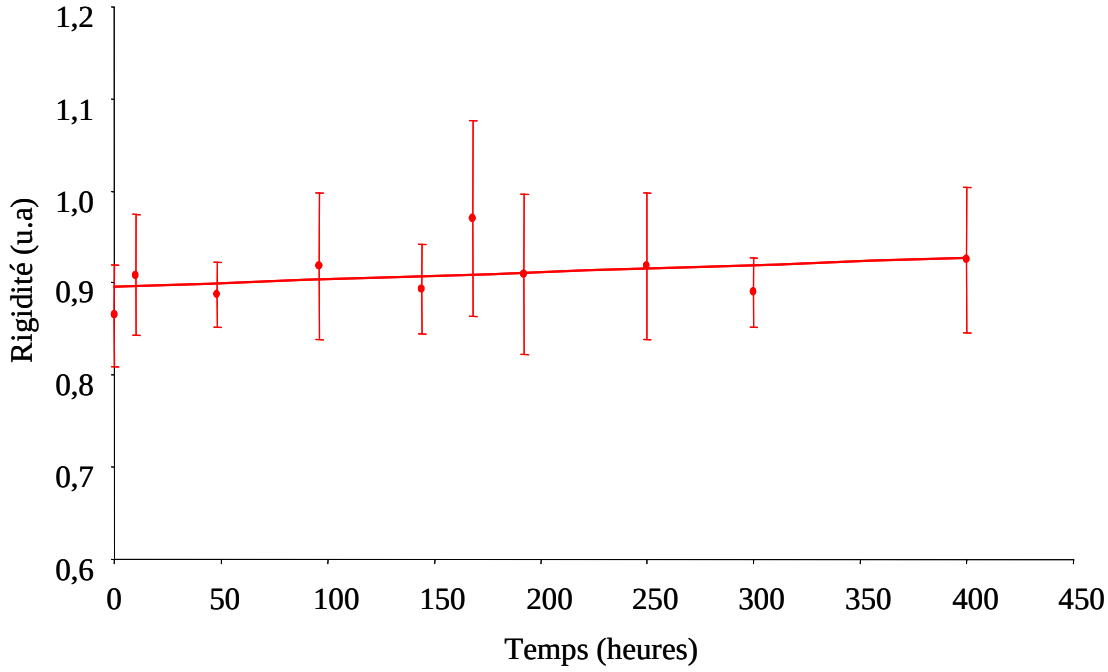


Figure 5- 5 : Evolution de la rugosité en fonction du temps de séjour en étuve sous vide à 60°C

soit loin de la Tg) qui provoquerait une augmentation de rugosité et non pas l'effet de l'interaction lumière/matière.

5.3.2 Analyse de la rigidité de surface

Les échantillons sont souvent conservés, lorsqu'ils ne sont pas utilisés, dans une enceinte sous vide à l'abri de la lumière et de l'oxygène. Ce traitement physique peut modifier les propriétés mécaniques de l'échantillon : on parle alors de vieillissement physique thermolythique [131, 132].

Afin de vérifier si les échantillons évoluent au cours du stockage, un film de TMPC a été placé en étuve sous vide à 60°C puis analysé par nanoindentations après différents temps de séjour. La Figure 5-5, représente l'évolution de la rigidité en fonction du temps de vieillissement physique.

La courbe reportée sur cette figure indique que la rigidité ne varie pratiquement pas avec le temps et reste proche de la valeur 0,9 ±0,1 u.a. Ce résultat expérimental signifie que si des variations de rigidité sont déterminées lors du photovieillissement, elles résulteront bien d'une modification de la structure chimique sous l'impact du photovieillissement et ne seront pas dues au vieillissement physique de l'échantillon.

L'évolution de la rigidité en fonction du temps de photolyse a été étudié en utilisant deux pointes d'AFM dont les caractéristiques principales sont les suivantes :

Pointe silicium	Pointe diamant
Fréquence de résonance : 275 kHz	Fréquence de résonance : 64,32 kHz
Constante de raideur : 48,8 N/m	Constante de raideur : 238,5 N/m
Nanoindentations de surface	Nanoindentations de surface
Maximum de rigidité détecté : 0,95 u.a. (ramp : 500 nm /déflection : 80 nm)	Maximum de rigidité détecté: 0,92 u.a. (ramp : 500 nm /déflection : 80 nm)
	Profil :
	Maximum de rigidité détecté: 0,95 u.a. (ramp : 200 nm /déflection : 80 nm)

131 Perera, D.Y., *Progress in Organic Coatings*, 2003, 47-1, p 61.

132 Pasricha, A., Dillard, D.A., Tuttle, M.E., *Composites Science and Technology*, 1997, 57(9-10), p 1271.

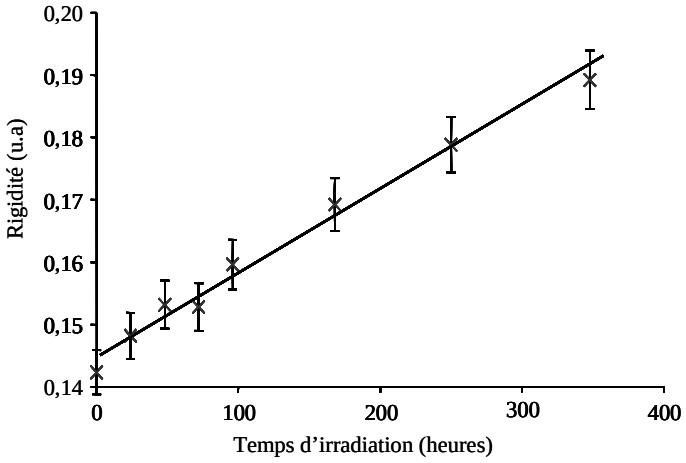


Figure 5- 6 : Evolution de la rigidité en fonction du temps de photolyse en utilisant une pointe diamant (SEPAP 12-24, 60°C)

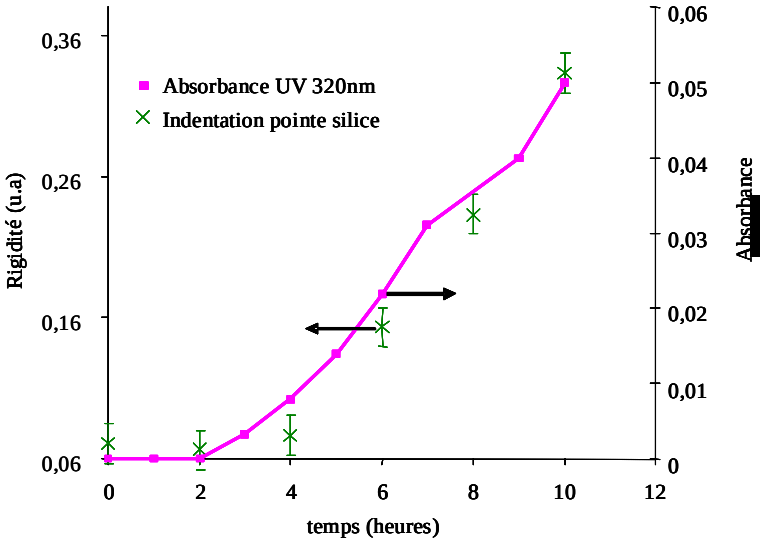


Figure 5- 7 : Evolution de la rigidité à l'aide d'une pointe silice et de l'absorbance UV en fonction du temps de photolyse (SEPAP 12-24, 60°C)

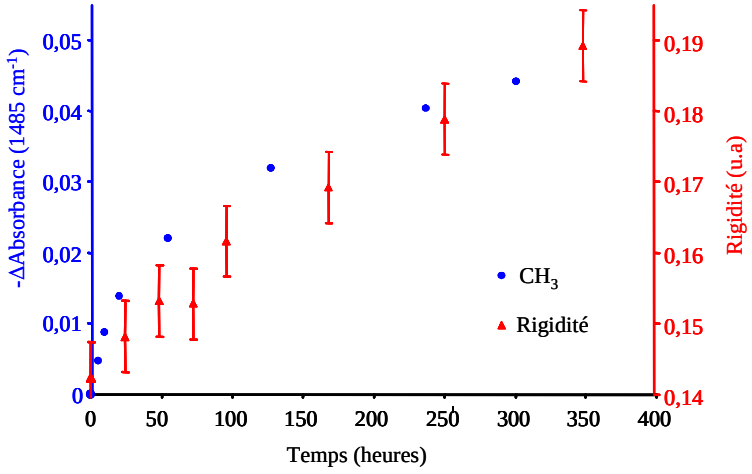


Figure 5- 8 : Evolution de la rigidité (pointe diamant) et de l'absorbance à 1485 cm^{-1} en fonction du temps de photolyse (SEPAP 12-24, 60°C)

Pour observer la variation de la rigidité durant les premières heures d'irradiation, la pointe en silicium avec une constante de raideur faible a été utilisée tandis que pour des durées d'irradiation plus importante, le choix s'est porté sur la pointe diamant avec une grande constante de raideur. Les résultats reportés sur les Figures 5-6 et 5-7 mettent en évidence une augmentation quasi-linéaire de la rigidité avec le temps de photovieillissement, exception faite des 2 premières heures d'irradiation ou la valeur de la rigidité demeure constante.

Sur la Figure 5-7, est aussi reportée l'évolution de l'absorbance UV à 320 nm durant les 12 premières heures de photolyse. Pour ces deux évolutions, on observe une même période d'induction de deux heures.

Sur la Figure 5-8 sont reportées l'évolution de la rigidité du film de TMPC et la consommation des groupes méthyle représenté par la diminution de l'absorbance de la liaison CH_3 à 1485 cm^{-1} en fonction du temps de photolyse. Cette figure montre une bonne corrélation entre l'évolution de la rigidité et la consommation du CH_3. D'après le mécanisme de photodégradation du TMPC [128], la réaction de réticulation s'effectue à partir des substituants méthyle du cycle benzénique.

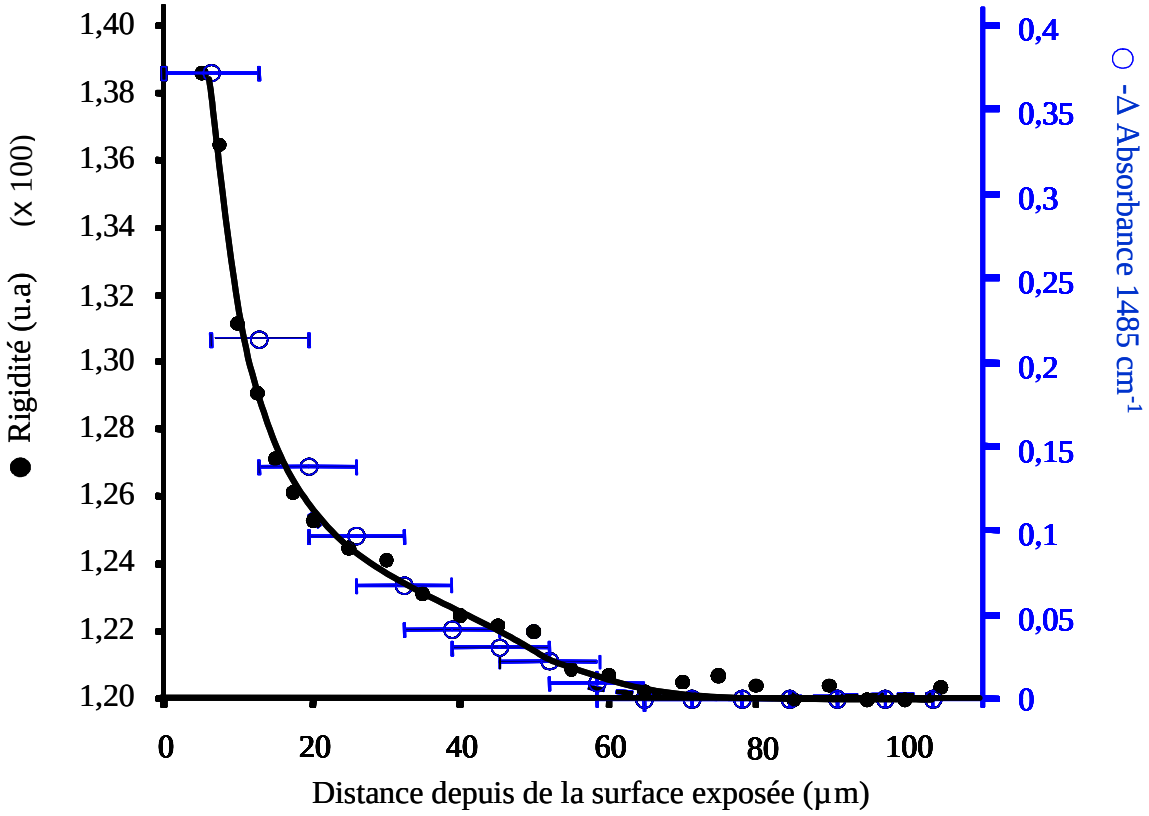


Figure 5- 9 : Profil de dégradation d'un film de TMPC mesuré par AFM (•) et par micro-IRTF (o) après 200 h d'irradiation sous vide (SEPAP 12-24, 60°C)

5.3.3 Etude du profil de dégradation

Le profil de dégradation du polymère a également été étudié. Le profil de rigidité a été obtenu par nanoindentations et le profil infrarouge a été obtenu par microscopie IRTF en suivant la diminution d'absorbance de la bande des groupes CH_3 à 1485 cm^{-1}.

La Figure 5-9 montre que la rigidité d'un film irradié 200 heures en absence d'oxygène augmente de façon exponentielle du cœur non dégradé vers la surface exposée et que la variation de rigidité concerne les 65 premiers micromètres. La variation de la bande des groupes méthyle de ce même échantillon reportée aussi sur la Figure 5-9 indique que la consommation de ces unités augmente, de la surface exposée vers le cœur non dégradé, suivant le même profil que celui de la rigidité. Ces résultats sont en accord avec les conclusions du paragraphe précédent à savoir qu'il existe une relation entre modification de la structure chimique et variation de la rigidité due à la réaction de réticulation, et cela quelle que soit l'échelle de mesure. Les profils obtenus après irradiation sous vide résultent dy réarrangement des chaînes macromoléculaires et de la réaction de réticulation, réactions contrôlées par la pénétration de la lumière dans le polymère suivant la loi de Beer-Lambert.

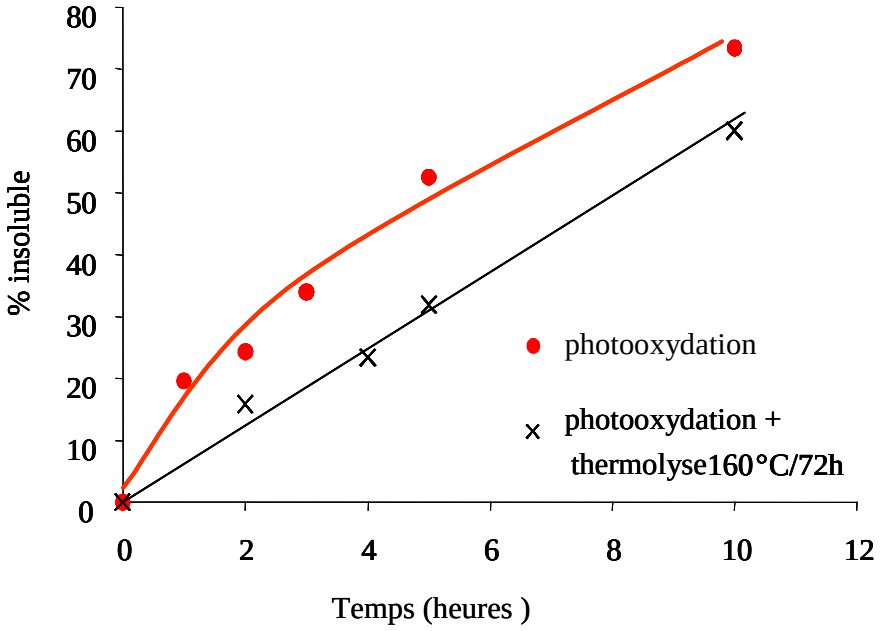


Figure 5- 10 : Mesure de la fraction insoluble du PVK en fonction du temps de photovieillissement (SEPAP 12-24, 60°C) avant et après traitement sous vide à 160°C pendant 72 heures

5.4 ETUDE DE LA RETICULATION DU TMPC LORS D'UNE IRRADIATION EN PRESENCE D'OXYGENE

5.4.1 Influence de l'oxygène sur la réaction de réticulation

La réticulation du TMPC a été précédemment évaluée par des mesures densimétriques de fraction de gel [128]. Une importante augmentation de la partie insoluble ainsi qu'une hausse importante de la Mw ont été observées durant les 5 premières heures de la photooxydation.

La création de nouvelles liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires, peut se faire avec ou sans intervention d'oxygène (pont éther ou peroxydique). Il a été montré dans le cas du TMPC, comme dans celui du PVK, que cette réaction était plus importante en condition photooxydative que photolytique. Nous avons donc voulu savoir si les nouvelles liaisons covalentes formées étaient de type C-C ou bien C-O-C et/ou CO-OC.

Pour cela, des échantillons de polymère photooxydés durant différentes durées ont été chauffés à 160°C sous vide durant 72 heures puis la fraction insoluble a été déterminée par gravimétrie. Les ponts peroxydique et éther sont connus pour être décomposés après un tel traitement thermique [133,134]. Les résultas de fraction insoluble ainsi obtenus ont été comparés à ceux déterminés sur des échantillons irradiés mais sans traitement thermique ultérieur.

Les résultats reportés sur la Figure 5-10 montrent que pour des films irradiés jusqu'à 10 heures, le traitement thermique provoque une diminution de la fraction insoluble de l'ordre de 10-20%. Ce résultat permet de conclure que les ponts éther et peroxyde participent pour moins de 20% dans les liaisons covalentes formées.

Après photooxydation puis thermolyse, la fraction insoluble reste cependant supérieure à celle mesurée après irradiation sous vide. Cela montre que les radicaux mis en jeu par les réactions de propagation de l'oxydation en chaîne, tout comme les radicaux issus de l'homolyse directe, sont susceptibles d'arracher un radical hydrogène aux substituants CH_3 ; les radicaux benzyle formés peuvent alors évoluer vers une réaction de réticulation avec ou sans participation d'oxygène.

133 Hiatt, R., Mill, T., Irwin, K.C., Castelman, J.K., *The Journal of Organic Chemistry*, 1968, 33-4, p 1436.

134 Commereuc, S., Vaillant, D., Philippart, J.L., Lacoste, J., Lemaire, J., Carlsson, D.J., *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 57, p 175.

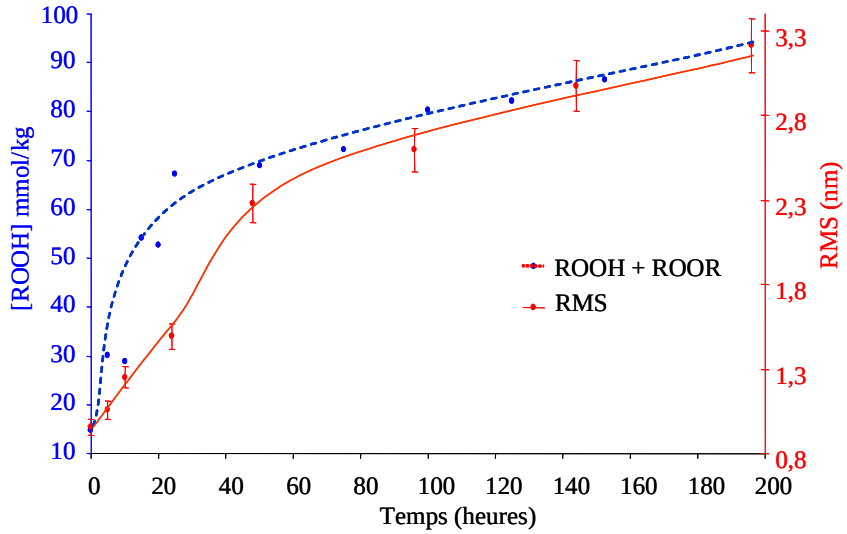


Figure 5- 11 : Evolution de la rugosité de surface et du taux d'espèces peroxydiques (hydroperoxydes + peroxydes) en fonction du temps de photooxydation (SEPAP 12-14, 60°C)

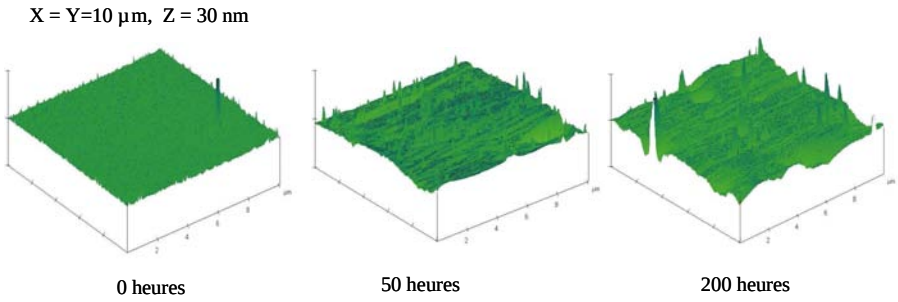


Figure 5- 12 : Images de la surface d'un TMPC photooxydé 0, 50 et 200 heures en enceinte SEPAP 12-24 à 60°C

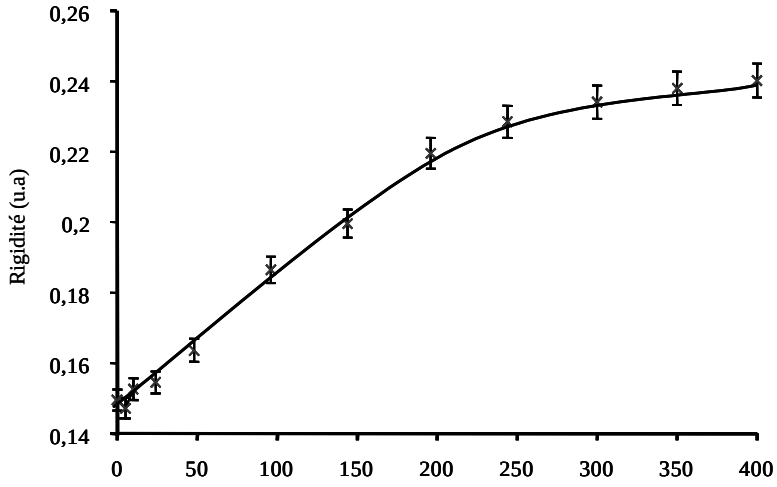


Figure 5- 13 : Evolution de la rigidité en fonction du temps de photooxydation (SEPAP 12-24, 60°C) en utilisant une pointe diamant

5.4.2 Evolution de la rugosité à la surface du TMPC photooxydé.

L'évolution de la rugosité d'un échantillon de TMPC soumis à un photovieillissement oxydatif est reportée sur la Figure 5-11.

La rugosité de l'échantillon augmente et un changement de courbure suivi d'un ralentissement est observé au-delà de 50 heures d'irradiation.

Sur la Figure 5-12 ci-contre, sont représentées des images de la surface du TMPC photooxydé. On constate que la modification de la surface est très importante entre 0 et 50 heures d'irradiation (changement important de la topographie de surface et apparition de nombreuses imperfections). Au-delà de 50 heures d'irradiation, l'évolution de la topographie de la surface se poursuit mais de façon plus lente.

La variation de rugosité observée lors d'un photovieillissement oxydatif peut être la résultante de différentes causes : accumulation des produits d'oxydation et notamment les hydroperoxydes [135] (cf. Figure 5-11) et réticulation de la matrice (cf. Figure 5-2).

5.4.3 Analyse par nanoindentation de la surface du TMPC photooxydé.

Les mesures de rigidité ont été obtenues par nanoindentations à la surface du polymère. La Figure 5-13 montre que la rigidité augmente avec le temps d'irradiation et plus particulièrement durant les 200 premières heures de photooxydation. Après cette période, la rigidité augmente mais de façon moindre avec le temps d'irradiation.

En examinant plus en détail les premières heures du photovieillissement, il est possible d'observer une diminution de la rigidité pendant les 5 premières heures d'irradiation.

Ce phénomène est très difficile à observer à l'aide de la pointe diamant du fait de sa constante de raideur trop importante vis-à-vis de la faible variation de rigidité mise en jeu. Pour affiner cette mesure, nous avons alors choisi de travailler avec une pointe de *tapping* silicium ayant une constante de raideur plus faible.

135 Mailhot, B., Morlat, S., Gardette, J.-L., *Polymer*, 2000, 41-6, p 1981.

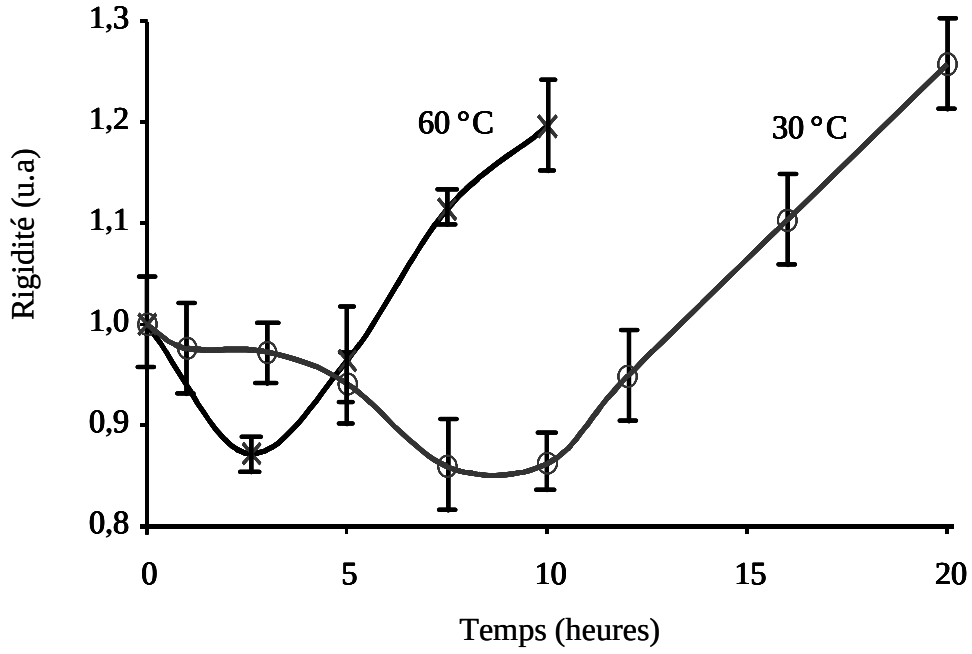


Figure 5- 14 : Evolution de la rigidité, en utilisant une pointe silice, en fonction du temps de photooxydation (×) en SEPAP 12-24, 60 °C et (○) en SEPAP 14-24, 30°C.

(Afin de comparer de façon qualitative les évolutions de rigidité des différents systèmes, nous avons ramené la valeur de rigidité initiale de tous les systèmes à 1 u.a.)

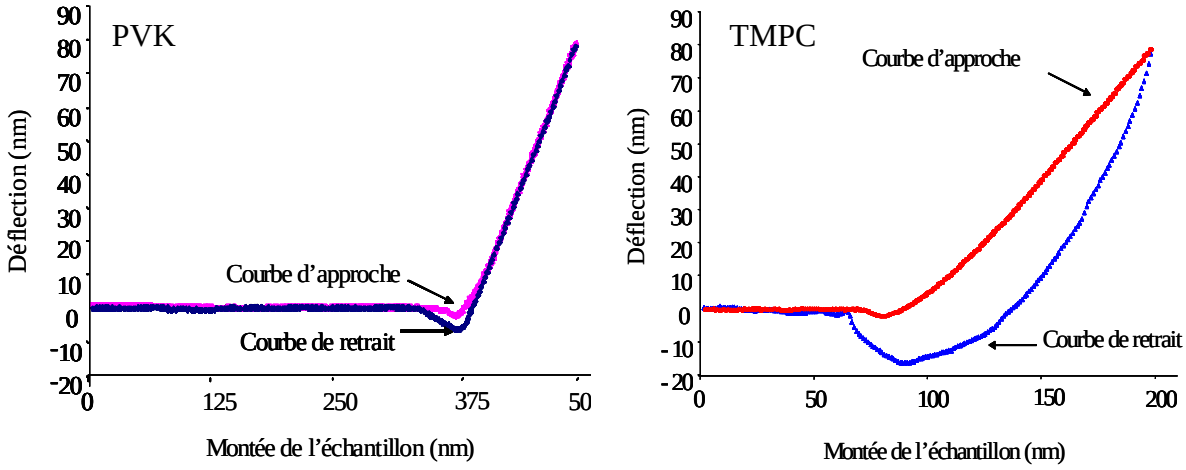


Figure 5- 15 : Comparaison entre les courbes de nanoindentations obtenues dans le cas du PVK et dans le cas du TMPC, à 0 heure, en utilisant une pointe en silicium

Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 5-14. Après seulement trois heures d'exposition un minimum, de rigidité est atteint. Dans l'enceinte SEPAP 12-24, pour l'équilibre thermique, il n'est guère possible de faire des irradiations avec un pas inférieur à une heure. Afin de diminuer la vitesse de photooxydation et d'augmenter le nombre de mesures, nous avons utilisé une autre enceinte d'irradiation (SEPAP 14-24, 30°C) : la rigidité évolue plus lentement et le minimum est atteint après 8 heures d'irradiation.

Un exemple de courbes d'indentation en fonction de la nature de l'échantillon étudié, d'une part le TMPC et d'autre part le PVK, est présenté sur la Figure 5-15.

Sur ces courbes, il faut noter que la pente dans la zone où la pointe est en contact avec la surface est beaucoup plus faible dans le cas du TMPC, que dans le cas du PVK. D'autre part, la forme globale de la courbe d'aller-retour dans le cas du TMPC que l'on peut considérer comme un polymère « mou » est très différente avec un phénomène d'hystérésis entre l'aller et le retour et une zone avant le *snap-out* plus grande et arrondie qui caractérise non seulement un polymère hautement déformable mais également une forte interaction pointe-échantillon.

A cela, il faut ajouter que pour une même procédure d'indentation, la profondeur du trou sera plus importante dans le cas du TMPC que dans le cas du PVK [136,137,138]. Cette adhésion très notable ainsi que la haute déformabilité du polymère modifie la courbe de retour de la pointe, la partie linéaire utilisée lors du calcul de la rigidité s'en trouve affectée et les résultats sont alors difficilement interprétables.

L'influence de l'adhésion est non négligeable au cours de 5 premières heures d'irradiation. Il a d'ailleurs été montré, lors d'une étude par XPS réalisée au sein du laboratoire [130], que cette période correspondait également à une accumulation importante de produits oxydés à la surface de l'échantillon. Des photoproduits oxydés de bas poids moléculaire pourraient également migrer à la surface de l'échantillon, comme cela a été précédemment démontré dans le cas d'autres polymères [139]. L'ensemble de ces produits d'oxydation de nature très polaire joue un rôle important lors du retour de la pointe et sur les phénomènes d'adhérence entre pointe et échantillon.

136 Tomasetti, E., Legras, R., Nysten, B., *Nanotechnology*, 1998, 9, p 305.

137 Nysten, B., Meerman, C., Tomasetti, E., *in Microstructure and Microtribology of Polymer Surface*s

138 Tsukruk, V.,Wahl, K. J. (Eds.), *ACS Symposium Series 741*, 2000, p 304.

139 Posada, F., Philippart, J.-L, Kappler, P., Gardette, J.-L., *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 50-2, p 141.

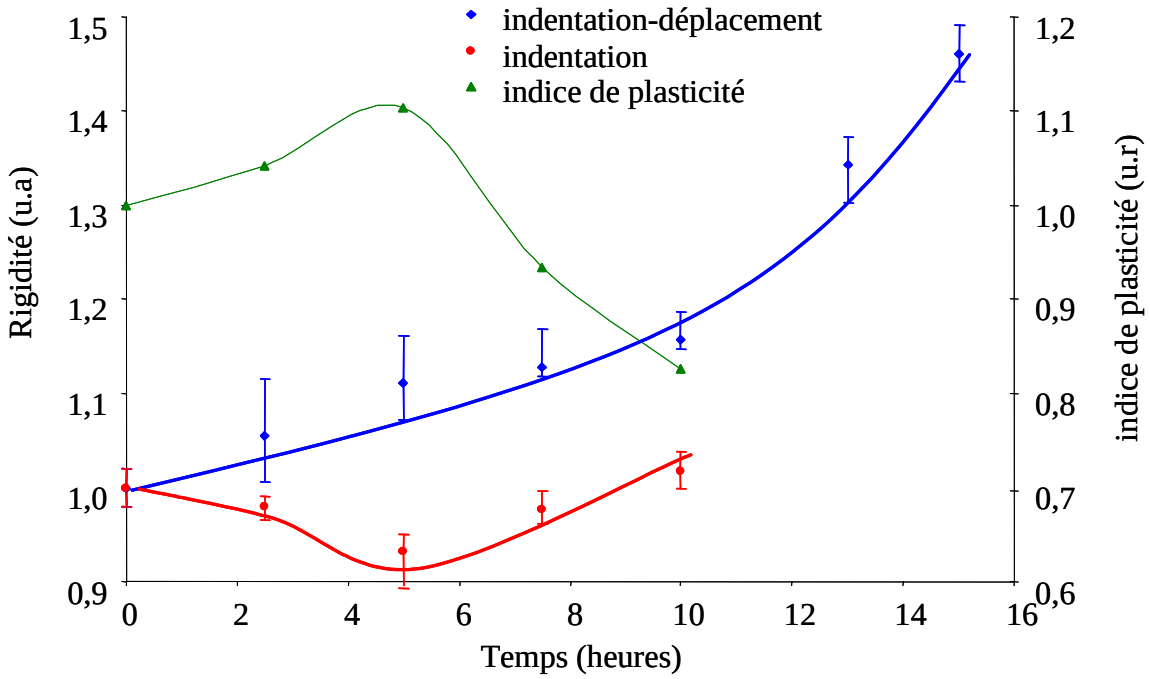


Figure 5- 16 : Evolution de la rigidité et de l'indice de plasticité en fonction du temps de photooxydation (SEPAP 12-24, 60°C)

(Afin de comparer de façon qualitative les évolutions de rigidité et de plasticité en fonction du temps et des différentes techniques, nous avons ramené toutes les valeurs initiales à 1 u.a.)

Pour ne tenir compte que de la partie élastique de l'indentation et déterminer une variation de rigidité, la technique de nanoindentation/déplacement [140,141] (confère Dispositifs expérimentaux) a été utilisée. Les résultats obtenus par cette technique sont reproduits sur la Figure 5-16. On constate que la valeur de la rigidité mesurée par nanoindentation/déplacement augmente progressivement avec le temps de photovieillissement, sans aucune trace de diminution.

L'ensemble de ces résultats met en évidence les limites d'utilisation de l'AFM et les artefacts qui peuvent se révéler lors des indentations. La diminution de rigidité observée n'est pas réelle mais résulte de la combinaison de deux phénomènes : élasticité et adhésion. Dans le cas du TMPC, l'approximation qui consiste à considérer la courbe de retour comme étant purement représentative de l'élasticité du matériau est erronée.

140 Basire, C., Fretigny, C., *The European Physical Journal - Applied Physics*, 1999, 6, p 323.

141 Du, B., VanLandingham, M. R., Zhang, Q. & He, T., *Journal of Materials Research*, 2001, 16, p1487.

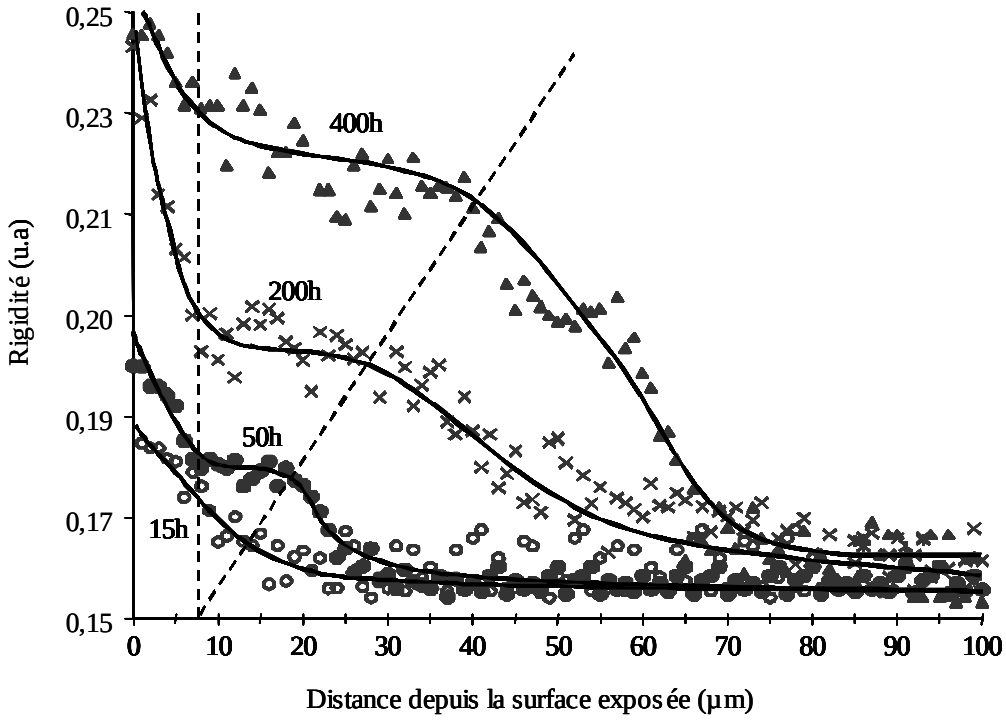


Figure 5- 17 : Profils de photooxydation de films de TMPC mesuré par AFM :
15 h (○), 50 h (●), 200 h (×) et 400 h (▲) d'irradiation en enceinte SEPAP 12-24 à 60°C

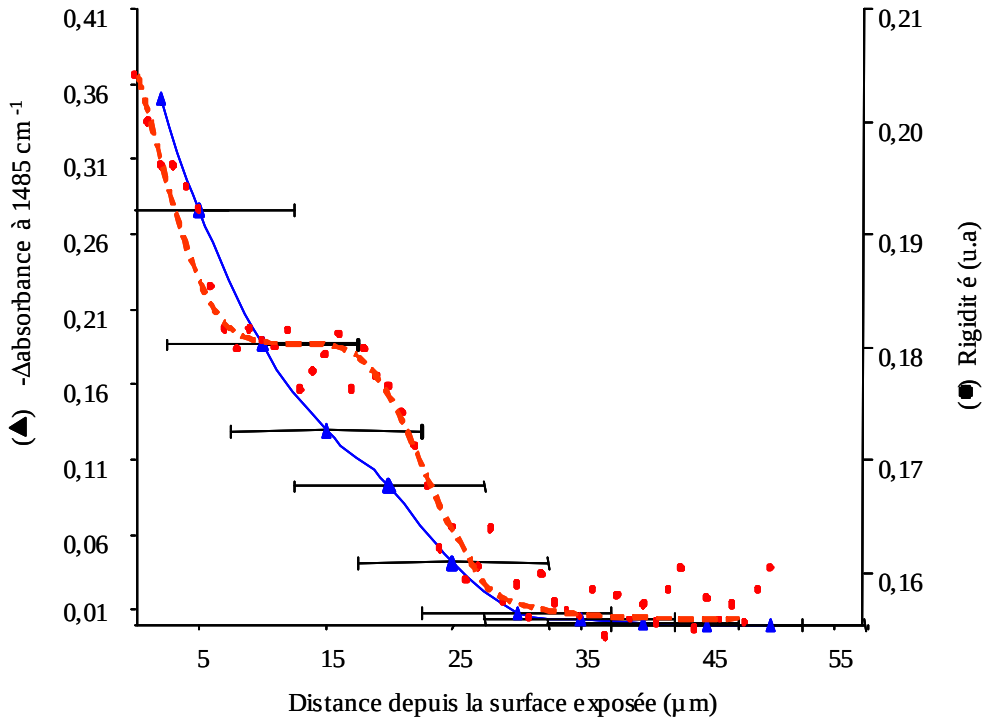


Figure 5- 18 : Profils de photooxydation d'un film de TMPC irradié 50 h mesuré par AFM et par microscopie infra rouge à 1485 cm^{-1}

5.4.4 Analyse du profil de dégradation du TMPC photooxydé

Afin de localiser la réaction de réticulation dans l'épaisseur du film de TMPC photooxydé, des expériences de profilométrie AFM ont été réalisées. Les profils ont été obtenus en utilisant des films épais de polymère (250 µm). Les courbes de variation de la rigidité pour différents temps de photooxydation (15, 50, 200 et 400 heures) en fonction de la distance depuis la surface exposée sont représentées sur la Figure 5-17.

Les courbes montrent que les valeurs de rigidité obtenues ainsi que la profondeur de dégradation augmentent avec le temps de photooxydation. Ces courbes ont cependant une forme inhabituelle qui n'avait jamais été observée précédemment dans le cas d'autres polymères. Il convient de noter que, même le profil Infrarouge, qui avait été réalisé dans le cas de l'étude antérieure du TMPC [128], présentait une forme exponentielle classique.

Une étude attentive des profils permet de distinguer trois régions différentes :

- Entre 0 et 7 µm. Une diminution régulière de la rigidité est observée en fonction de la distance depuis la surface exposée. La pente de la courbe dans cette zone dépend de la durée d'irradiation.
- Entre 7 et 20 à 40 µm. Une valeur quasiment stable de la rigidité est mesurée, valeur qui est fonction de la durée d'exposition. Les valeurs les plus importantes sont obtenues pour les temps d'irradiation les plus longs. Il convient également de noter que la longueur du plateau augmente avec la durée d'exposition. Cependant, aucun plateau n'est observé pour l'échantillon irradié 15 heures.
- La troisième région correspond à une diminution progressive de la rigidité jusqu'au cœur non dégradé. Notons que la rigidité d'un échantillon non irradié a également été mesurée et évaluée à 0,155 ± 0,002 u.a..

Le profil infrarouge a été effectué de nouveau en utilisant un pas d'analyse plus faible que dans la précédente étude. Nous avons ensuite étudié attentivement les différentes zones du spectre. Sur la Figure 5-18 est reporté le profil de photooxydation d'un film de TMPC irradié 50 heures. Ce profil a été enregistré en mesurant l'intensité de la bande du groupement méthyle (à 1485 cm^{-1}), site de la réaction de réticulation.

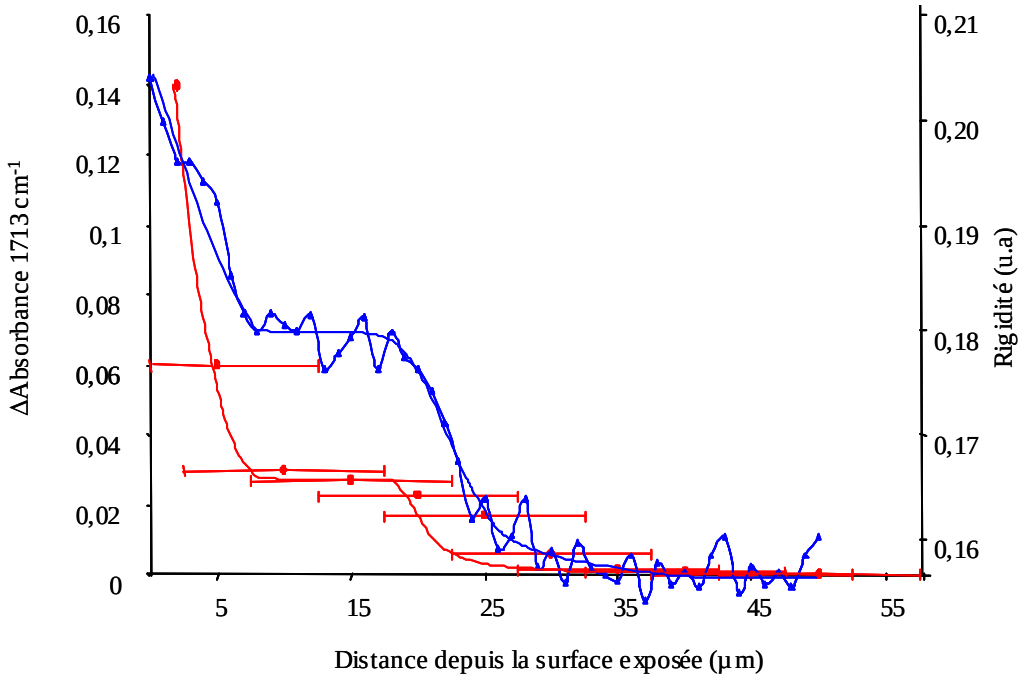


Figure 5- 19 : Profils de photooxydation d'un film de TMPC irradié 50 h mesuré par AFM et par microscopie infra rouge à 1713 cm^{-1}

Le profil montre une diminution quasi-linéaire de la concentration des groupes CH_3 du cœur non dégradé vers la surface exposée. Il faut également noter que la profondeur de dégradation de ce profil est identique à celle du profil de rigidité aussi reporté sur cette figure. Si les deux profils coïncidents entre 0 et 7 µm et au-delà de 20 µm, par contre aucune trace de plateau n'est mise en évidence par infrarouge entre 7 et 20 µm.

Un autre profil de photooxydation pour le même échantillon a été obtenu en mesurant l'augmentation d'absorbance dans la région des carbonyles à 1713 cm^{-1}. La figure 5-19 montre que le profil d'accumulation des produits carbonylés présente de nombreuses similitudes avec celui obtenu par AFM. La diminution de la concentration des photoproduits de la surface vers le cœur non dégradé comporte différentes zones : tout d'abord, une diminution rapide de la concentration en photoproduits sur les 7-8 premiers micromètres, suivie par une période de quasi stabilité entre 10 et 20-25 µm. Au-delà de ces 25 premiers micromètres, une diminution progressive est observée jusqu'au cœur non dégradé.

La discontinuité observée par AFM existe donc bien aussi en infrarouge. De manière inattendue, le profil de rigidité coïncide mieux avec celui traduisant la formation des produits d'oxydation qu'avec celui qui correspond à la réactivité des CH_3 identifiés comme étant à l'origine de la réticulation.

5.4.5 Interprétation du profil de dégradation

Si on compare dans un premier temps les résultats obtenus par profilométrie AFM après 200 heures d'irradiation en absence et en présence d'oxygène, la profondeur de dégradation est sensiblement identique et concerne les 65 premiers micromètres. Dans le cas du PVK, la profondeur de dégradation était aussi analogue (25 µm) que le photovieillissement soit effectué en présence ou en absence d'oxygène et nous avons relié ceci au fait que la pénétration de la lumière dans le polymère contrôlait la profondeur dégradation. Par analogie, la même conclusion peut être déduite dans le cas du TMPC.

Néanmoins, nous remarquons l'existence de discontinuités dans les profils de rigidité de films photooxydés, discontinuités qui n'existent pas lorsque l'irradiation est effectuée en absence d'oxygène. La présence de discontinuités pourrait donc être reliée à la diffusion de l'oxygène dans la matrice polymère photooxydée. Cette interprétation a déjà été mise en avant

dans le cas de polymères réticulés [142, 143, 144].

D'après le mécanisme de dégradation du TMPC, les groupements méthyle portés par le cycle benzénique peuvent entraîner la réticulation de la matrice polymère qui va se traduire par une augmentation de la rigidité du système. Mais l'arrachement d'un hydrogène sur ces groupes peut aussi, si l'irradiation a lieu en présence d'oxygène, conduire à des réactions de coupures de chaînes et à la formation de produits carbonylés. Cette réaction de coupure de la chaîne se traduit, comme nous l'avons montré précédemment dans le cas des résines époxy, par une diminution de la rigidité.

Dans le cas des deux polymères étudiés précédemment (PVK et résine époxy), la compétition entre les mécanismes de coupure et de réticulation était largement dominée par l'un ou l'autre des deux mécanismes. Dans le cas du TMPC, la voie dominante est la réticulation, comme l'indiquent par exemple les analyses de fraction de gel, de SEC et de rigidité mesurée à la surface. La discontinuité des profils de rigidité amène à penser que la proportion coupure/réticulation varie de la surface vers le cœur de l'échantillon.

Il convient de rappeler que les discontinuités dans les profils de rigidité n'apparaissent qu'au-delà de 50 heures d'irradiation. Il faut alors remarquer que lors de l'étude par SEC et par fraction de gel d'un film de TMPC photooxydé, il a été reporté (cf. Figure 5-1) que le polymère, au-delà de 50 heures d'irradiation, semblait redevenir soluble dans le solvant de départ, suggérant alors la présence importante de coupures de chaînes au sein de la matrice polymère.

La rigidité mesurée à la surface augmente progressivement et régulièrement avec la durée d'irradiation. Parallèlement, l'échantillon jauni. Ces deux phénomènes modifient les données initiales et vont entraîner d'une part une diminution de la perméabilité à l'oxygène [145] et d'autre part une évolution du profil d'absorption de la lumière en fonction du temps d'irradiation. Ainsi, avec l'augmentation de la durée d'exposition, la forme du profil et la profondeur de dégradation vont être modifiées.

142 Mareanukroh. M.; Hamed. G.R.; Eby R.K., *Rubber Chemistry and Technology*, 1996, vol 69, p 801.

143 Dole, P., Chauchard, J., *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 47, p 441.

144 Dole, P., Chauchard, J., *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 47, p 449.

145 Gillen & Clough, *Radiation Effects on Polymers*, ACS Symposium No. 475, 1991, p 457.

5.5 CONCLUSION

Lors ce cette étude, nous avons analysé les conséquences du photovieillissement du TMPC en présence ou en absence d'oxygène sur l'évolution de ses propriétés physiques.

Nous avons réalisé des mesures de rugosité et de rigidité par AFM combinées avec d'autres techniques telles que la fraction de gel, la chromatographie d'exclusion stérique et la spectroscopie infrarouge. Ces techniques complémentaires ont permis de montrer que la voie qui domine le photovieillissement de ce matériau est celle qui implique les réactions de réticulation et surtout de montrer qu'il existe une compétition entre la réaction de réticulation et la réaction de coupure de chaînes dans la profondeur du film irradié.

Dans ce cadre, l'analyse du profil de dégradation du TMPC s'est révélée très intéressante, montrant une différence importante entre les analyses de surface avec la prédominance de la réaction de réticulation et l'analyse dans l'épaisseur du film qui présente un profil inédit avec une forme très particulière.

Un autre apport de ce travail réside sur la connaissance des avantages et des limitations de l'utilisation de l'AFM lors de l'étude de polymère photovieilli.

Nous avons vu l'impact de la conservation ainsi que l'effet de la mise sous vide des échantillons sur la mesure de rugosité.

Nous avons également montré que la nature du polymère est très importante lors des mesures d'indentation. Lorsqu'il existe une forte interaction pointe-échantillon, la courbe de retour de la pointe est modifiée. La mesure de rigidité s'en trouve affectée et ne rend plus compte d'un phénomène de retour purement élastique.

Cette dernière étude permet également de mettre en évidence les différences existantes entre un polymère dont la dégradation conduit à un phénomène de réticulation majoritaire comme le PVK et le TMPC avec une compétition entre réticulation et coupures de chaînes. L'étude du photovieillissement du TMPC s'est révélée plus délicate mais, comme dans le cas du PVK, elle montre le lien très étroit entre la modification de la structure chimique et la variation d'une propriété physique du polymère, ce qui était le but de ce travail de thèse.

Conclusion générale

Sous l'action conjuguée de la lumière, de l'oxygène et de la température, le vieillissement des polymères se traduit par une dégradation de leurs propriétés d'usage résultant de la modification de la structure chimique des chaînes macromoléculaires.

Lors ce cette étude, nous avons tout d'abord analysé le photovieillissement du PVK en présence ou en absence d'oxygène.

Nous avons réalisé des mesures de rugosité et de rigidité par AFM combinées avec d'autres techniques analytiques telles que la fraction de gel, la thermoporosimétrie, la chromatographie d'exclusion stérique et la spectroscopie infrarouge. Ces techniques complémentaires ont permis de montrer que la réaction de réticulation est la voie principale mise en jeu dans le processus de photodégradation du polymère, et que le profil de pénétration de la lumière gouverne la profondeur de dégradation dans l'épaisseur du film irradié.

Nous avons également montré que la formation d'un réseau tridimensionnel provoque une augmentation de la rigidité du polymère irradié, et que l'oxygène atmosphérique va amplifier ce phénomène.

Dans un deuxième temps, nous avons analysé le photovieillissement d'une résine époxy tridimensionnelle, contenant ou non une nanocharge.

Les techniques complémentaires que nous avons utilisées ont permis de montrer que la réaction de coupure de chaînes est prédominante dans le mécanisme de photodégradation du polymère. Nous avons également montré que la perte du réseau tridimensionnel provoque une diminution de la rigidité et une augmentation de l'adhésion du polymère irradié.

Cette étude nous a également permis d'étudier des systèmes nanocomposites. Il a alors été mis en évidence que les nanocharges ne modifient en rien le mécanisme de dégradation de la résine époxy, et que l'apport des nanocharges, quant à l'amélioration des propriétés mécaniques de la matrice polymère est dépendant de leurs propriétés intrinsèques.

La dernière partie de cette étude a été consacrée au photovieillissement du TMPC. Nous avons non seulement montré que la voie réactionnelle principalement mise en jeu au cours du photovieillissement de ce matériau est celle qui implique les réactions de réticulation, mais surtout que la proportion entre la réaction de réticulation et la réaction de coupure de chaînes varie dans l'épaisseur du film irradié.

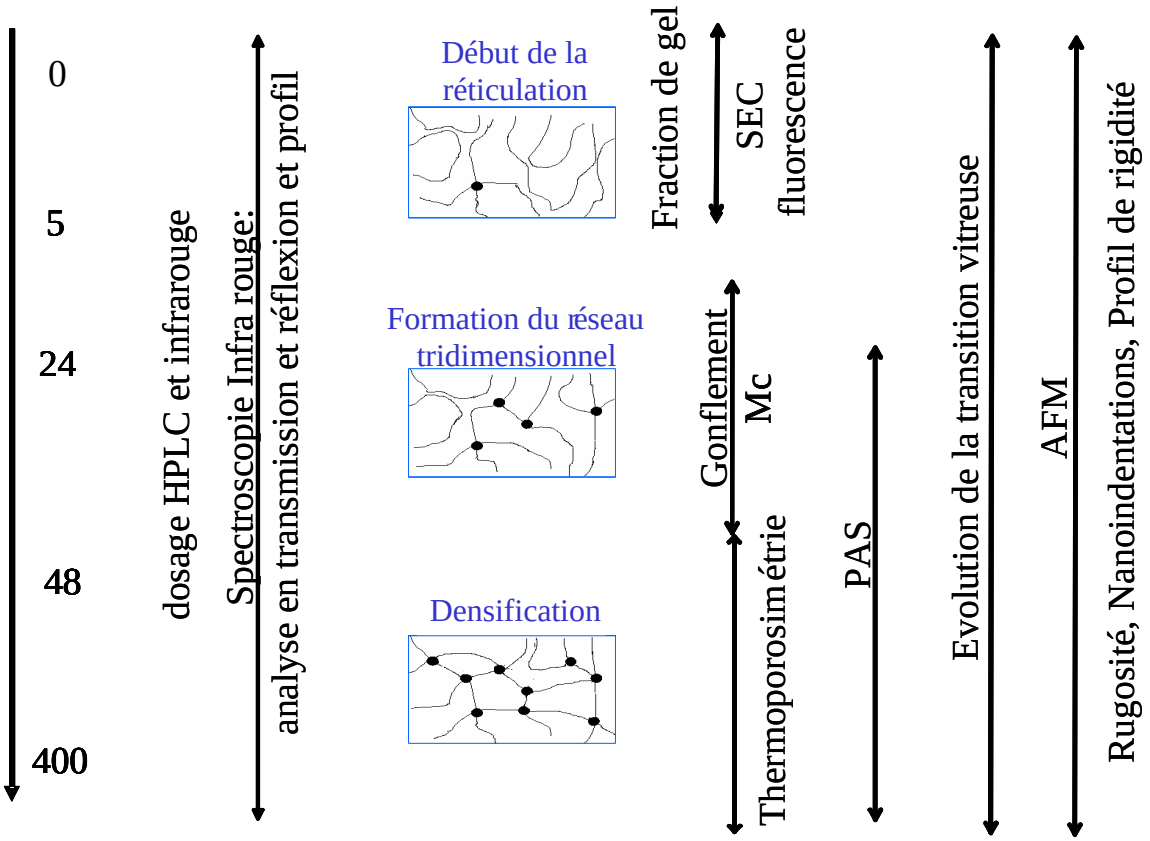


Schéma 8 : Domaine d'utilisation des différentes techniques analytiques et leurs corrélations

A cet effet, l'analyse du profil de dégradation du TMPC s'est révélée particulièrement intéressante, montrant une différence notable entre les analyses de surface ou prédomine la réaction de réticulation et l'analyse dans l'épaisseur du film qui présente un profil inédit caractéristique révélant l'existence de coupures de chaînes.

Ces études ont donc permis de caractériser trois types de vieillissement photochimique différent. L'étude du photovieillissement du TMPC s'est révélée plus délicate mais, comme dans le cas du PVK ou de la résine époxy, nous sommes parvenus à relier la modification de la structure chimique avec la variation d'une propriété physique du polymère, ce qui était le but de ce travail de thèse. La validité des résultats a pu être prouvée par l'utilisation systématique de plusieurs techniques d'analyse. Ces techniques se complètent d'un point de vue cinétique, chimique et physique, et ceci à différentes échelles d'analyse. L'ensemble des techniques et leur domaine d'utilisation sont résumés sur le schéma ci-contre.

Cette thèse nous a permis de déterminer les limites d'utilisation de l'AFM dans l'étude du photovieillissement d'un polymère. En fonction de la nature du matériau, ou lorsqu'il existe une forte interaction pointe-échantillon, où bien lorsque la préparation de l'échantillon est mal effectuée, où encore lorsque l'échantillon est mal conservé, les mesures par AFM s'en trouvent affectées et leur interprétation peut être erronée.

Le travail réalisé a permis de faire le point sur les techniques permettant de caractériser qualitativement et quantitativement les réactions de réticulation, techniques qui étaient jusqu'alors peu utilisées au laboratoire. L'utilisation de ces techniques pourra désormais être généralisée pour l'étude du vieillissement d'autres polymères.

L'AFM, l'analyse thermoporosimétrique et la spectroscopie d'annihilation de positon ont montré leur potentiel d'utilisation ; ces trois techniques d'analyse du photovieillissement des polymères doivent maintenant être approfondies et développées.

Summary

Polymers exposure to light, temperature and oxygen causes an irreversible evolution of their functional properties. The loss of the initial physical and mechanical properties mainly results from chemical changes occurring on the macromolecular chains. The photochemical aging of polymer involves four types of reactions including rearrangements of the chemical structure, formation of oxidation products, cross-linking and chain scissions.

The main goal was to understand the photo-aging phenomena from the molecular dimension to the macroscopic level. With this aim, we focused our attention on three polymers: the PVK (poly(N-vinylcarbazole) and an epoxy resin were chosen because their photodegradation mechanisms are respectively governed by crosslinking and scission reactions, and finally the TMPC (tetramethyl bisphenol-A polycarbonate) was selected because its photo-ageing involves the two types of reactions.

Spectroscopic analysis, such as infra-red and UV-visible, allowed monitoring the changes of the chemical structure. We developed experimental procedures and analytical techniques to improve the identification of the photochemical reactions and of the architecture modification occurring on the macromolecules during aging. When the cross-linking reactions are involved, the progressive transformation of the linear structure into a three dimensional network was analysed by a combination of various techniques such as gel fraction measurements, steric exclusion chromatography, thermoporosimetry and positon annihilation spectroscopy.

It was shown that the modification of the polymer architecture leads to a variation of the physicochemical and mechanical properties of the material that were measured versus irradiation duration. To follow the evolution of the mechanical properties, we have principally developed the use of the nanoindentation technique by atomic force microscopy at the surface and in the bulk of the irradiated material. Modifications evidenced by AFM were explained in light of the evolution of the chemical structure.

This methodology allowed us to progress in the comprehension of the relationship existing between the modification of the chemical structure and the variation of the physical properties of polymers submitted to photoageing.

Keywords: PVK, TMPC, epoxy resin, degradation, ageing, photochemistry, crosslinking chain scissions, AFM, infra-red, UV-visible, thermoporosimetry, depth profiling.

Résumé

L'exposition des polymères aux contraintes de leur environnement d'usage provoque une évolution généralement irréversible de leurs propriétés fonctionnelles. Cette évolution résulte d'une modification de la structure chimique des macromolécules correspondant à un ensemble de réactions tels que réarrangements, oxydations de la chaîne macromoléculaire, coupures de chaîne, réactions de ramification et de réticulation.

L'objectif majeur de cette thèse était de passer, dans la compréhension des phénomènes de photovieillissement, du niveau moléculaire au niveau macroscopique. Pour mener à bien ce travail, nous nous sommes intéressés à trois polymères différents : d'une part le polyvinylcarbazole (PVK) et une résine époxy dont les mécanismes de vieillissement sont gouvernés respectivement par les réactions de réticulation et de coupures de chaînes, et d'autre part le tétraméthyl-polycarbonate (TMPC) dont le mécanisme de dégradation met en jeu les deux types de réaction.

L'étude par spectroscopie infra rouge et UV-visible a permis de suivre les modifications de la structure chimique des polymères. Nous avons développé de plus de nouvelles techniques analytiques pour améliorer la compréhension des mécanismes d'évolution de la structure chimique et de l'architecture moléculaire des matrices polymères soumises au photovieillissement. Dans le cas du PVK où la réaction de réticulation est prédominante, nous avons mis en évidence la formation des premiers nœuds de réticulation par mesure de fraction de gel et analyse en chromatographie d'exclusion stérique; cette réaction se poursuit par la formation d'un réseau tridimensionnel puis par une phase de densification mises en évidence par thermoporosimétrie et par spectroscopie d'annihilation de positons.

Nous avons alors démontré que la modification de l'architecture macromoléculaire se traduisait par une modification des propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau polymère qui ont été caractérisées en fonction de la durée de photovieillissement. Pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques, nous avons principalement développé l'utilisation de la microscopie à force atomique en effectuant des nanoindentations à la surface du matériau irradié ; une technique inédite d'étude du profil de variation des propriétés mécaniques par AFM dans l'épaisseur de la matrice irradiée à été mise au point.

Cette méthodologie nous a permis de progresser dans la connaissance des relations qui existent entre la modification de la structure chimique et la variation des propriétés physiques de polymères sous l'impact du photovieillissement.

Mots clés : PVK, TMPC, époxy, dégradation, vieillissement, photochimie, réticulation, coupures de chaîne, AFM, nanoindentations, IR et UV visible, thermoporosimétrie, profils