



HAL
open science

Caoutchouc naturel époxydé et réticulation par les acides dicarboxyliques : chimie, cinétique et propriétés mécaniques

Myriam Pire

► **To cite this version:**

Myriam Pire. Caoutchouc naturel époxydé et réticulation par les acides dicarboxyliques : chimie, cinétique et propriétés mécaniques. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT : . pastel-00732940

HAL Id: pastel-00732940

<https://pastel.hal.science/pastel-00732940>

Submitted on 17 Sep 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.



**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

Mlle Myriam PIRE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Caoutchouc Naturel Epoxydé et Réticulation par les Acides Dicarboxyliques :
Chimie, Cinétique et Propriétés Mécaniques**

soutenue le **11/10/2011** devant le jury composé de :

Mme Sabine Cantournet
M. Costantino Creton
M. Ilias Iliopoulos
M. Joannis Kallitsis
Mme Sophie Norvez
M. Benoît Le Rossignol
M. Daniel Taton

Rapporteur
Président du jury
Directeur de thèse

Rapporteur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Ludwik Leibler, de m'avoir accueillie au sein du Laboratoire Matière Molle et Chimie à l'ESPCI, pendant toutes ces années. Merci à lui pour ses encouragements, ses conseils et son intérêt envers mon travail.

Un très grand merci à Ilias Iliopoulos et Sophie Norvez, mes directeur et co-directrice de thèse, qui m'ont encadrée et soutenue tout au long de ce projet. J'ai beaucoup apprécié leur enthousiasme et leur bonne humeur, et je garde un très bon souvenir de toutes les discussions que nous avons pu avoir. Merci à eux de m'avoir fait confiance tout au long de cette aventure. Travailler avec eux a été très agréable et j'ai beaucoup appris durant ces années, tant au niveau scientifique qu'humain. Une pensée toute particulière pour Sophie et son optimisme débordant. Merci à elle pour sa disponibilité, ses encouragements, sa détermination, et pour toutes les relectures d'articles, de présentations et de chapitres de thèse !

Je remercie Sabine Cantournet et Daniel Taton d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse, ainsi que Joannis Kallitsis et Costantino Creton d'avoir fait partie de mon jury. Merci à eux pour leur lecture attentive de mon mémoire et leurs remarques.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre Hutchinson et le Laboratoire Matière Molle et Chimie. Je remercie Benoît Le Rossignol (Hutchinson) et Philippe-Franck Girard (Total) pour avoir suivi mon projet avec autant d'intérêt durant ces trois ans. Je remercie particulièrement M. Le Rossignol de m'avoir initiée au monde du caoutchouc et d'avoir rendu ce partenariat si fructueux et enrichissant. Merci aussi au groupe « Matériaux » qui m'a accueillie lors de mes séjours au Centre de Recherche de Montargis, et plus particulièrement à Patrick Leudet pour son support technique.

Je remercie également les personnes qui ont accepté de collaborer avec nous sur ce projet en nous faisant partager leur expertise. Merci à Pierre-Antoine Albouy pour nous avoir permis de réaliser des expériences de traction sous rayons X. Un grand merci à Cédric Lorthioir pour les expériences de RMN du solide qui ont largement contribué à la compréhension du mécanisme de réticulation.

Je remercie aussi tous les permanents du laboratoire MMC pour leur aide au jour le jour et leurs conseils. Michel pour la rhéologie, Sylvie pour la cristallisation sous contrainte, Laurent pour les manips à Evry, Anne-Claire pour les expériences de GPC, Corinne, Szilvia, François et Renaud. Merci également à Marie-France pour sa patience et son aide précieuse pour les tracas administratifs.

Un grand merci à tous les étudiants qui font que l'ambiance du laboratoire est si agréable.

Merci aux anciens thésards qui m'ont initiée à la recherche et m'ont formée aux différentes expériences alors que je n'étais encore qu'une toute jeune projet ! Merci à Damien pour toutes les discussions sur les époxy et la presse, à Cécile B. pour sa bonne humeur et ses chansons, à Séverin, Nathalie, Nicolas, Anne-Carine et Léa pour leurs trucs et astuces dans le labo. Merci aussi aux petits nouveaux : à Mathieu pour ses chansons et la blague du jour, à Ulysse qui a toujours un mot gentil, à Jessalyn gardienne de la salle de synthèse, et à Alexandre pour la vis du mélangeur et pour me prêter ses muscles quand je n'arrive pas à dévisser quelque chose !

Quant à la promotion 2011, je suis certaine que c'était un grand cru et je suis contente de vous avoir tous connus. Merci à Julie pour les coupes de TEM et pour ses boulettes qui nous font tant rire, à Thomas pour toutes les discussions que nous avons pu avoir (devant la DMA ou devant un match de rugby avec une bière), à Etienne pour nos débats à propos de questions existentielles et pour le chocolat toujours caché dans ses tiroirs, à Florine pour sa bonne humeur, et à Clem qui m'épate par sa motivation. Nous étions nombreux à rédiger en même temps (et donc à être de mauvais poil) mais quel réconfort de pouvoir partager cette période pas toujours facile de rédaction et de ne pas être la seule à venir le week-end au labo !

Je n'oublie pas les stagiaires qui ont travaillé avec moi : Etienne, Xavier, Lucie et Samy. Merci à eux pour leur motivation et leur travail.

Merci également aux post-docs que j'ai pu croiser durant ces années : France notre maman, Nick notre québécois préféré, Cécile D-F. pour tous ses conseils et son soutien, Ornella pour sa joie de vivre, Angela et ses clins d'œil, Victoria experte de la boîte bento et Evi héritière de mon savoir-faire avec le mélangeur.

Et parce qu'il n'y a pas que le labo dans la vie, je voudrais remercier mes amis et ma famille qui m'ont soutenue pendant ces trois ans (parfois sans trop comprendre ce que je pouvais bien fabriquer avec ce caoutchouc !). Je voudrais en particulier remercier mes parents

qui m'ont encouragée tout au long de mes études et ma sœur pour son soutien, pour avoir relu le premier paragraphe de mon manuscrit (et pour le puzzle). Et parce qu'on ramène toujours un peu de sa thèse à la maison, je voudrais dire un grand merci à Freddy de m'avoir encouragée, soutenue et aidée jusqu'au bout de cette aventure.

Merci à tous pour cette belle tranche de vie !



INTRODUCTION	13
CHAPITRE 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	19
1. LE CAOUTCHOUC NATUREL	20
1.1. PRESENTATION	20
1.2. RETICULATION	25
2. PROBLEMATIQUE : DEPLACER LE COMPROMIS FATIGUE-VIEILLISSEMENT	30
2.1. INFLUENCE DU RESEAU DE RETICULATION SUR LES PROPRIETES EN FATIGUE	30
2.2. INFLUENCE DU RESEAU DE RETICULATION SUR LES PROPRIETES EN VIEILLISSEMENT	31
2.3. COMPROMIS FATIGUE-VIEILLISSEMENT	32
3. LE CAOUTCHOUC NATUREL EPOXYDE	35
3.1. PROCEDE D'EPOXYDATION	35
3.2. PROPRIETES DE L'ENR	36
3.3. RETICULATION DE L'ENR	38
CONCLUSION	40
CHAPITRE 2 OPTIMISER LA DENSITE DE RETICULATION	45
EPOXIDIZED NATURAL RUBBER/DICARBOXYLIC ACID SELF-VULCANIZED BLENDS	46
1. INTRODUCTION.	48
2. EXPERIMENTAL	49
2.1. MATERIALS	49
2.2. SAMPLE PREPARATION	49
2.3. MEASUREMENTS	50
3. RESULTS AND DISCUSSION	51
3.1. CURING BEHAVIOUR	51
3.2. MECHANICAL PROPERTIES	56
3.3. THERMAL BEHAVIOUR	59
3.4. COMPARISON WITH SULPHUR VULCANIZATION	64
4. CONCLUSION	65
CHAPITRE 3 ACCELERER LA REACTION DE RETICULATION	71
IMIDAZOLE-PROMOTED ACCELERATION OF CROSSLINKING IN EPOXIDIZED NATURAL RUBBER/DICARBOXYLIC ACID BLENDS	73
1. INTRODUCTION	75

2. EXPERIMENTAL	76
2.1. MATERIALS	76
2.2. BLEND PREPARATION	77
2.3. MEASUREMENTS	77
3. RESULTS AND DISCUSSION	78
3.1. CROSSLINKING ENR10	79
3.2. CROSSLINKING ENR25	82
3.3. DMI ACTS AS A REACTANT RATHER THAN AS A CATALYST	84
3.4. MECHANICAL PROPERTIES OF THE CROSSLINKED RUBBER ARE IMPROVED BY THE SHORTER CURING TIME	87
3.5. INFLUENCE OF THE TEMPERATURE OF CURING ON THE MECHANICAL PROPERTIES	89
4. CONCLUSION	89
APPENDIX 1: CROSSLINKING OF ENR50/DA BLENDS IN PRESENCE OF DMI	95
APPENDIX 2: COMPARISON OF THE ACCELERATING EFFICIENCY OF MONO-SUBSTITUTED AND DI-SUBSTITUTED IMIDAZOLES	98
APPENDIX 3: STRAIN-INDUCED CRYSTALLIZATION	100
APPENDIX 4: STRESS-STRAIN EXPERIMENTS	104
<u>CHAPITRE 4 ETUDE MECANISTIQUE DE LA REACTION DE RETICULATION</u>	<u>111</u>
ACCELERATED CROSSLINKING OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER BY DICARBOXYLIC ACIDS: MECHANISTIC INVESTIGATION BY COUPLING NMR TECHNIQUES	112
1. INTRODUCTION	114
2. EXPERIMENTAL	116
2.1. CHEMICALS	116
2.2. SAMPLE PREPARATION	116
2.3. SOLID-STATE NMR EXPERIMENTS	116
2.4. CHEMICALS	117
2.5. EPOXIDATION OF CIS-POLYISOPRENE (LER SYNTHESIS)	117
2.6. SAMPLE PREPARATION	118
2.7. CHARACTERIZATION	118
3. RESULTS AND DISCUSSION	119
3.1. REACTION OF ENR WITH DA WITHOUT DMI	119
3.2. REACTION OF ENR WITH DA IN PRESENCE OF DMI	123
3.3. INVESTIGATION OF CROSSLINKING DENSITY BY ^1H NMR DOUBLE-QUANTUM MEASUREMENTS	127
3.4. REGIOSELECTIVITY OF THE RING OPENING IS EXPLORED USING LIQUID EPOXIDIZED RUBBER	128

4. CONCLUSIONS	131
<u>CHAPITRE 5 MODIFICATION DU RESEAU</u>	<u>139</u>
1. MODIFICATION DE LA NATURE DE L'AGENT RETICULANT	140
1.1. RETICULATION NON-ACCELEREE DE L'ENR25 PAR LE PEG DIACIDE	141
1.2. RETICULATION DE L'ENR25 PAR LE PEG DIACIDE EN PRESENCE DE DMI	142
2. HETEROGENEITES DE DENSITE DE RETICULATION	145
SEMI-INTERPENETRATING NETWORK IN BLENDS OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBERS	145
3. AJOUT DE GREFFONS CRISTALLISABLES	155
CROSSLINKED CRYSTALLISABLE EPOXIDIZED NATURAL RUBBER	155
SUPPLEMENTARY MATERIALS: EXPERIMENTAL	164
<u>CHAPITRE 6 DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL</u>	<u>171</u>
1. AJOUT DE CHARGES	172
1.1. LE NOIR DE CARBONE	172
1.2. INFLUENCE DE L'AJOUT DE NOIR DE CARBONE	175
1.3. OPTIMISATION DE LA FORMULATION	181
2. LA TENUE EN FATIGUE	182
2.1. PRESENTATION DES ESSAIS DE FATIGUE	182
2.2. RESULTATS ET COMPARAISON AVEC DES SYSTEMES CLASSIQUES DE RETICULATION	183
3. LA RESISTANCE AU VIEILLISSEMENT	184
3.1. LES AGENTS PROTECTEURS	185
3.2. LA SELECTION DES ANTIOXYDANTS	190
3.3. ESSAIS DE VIEILLISSEMENT	199
ANNEXE 1 : TESTS MECANIQUES	207
ANNEXE 2 : LOI DE WEIBULL	209
ANNEXE 3 : CARACTERISTIQUES INITIALES DES MELANGES CONTENANT LE SYSTEME DE PROTECTION IPPD+VULKANOX (CF. TABLEAU 10).	211
<u>CONCLUSION</u>	<u>215</u>

Introduction

Introduction

En 1839, Charles Goodyear découvre la vulcanisation : le soufre réagit chimiquement avec le caoutchouc naturel, formant des ponts entre les chaînes macromoléculaires. Le réseau tridimensionnel obtenu recouvre sa forme initiale après application d'une grande déformation et conserve ses propriétés mécaniques à haute ou basse température. Après cette découverte, l'usage du caoutchouc naturel devient très répandu. Ce succès est dû aux propriétés remarquables du matériau, très grande élasticité, bonnes propriétés mécaniques, bonne tenue à la fatigue, qui rendent cet élastomère naturel très intéressant pour de nombreuses applications, notamment pour la fabrication de pièces techniques dans le domaine des transports. Ces pièces sont en général fortement sollicitées d'un point de vue mécanique, mais également exposées à des températures élevées. Il est donc important de pouvoir fabriquer des matériaux réticulés à la fois stables thermiquement et résistants à la fatigue (c'est-à-dire à des épreuves de sollicitations mécaniques répétées).

Dans les premières vulcanisations, dites conventionnelles, la formulation était riche en soufre et le réseau créé majoritairement composé de ponts polysulfures. Ces liens de faible énergie étant sensibles à la température, les matériaux obtenus ne pouvaient pas être utilisés au-delà de 70 °C. Les formulations ont ensuite évolué vers des systèmes dits efficaces : en changeant le ratio accélérateurs/soufre, le nombre d'atomes de soufre intervenant dans les ponts de réticulation peut être réduit. Les liaisons formées sont plus solides et le système est capable de fonctionner à haute température (100 °C). Cependant, alors que la fragilité des ponts polysulfures est un défaut vis-à-vis du processus de vieillissement, elle devient un atout précieux pour les propriétés dynamiques des caoutchoucs vulcanisés ! En effet, la labilité des liens S-S permet de reformer les ponts de réticulation ouverts et ainsi d'accommoder les contraintes dans le matériau. Cette propriété est perdue avec les ponts monosulfures. Le gain en stabilité thermique se fait donc au détriment des performances en fatigue des matériaux.

Cette évolution contraire de la fatigue et du vieillissement nous a amené à proposer une nouvelle stratégie. Dans l'étude présentée ici, nous avons utilisé un élastomère proche du caoutchouc naturel, portant une nouvelle fonctionnalité. Nous avons choisi d'exploiter le

caoutchouc naturel époxydé (Epoxidized Natural Rubber, ENR) qui conserve la plupart des propriétés du caoutchouc naturel, comme la capacité de cristalliser sous contrainte, tout en offrant une double fonctionnalité pour la réticulation : les doubles liaisons et les sites époxy. Le but est alors d'utiliser les époxydes comme sites réactifs, au lieu des doubles liaisons éthyléniques comme dans le cas de la vulcanisation au soufre. Les agents réticulants utilisés sont des acides dicarboxyliques, qui peuvent réagir avec les fonctions époxy pour former des ponts esters. L'objectif de l'étude est de réticuler un matériau à base de caoutchouc naturel par des ponts autres que le soufre, dans le but de déplacer le compromis fatigue-vieillessement.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le Centre de Recherche d'Hutchinson à Montargis et le Laboratoire Matière Molle et Chimie (CNRS-ESPCI ParisTech, UMR 7167), dirigé par Ludwik Leibler. Une partie du travail est rédigée sous forme d'articles en anglais.

Le manuscrit est organisé en six chapitres.

Le premier chapitre rappelle les principales voies de réticulation du caoutchouc naturel et élucide le compromis fatigue-vieillessement. Un état de l'art sur les propriétés et les voies de réticulation du caoutchouc naturel époxydé est également présenté.

Dans le second chapitre, nous avons étudié l'influence de la densité de réticulation dans des mélanges ENR/acide dodécanedioïque. Ce travail a donné lieu à une publication dans *Polymer* (2010).

Rapidement, il nous est apparu essentiel de trouver un moyen d'accélérer la réaction de réticulation. En effet, le long traitement thermique (3 heures à 180 °C) dégradait les propriétés de la matrice et rendait le procédé inapplicable industriellement. Le troisième chapitre concerne l'accélération de la réaction de réticulation par la 1,2-diméthylimidazole.

Le mécanisme de la réaction de réticulation accélérée est examiné dans le chapitre 4, dans une étude qui combine des mesures de RMN du solide sur des échantillons réticulés et l'analyse par RMN en solution d'un polyisoprène époxydé modèle de faible masse molaire.

Nous avons aussi cherché à modifier la nature et la topologie du réseau, dans le but d'obtenir de nouvelles propriétés, mais également de sonder la versatilité de notre système. Nous avons changé la nature de l'agent réticulant, en remplaçant l'acide dodécanedioïque par un polyéthylène glycol diacide. Une densité de réticulation inhomogène a été obtenue en mélangeant des élastomères de différents taux d'époxydation. Enfin, l'ajout de greffons

cristallisables a permis d'obtenir un matériau sensible à la température. Ces trois études sont rassemblées dans le chapitre 5.

Le dernier chapitre concerne enfin le développement industriel de la formulation, par ajout de charges et d'antioxydants. Des expériences de fatigue et de vieillissement ont été réalisées sur ces systèmes chargés et comparées aux résultats obtenus avec des matériaux issus de la vulcanisation classique au soufre ou au peroxyde.

Chapitre 1

Chapitre 1

Etude bibliographique

Ce chapitre présente l'état de l'art sur la réticulation du caoutchouc naturel et du caoutchouc naturel époxydé. Ce bilan n'est certes pas exhaustif, nous nous sommes efforcés d'y faire figurer les résultats les plus pertinents pour la suite de notre étude. Des éléments de bibliographie sur des sujets plus spécifiques ont été ajoutés dans les chapitres concernés.

Dans la première partie de ce chapitre, nous détaillerons les propriétés du caoutchouc naturel, notamment sa faculté à cristalliser sous traction, ainsi que les principales voies de réticulation (soufre et peroxyde). Nous analyserons ensuite les mécanismes associés au comportement des élastomères réticulés face au vieillissement et à la fatigue, pour comprendre pourquoi l'optimisation simultanée de ces deux propriétés nécessite de faire un compromis. Nous proposerons alors une solution pour tenter de déplacer ce compromis : la réticulation du caoutchouc naturel époxydé par les acides dicarboxyliques. Dans la dernière partie, nous exposerons les voies d'époxydation du caoutchouc naturel et les propriétés de cet élastomère modifié, ainsi que les méthodes de réticulation existantes.

1. Le caoutchouc naturel

1.1. Présentation

➤ *Historique*

Aux XVI^{ème} et XVII^{ème} siècles, les Européens découvrent l'usage du caoutchouc chez les Indiens d'Amérique Centrale et d'Amérique du Sud. Ces derniers l'utilisent notamment pour la confection de balles à jouer. En 1735, le français Charles Marie de la Condamine rapporte des échantillons de latex en France. Il crée également le mot français caoutchouc à partir de l'expression indienne « cao-tchu », qui signifie « bois qui pleure ». Cette nouvelle matière permet d'imperméabiliser des tissus, mais elle devient poisseuse au soleil et cassante à froid. En 1819, Thomas Hancock invente la mastication, qui permet de modeler des objets à partir de caoutchouc. En 1823, Charles Macintosh découvre que le caoutchouc naturel peut se dissoudre dans le benzol, et utilise ce procédé pour la fabrication de vêtements imperméables. Mais le véritable coup d'envoi de l'industrie du caoutchouc est la découverte de la vulcanisation par Charles Goodyear en 1839. Ce traitement au soufre permet d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance en température de ce matériau. L'essor de la bicyclette et surtout de l'industrie automobile vont accélérer la production et l'utilisation du caoutchouc naturel.

➤ *Production du caoutchouc naturel*

Aujourd'hui, sur les 21,7 millions de tonnes d'élastomères consommées dans le monde, 44% sont du caoutchouc naturel (source International Rubber Study Group, chiffres 2009). Ce produit est essentiellement utilisé dans la fabrication de pneus de poids lourds ou d'avions, de pièces support moteur, de gants, de ballons, d'adhésifs... Les principaux pays producteurs dans le monde sont la Thaïlande, l'Indonésie, la Malaisie et l'Inde.

Le caoutchouc est un produit naturel, qui s'écoule de l'écorce d'un arbre. Il se présente sous la forme d'un liquide d'apparence laiteuse, appelé latex. Il s'agit en fait d'une émulsion de particules de caoutchouc dans un sérum aqueux qui contient diverses substances minérales et organiques. Plusieurs espèces de plantes peuvent produire du latex mais la production commerciale de caoutchouc naturel est quasi-essentiellement assurée par l'hévéa (*hevea*

brasiliensis). Il s'agit d'une espèce originaire de la forêt amazonienne, domestiquée à la fin du XIX^{ème} siècle et principalement cultivée en Asie du Sud-Est (cf. Figure 1).



Figure 1 : *Hevea brasiliensis*.

Le latex est récolté quotidiennement en faisant une entaille dans l'arbre et en le laissant s'écouler dans un récipient (cf. Figure 2). Le liquide finit par coaguler, il est donc nécessaire de raviver la blessure de l'arbre régulièrement. Le latex est filtré, centrifugé et coagulé par ajout d'acide formique ou acétique. Le caoutchouc obtenu est ensuite pressé et séché.



Figure 2 : Récolte du latex.

➤ *Elasticité caoutchoutique*

D'un point de vue chimique, le caoutchouc naturel (NR) est principalement composé de *cis*-1,4-polyisoprène de grande masse moléculaire (de l'ordre du million de g/mol). Il contient aussi des protéines, des acides gras, et des phospholipides.

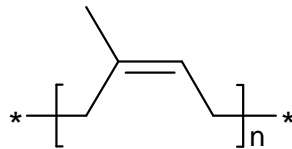


Figure 3 : Formule chimique du *cis*-1,4-polyisoprène.

Pour pouvoir être utilisé en tant que matériau, le caoutchouc naturel doit être réticulé. Les chaînes macromoléculaires sont alors liées entre elles par des nœuds de réticulation et forment un réseau tridimensionnel. Ce réseau peut être soumis à de grandes elongations et retrouver sa forme initiale lorsqu'on arrête d'appliquer la contrainte. La théorie de l'élasticité caoutchoutique a été développée par Kuhn (1942), Guth, James et Matk (1946), Flory (1944-46), Gee (1946) et Treloar (1958) [1]. Cette élasticité est d'origine entropique, contrairement aux matériaux cristallins ou vitreux pour lesquels la réponse est enthalpique. Lorsque l'échantillon est soumis à une traction uniaxiale, les chaînes sont en position étirée : le nombre de conformations accessibles se trouve diminué, ce qui est défavorable d'un point de vue entropique. L'entropie va alors favoriser la rétractation de l'échantillon, pour que les chaînes puissent se remettre sous forme de pelotes. Ainsi, lorsque l'on chauffe un échantillon de caoutchouc au bout duquel un poids est fixé, il se rétracte. L'énergie thermique fournie permet aux molécules d'adopter une conformation plus favorable, réduisant l'entropie du système.

D'après la théorie de l'élasticité caoutchoutique, le module de cisaillement à faible taux de déformation, est donné par :

$$G = \frac{\rho RT}{M_c}$$

où ρ est la densité du matériau, T la température, R la constante des gaz parfaits et M_c la masse entre points de réticulation. Si l'on considère le modèle affine pour un échantillon en traction uniaxiale, la contrainte est alors donnée par :

$$\sigma = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

où $\lambda=L/L_0$. Mais cette équation décrit mal les données expérimentales. Le modèle peut être amélioré en tenant compte par exemple de la fluctuation des nœuds de réticulation (modèle du réseau fantôme). L'équation empirique de Mooney-Rivlin est très largement utilisée pour décrire le comportement en traction des élastomères :

$$\sigma = 2\left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda}\right)\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

où C_1 et C_2 sont des coefficients définis de manière empirique. C_1 est identifié à $G/2$ et permet donc d'accéder à la densité de réticulation. L'interprétation de C_2 est plus délicate. Ces modèles ne décrivent pas le comportement du caoutchouc aux grandes élongations. Dans ce cas, il convient de prendre en compte l'extensibilité finie des chaînes et le phénomène de cristallisation sous contrainte.

➤ *Cristallisation sous contrainte*

La grande résistance à la rupture du caoutchouc naturel est attribuée depuis longtemps à sa capacité à cristalliser sous traction [2]. De nombreuses études ont examiné l'évolution de la cristallinité d'échantillons de NR vulcanisés soumis à des expériences de traction. Il est possible d'enregistrer simultanément la courbe contrainte-déformation de l'échantillon et les images de diffraction de rayons X aux grands angles [3-5]. La Figure 4 présente la courbe contrainte-déformation et les diagrammes RX correspondants pour un échantillon de NR vulcanisé soumis à un cycle de déformation. Pour l'échantillon non déformé, on observe un halo isotrope. Les pics de diffraction générés par les cristallites apparaissent pour des taux de déformation supérieurs à 300%, et se superposent au halo isotrope. La structure des cristaux a été identifiée comme monoclinique, avec les paramètres suivants : $a = 1.89 \text{ nm}$; $b = 0.89 \text{ nm}$; $c = 0.81 \text{ nm}$; $\beta = 92^\circ$ [6]. Quand l'échantillon est rétracté, la contrainte diminue fortement, alors que le taux de cristallinité augmente légèrement avant de diminuer, suggérant un réarrangement des cristallites [3]. L'hystérésis observée est due à la surfusion des cristallites qui modifie le réseau lors du cycle de retour de l'échantillon. La cristallisation sous contrainte est un phénomène complètement réversible, le diagramme final ne comportant plus aucun pic de diffraction.

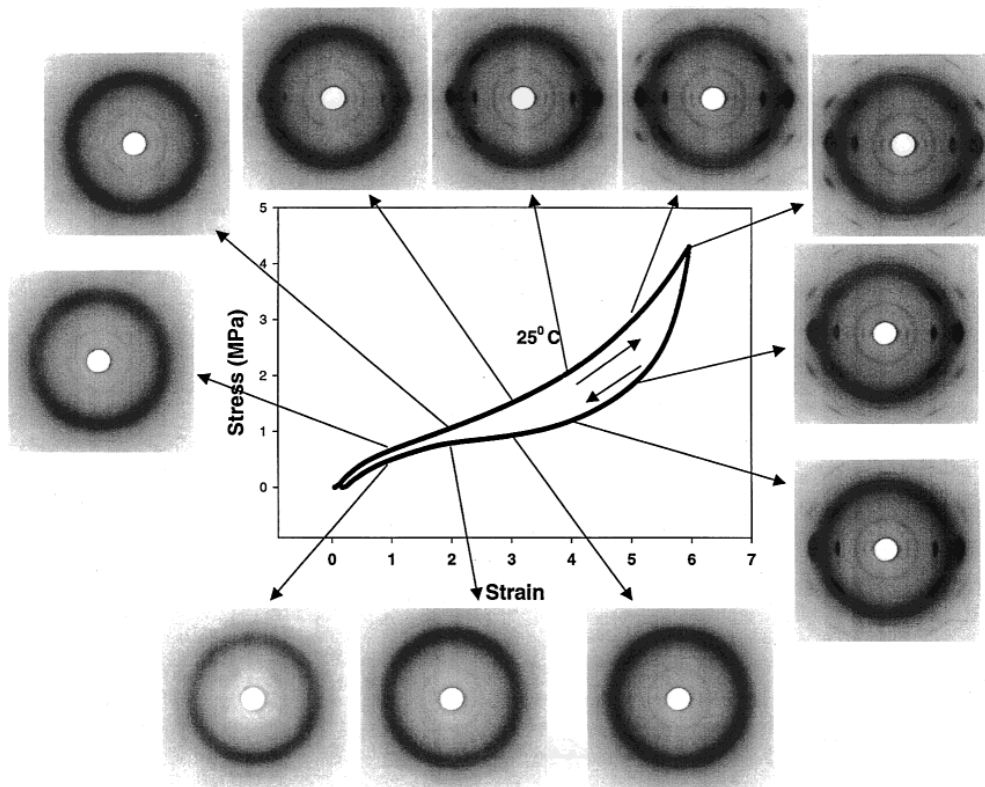


Figure 4 : Courbe contrainte-déformation et diagrammes de WAXD correspondants pour un échantillon de NR vulcanisé soumis à un cycle de déformation à 25 °C. D'après [7].

Flory prédisait que la cristallisation sous contrainte permettait de relaxer les contraintes [8]. Il est en effet favorable pour les chaînes très étirées de cristalliser. Les parties amorphes peuvent alors relaxer et donc augmenter l'entropie du système. Des études récentes ont montré que la majorité des molécules (75%) restaient amorphes et isotropes, même à fort taux de déformation [9]. Sur les 25% de chaînes étirées, jusqu'à 20% cristallisent, alors que 5% restent amorphes. Ce phénomène est dû à l'inhomogénéité de la densité de réticulation. Les zones très denses initient la cristallisation en favorisant l'orientation des chaînes. Les nœuds de réticulation limitent également la croissance des cristallites. Ces cristaux de type microfibrillaire s'orientent dans la direction de traction. Ils renforcent l'échantillon vulcanisé en jouant le rôle de nouveaux points de réticulation. Ils permettent également de relaxer la majorité des chaînes qui subissent alors une élongation locale plus faible que la déformation macroscopique appliquée. L'échantillon va alors pouvoir supporter un taux de déformation plus important.

1.2. Réticulation

La réticulation consiste à former un réseau tridimensionnel à partir d'un polymère linéaire, en créant des liens physiques ou chimiques entre les chaînes. Il existe deux grandes voies de réticulation chimique dans le cas du caoutchouc naturel : la réticulation par le soufre, également appelée vulcanisation, et la réticulation au peroxyde [10].

➤ *La vulcanisation au soufre*

La vulcanisation nécessite d'ajouter un certain nombre d'ingrédients à la formulation. Le mélange doit évidemment contenir des agents de vulcanisation, *i.e.* du soufre, sous forme de soufre élémentaire S₈ ou de donneurs de soufre organiques. Cependant, la réticulation par apport de soufre seul dure plusieurs heures et ne présente aucun intérêt industriel. On ajoute donc à la formulation des accélérateurs, qui peuvent être classés suivant leur efficacité. On distingue :

- Les accélérateurs lents (30 à 60 minutes) : guanidines.
- Les accélérateurs modérés (15 à 30 minutes) : thiazoles, sulfénamides.
- Les accélérateurs rapides à ultra-rapides (inférieur à 10 minutes) : thiurames, carbamates.

Chaque famille d'accélérateurs a un effet propre sur la vulcanisation, et les accélérateurs peuvent être combinés pour régler la vitesse et le démarrage de la réaction. La vitesse de vulcanisation dépend aussi de la température. En général, la réaction est effectuée à 160 °C et dure quelques minutes. Pour une meilleure expression des accélérateurs, des activateurs vont être ajoutés. Il s'agit en général de l'oxyde de zinc, d'un acide gras tel que l'acide stéarique, et parfois de bases azotées. Eventuellement, des retardateurs peuvent être utilisés pour éviter une réticulation lors de la mise en œuvre. Ce sont généralement des composés acides, tels que l'anhydride phtalique, l'acide salicylique ou benzoïque, ou des composés nitrosés comme la N-nitrosodiphénylamine. Enfin, le mélange va être complété par d'autres additifs tels que des antioxydants, des antiozonants, des charges renforçantes (silice, noir de carbone...).

Les propriétés des matériaux vont dépendre de la formulation utilisée. En particulier, des réseaux de nature très différente peuvent être obtenus en changeant le ratio soufre/accélérateurs (cf. Tableau 1). On distingue alors trois types de vulcanisation. La vulcanisation dite conventionnelle est obtenue en utilisant un fort taux de soufre. Dans ce cas,

le réseau est principalement composé de ponts polysulfures (90%), et de quelques ponts di- et monosulfures. Une quantité significative de soufre sous la forme de structures cycliques et quelques groupes pendants terminés par des accélérateurs sont présents. A l’opposé, avec un fort ratio accélérateurs/soufre, les groupements polysulfures sont rapidement convertis en ponts di- et monosulfures (90% environ). Dans ce système dit efficace, peu de structures cycliques apparaissent mais de nombreux groupes pendants d’accélérateurs sont présents à la fin de la réaction. Pour des ratios intermédiaires, les systèmes qualifiés de semi-efficaces contiennent une quantité égale de ponts poly- et monosulfures (cf. Tableau 2).

Type	Soufre S (phr)	Accélérateurs A (phr)	Ratio A/S
Conventionnelle (CV)	2.0 - 3.5	0.4 - 1.2	0.1 - 0.6
Semi-efficace (SEV)	1.0 - 1.7	1.2 - 2.5	0.7 - 2.5
Efficace (EV)	0.4 - 0.8	2.0 - 5.0	2.5 - 12

Tableau 1 : Formulation des différents systèmes de vulcanisation. phr = parts pour 100 g de gomme. D’après [10].

	Conventionnelle (CV)	Semi-efficace (SEV)	Efficace (EV)
Ponts poly- et disulfures (%)	95	50	20
Ponts monosulfures (%)	5	50	80
Concentration en cycles sulfides	Elevée	Modérée	Faible
Concentration en groupes pendants	Faible	Modérée	Modérée

Tableau 2 : Structure des matériaux suivant le type de vulcanisation utilisée. D’après [10].

Bien que la vulcanisation du caoutchouc ait été découverte il y a plus de 150 ans, son mécanisme reste encore mal compris. Un des problèmes fondamentaux est de savoir si la réaction fait intervenir des intermédiaires radicalaires, ioniques, ou les deux à la fois. Des arguments et des schémas réactionnels ont été proposés pour ces deux voies.

Lors de la vulcanisation, l’acide stéarique permet de solubiliser l’oxyde de zinc en se complexant avec le métal. Le sel de zinc d’acides gras alors obtenu est une sorte de surfactant

qui permet de solubiliser les accélérateurs, en vue de former la véritable espèce catalytique : un complexe zinc-accélérateur. Ce dernier favorise l'ouverture des cycles S_8 pour former un agent sulfuré actif, qui va être responsable à la fois du greffage de soufre sur la chaîne de polymère, et de la désulfuration des ponts polysulfures en ponts mono- et disulfures (cf. Figure 5).

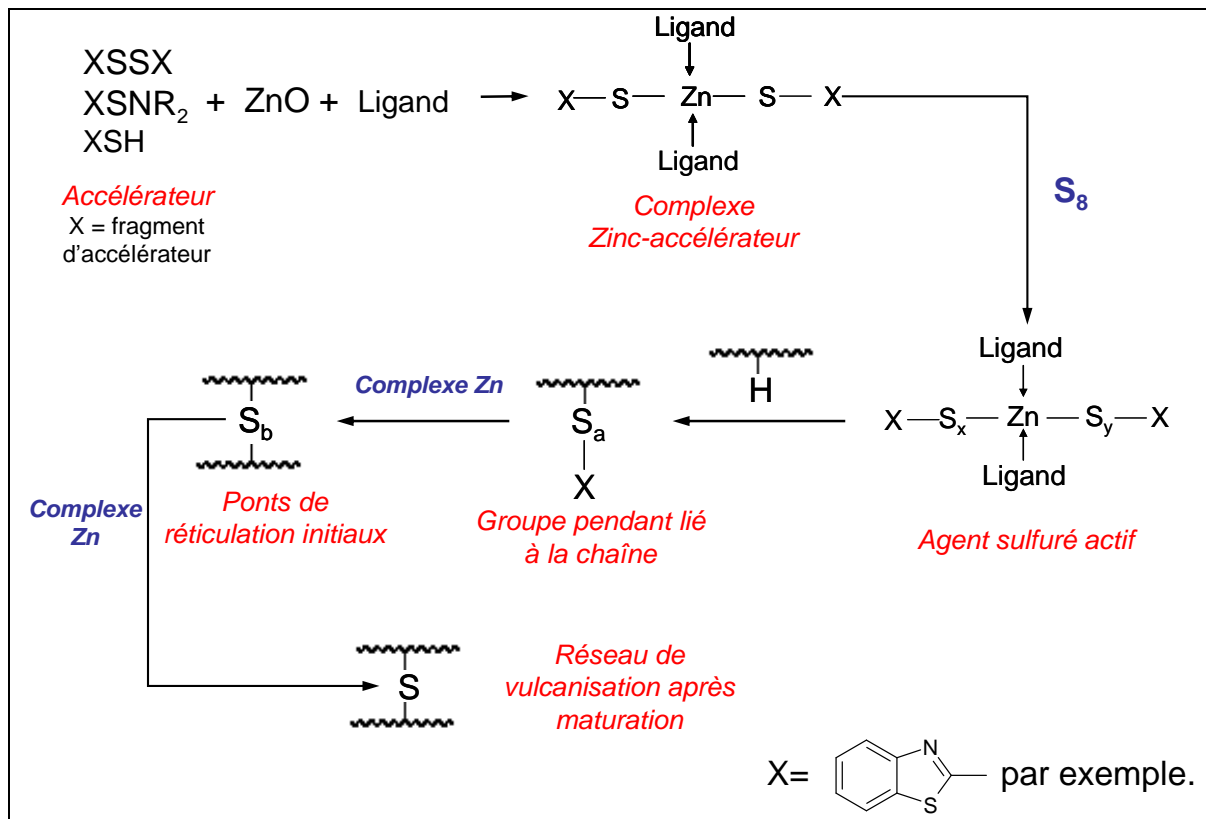


Figure 5 : Rôle de l'oxyde de zinc et des activateurs dans la vulcanisation accélérée.

Les structures formées lors de la réaction de vulcanisation peuvent être analysées par différentes méthodes. La densité de réticulation peut être estimée par des mesures de gonflement, grâce à l'équation de Flory-Rehner, ou par des mesures mécaniques et la détermination de la constante C_1 du modèle de Mooney-Rivlin. La distribution des différents ponts sulfures peut être connue grâce au clivage sélectif des liens par un traitement chimique approprié. En effet, une solution de propane-2-thiol et de pipéridine va cliver préférentiellement les ponts polysulfures ; l'ajout d'une solution d'hexane-1-thiol et de pipéridine va cliver les ponts poly- et disulfures ; et une solution d'iodure de méthyle va dégrader les ponts monosulfures [11]. Des analyses spectroscopiques, en particulier des études de RMN ^{13}C [12], permettent d'identifier les différents groupes structuraux présents dans un échantillon vulcanisé (cf. Figure 6) : groupes pendants, ponts sulfures, cycles

sulfurés, doubles liaisons isomérisées, doubles liaisons conjuguées, ... La proportion relative de ces différents groupes va influencer les propriétés finales du matériau.

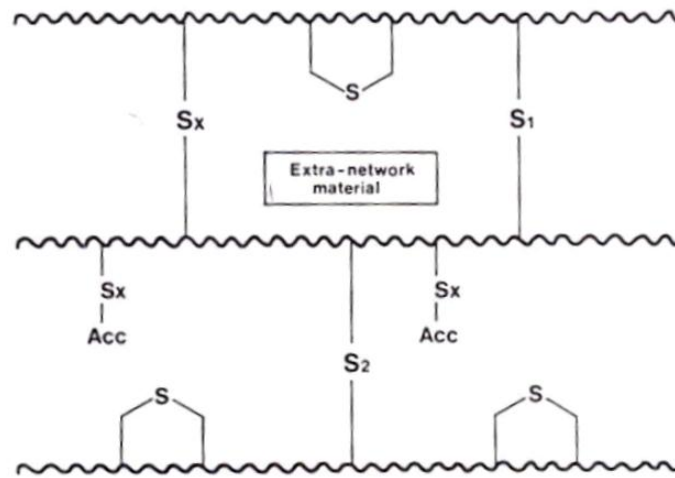


Figure 6 : Schéma des structures présentes dans un matériau vulcanisé en présence d'accélérateur. D'après [13].

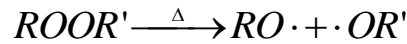
➤ *La réticulation au peroxyde*

Une autre voie de réticulation du caoutchouc naturel utilise les peroxydes [14]. Cette réaction radicalaire permet de réticuler la plupart des élastomères, qu'ils contiennent des doubles liaisons ou non. Le réseau obtenu est alors formé de ponts carbone-carbone. La réticulation par les peroxydes est beaucoup plus simple à mettre en œuvre que la vulcanisation au soufre : elle ne nécessite aucun accélérateur ou activateur. Des co-agents peuvent parfois être ajoutés à la formulation, pour améliorer l'efficacité de la réaction. Une grande variété de peroxydes est disponible : peroxyde de dicumyle, de benzoyle..., qui diffèrent par leur stabilité et leur réactivité. Le choix de l'agent réticulant dépend du polymère à réticuler et des conditions de réaction. Le peroxyde doit en effet être efficace pour la réaction considérée, limiter les réactions secondaires dans le matériau, être stable pendant le procédé de mise en œuvre et réagir rapidement à la température de cuisson.

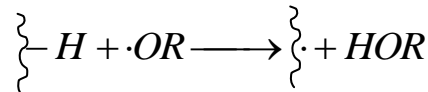
Le mécanisme simplifié de la réticulation par le peroxyde est présenté sur la Figure 7. La première étape est la décomposition homolytique du peroxyde, qui donne naissance à deux radicaux alkoxy. Ce radical va être capable de capter un hydrogène d'une autre molécule, et ainsi transférer le radical au squelette polymère. Enfin, la combinaison de deux radicaux va permettre la formation de ponts entre les chaînes. Pour que l'abstraction d'un hydrogène ait

lieu, il faut que le radical formé soit plus stable que le fragment radicalaire initial. Dans le cas du caoutchouc naturel, les hydrogènes arrachés sont ceux portés par le carbone en alpha de la double liaison ou par le groupement méthyle.

1) Thermal Decomposition of Peroxide



2) Hydrogen Abstraction from Polymer



3) Crosslink Formation (Coupling)

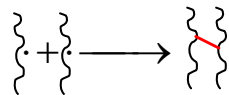


Figure 7 : Mécanisme de la réticulation par le peroxyde. D'après [14].

Cependant, un certain nombre de réactions secondaires viennent concurrencer la réaction de réticulation. Elles peuvent agir en modifiant ou en consommant les radicaux issus du clivage homolytique des peroxydes :

- La β -scission consiste en un réarrangement des radicaux formés initialement. La transformation des radicaux libres peut altérer leur réactivité.
- Le transfert de radicaux peut modifier les espèces réactives.
- La réaction avec l'oxygène de l'air va produire des hydroperoxydes et empêcher la réticulation en surface.
- En présence d'espèces acides, le peroxyde va être consommé sans former d'espèces radicalaires, ce qui diminue l'efficacité de la réaction. Ce phénomène est généralement observé lorsque des argiles ou des noirs de carbone acides sont utilisés en tant que charges dans le mélange.

La scission de chaînes peut également perturber le mécanisme de réticulation. Dans ce cas, une chaîne de polymère qui porte un radical se scinde pour former une double liaison et un radical. L'importance de la réaction dépend de la nature du polymère, de la concentration en peroxyde, de la température...

Enfin, le mécanisme d'addition radicalaire peut perturber la réticulation des diènes. Dans cette réaction, le fragment radicalaire se lie de manière covalente au carbone d'une double

liaison et le radical est transféré au deuxième carbone de la liaison. Dans le cas des polymères insaturés, le mécanisme d'abstraction d'un hydrogène allylique est en compétition avec l'addition du radical sur la double liaison. Les deux réactions permettent de former des points de réticulation, mais les matériaux obtenus ne présentent pas les mêmes propriétés suivant les réactions mises en jeu. Dans les réactions d'abstraction, le peroxyde agit comme un agent quantitatif : une mole de peroxyde forme une mole de ponts de réticulation. Dans le cas de l'addition, plusieurs points de réticulation peuvent se propager à partir d'un seul radical. Ces liens inter-chaînes se forment alors dans des clusters, ce qui aura un impact sur les propriétés mécaniques du matériau. Dans le cas du NR, les doubles liaisons sont peu accessibles. L'abstraction d'hydrogène est donc le mécanisme prédominant [10].

2. Problématique : déplacer le compromis fatigue-vieillessement

2.1. Influence du réseau de réticulation sur les propriétés en fatigue

De nombreux facteurs peuvent influencer la résistance des matériaux à la fatigue [15] : le type d'élastomère, la densité de réticulation, la présence de charges ou d'agents antioxydants, l'historique du traitement mécanique, les conditions environnementales,... En particulier les matériaux qui peuvent cristalliser sous traction présentent de meilleures performances en fatigue pour des niveaux de déformation modérés ou élevés. Nous nous intéressons ici uniquement à l'influence du type de réseau de réticulation sur le comportement en fatigue de matériaux à base de caoutchouc naturel.

Nous avons vu précédemment qu'il existait deux grandes voies de réticulation pour le caoutchouc naturel : la réticulation au peroxyde et la vulcanisation au soufre. Dans ce dernier cas, la nature des ponts (mono- ou polysulfures) peut être modulée en ajustant le ratio soufre/accélérateurs. Les réseaux formés de ponts polysulfures présentent de meilleures propriétés en fatigue que les réseaux constitués de liens monosulfures ou carbone-carbone (réticulation au peroxyde). En particulier, si on laisse au matériau la possibilité de relaxer complètement à la fin de chaque cycle de déformation, la durée de vie d'un échantillon contenant majoritairement des ponts polysulfures est deux à trois fois supérieure à celle d'échantillons réticulés de façon efficace ou à l'aide de peroxyde [13]. Cette différence est attribuée à la labilité des ponts polysulfures [16] : l'énergie de la liaison S-S étant

relativement faible, les ponts de réticulation vont se rompre avant les liaisons C–C du squelette de la chaîne, et pourront ensuite se reformer. Ainsi les matériaux obtenus par vulcanisation conventionnelle sont capables de relaxer les contraintes internes par scission des ponts de réticulation. Ces derniers se reforment à un autre point d'attache permettant au matériau de continuer à accommoder une contrainte importante. Ce mécanisme confère au matériau vulcanisé de bonnes propriétés à la rupture et en fatigue, associées à un fort taux de relaxation de contrainte et de fluage.

2.2. Influence du réseau de réticulation sur les propriétés en vieillissement

Certaines pièces en élastomère travaillent à haute température (les pièces situées sous le capot d'une voiture par exemple) et doivent pouvoir conserver une bonne tenue mécanique dans ces conditions. La résistance au vieillissement est donc une propriété indispensable pour ce type de matériaux. Elle dépend du type de gomme utilisée et peut être améliorée en ajoutant des agents antioxydants et antiozonants. Mais la tenue au vieillissement dépend également de la nature et de la stabilité des ponts de réticulation.

La Figure 8 montre l'énergie de dissociation des liaisons C-C ainsi que celles de différents liens polysulfures [14]. Lorsque le nombre d'atomes de soufre augmente, les ponts polysulfures deviennent de plus en plus faciles à rompre par un apport d'énergie thermique ou mécanique. Ceci explique les différences de comportement entre les différents systèmes de réticulation. Les ponts C-C étant très stables, les matériaux réticulés par le peroxyde présentent une bonne résistance au vieillissement, et vont très peu fluer sous l'application d'une contrainte [17]. Pour les matériaux réticulés au soufre, la résistance au vieillissement va dépendre du type de vulcanisation employée. Dans les systèmes conventionnels, sous l'effet de la température, les ponts polysulfures de faible énergie se décomposent rapidement en ponts monosulfures. L'excès de soufre libéré est susceptible de créer de nouveaux ponts de réticulation. Parallèlement, certains points de réticulation disparaissent et donnent naissance à des sulfures cycliques, des groupes pendants ou des structures oléfiniques conjuguées. Cet effet en général prédominant est à l'origine du phénomène de réversion : un temps de cuisson trop long va entraîner une diminution de la densité de réticulation et une dégradation des propriétés mécaniques. Dans le cas d'une vulcanisation efficace au contraire, les ponts monosulfures sont beaucoup plus stables et la tenue au vieillissement va se trouver améliorée.

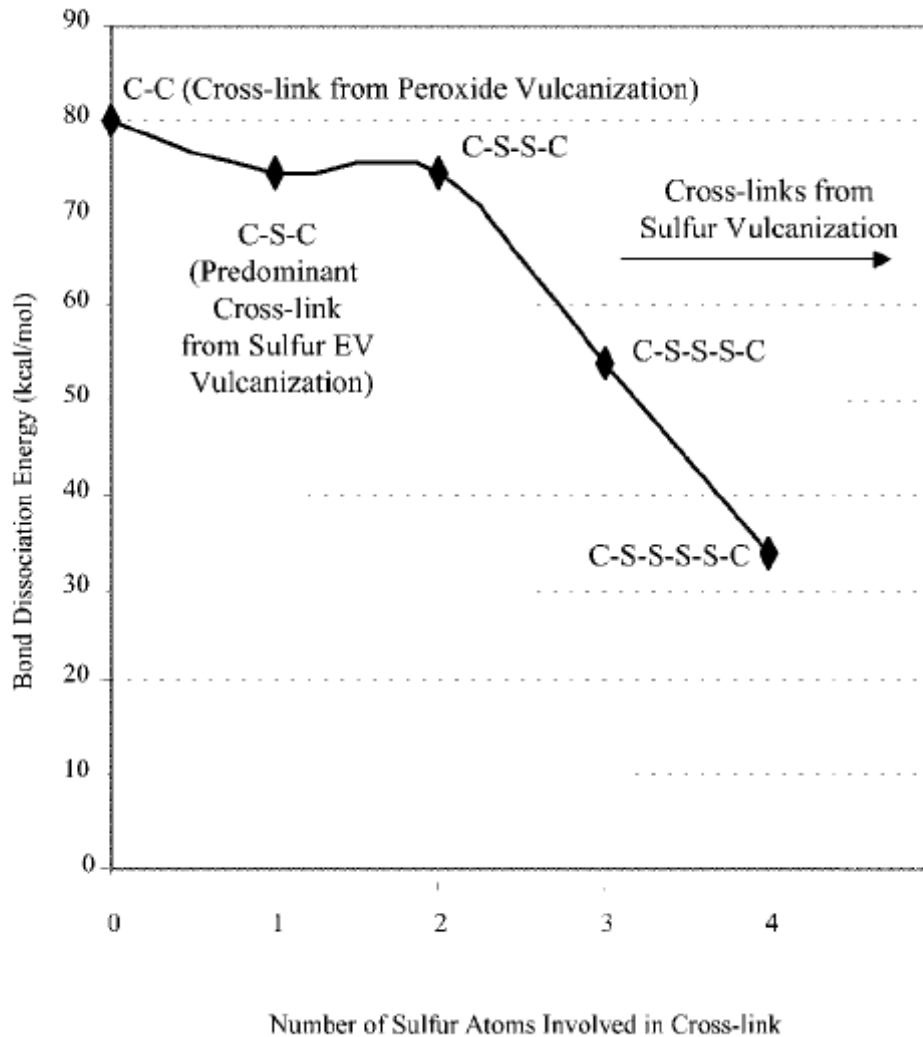


Figure 8 : Influence du nombre d'atomes de soufre dans les ponts de réticulation sur l'énergie de liaison. D'après [14].

2.3. Compromis fatigue-vieillessement

On comprend donc aisément que la tenue en fatigue et la résistance au vieillissement évoluent en sens contraire (cf. Figure 9). Les liaisons stables thermiquement (ponts C–C ou monosulfures) ne présentent aucune flexibilité pour accommoder les contraintes en fatigue. Ainsi, un système de réticulation plus efficace améliorera la stabilité thermique du caoutchouc naturel vulcanisé, mais réduira les performances dynamiques. Au contraire, un réseau composé principalement de ponts polysulfures aura de bonnes propriétés mécaniques, mais

sera sensible à la réversion. Le système de réticulation semi-efficace (SEV) est en général le compromis choisi.

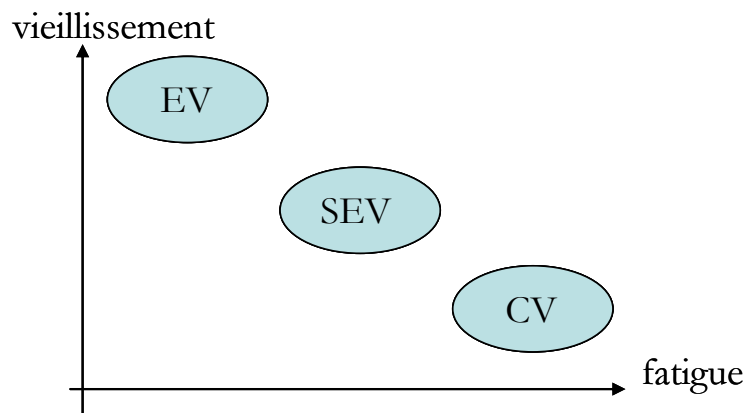


Figure 9 : Evolution de la tenue en fatigue et au vieillissement pour les différents systèmes de réticulation au soufre.

De précédents travaux ont montré qu'il était possible de limiter la réversion en améliorant la solubilité des complexes de zinc dans la matrice élastomère [18]. On utilise pour cela des accélérateurs thiurames, dithiocarbamates ou dithiophosphates conjointement avec des espèces sulfénamides, ou des mélanges d'acides carboxyliques aliphatiques et aromatiques. Ces espèces vont désulfurer les ponts polysulfures formés en début de réaction et donc augmenter la proportion de ponts monosulfures. Malheureusement, l'impact de ces systèmes est équivalent à une réticulation plus efficace : les matériaux sont plus stables thermiquement, mais leurs propriétés en fatigue se détériorent. Une autre approche consiste à former des ponts de réticulation hybrides en utilisant le hexaméthylène bithiosulfate disodique (DHTS, Figure 10). Les ponts formés vont alors être composés d'atomes de soufre séparés par une chaîne alkyle (cf. Figure 11). Le nombre d'atomes de soufre initial dépend du mode de vulcanisation. Pendant le traitement thermique, les ponts vont subir une désulfuration, mais la flexibilité du pont final est assurée par l'espaceur alkyle. Ces matériaux vont alors présenter à la fois de bonnes propriétés en fatigue et en vieillissement. Malheureusement, cette solution nécessite l'emploi d'un agent réticulant très spécifique et donc coûteux.

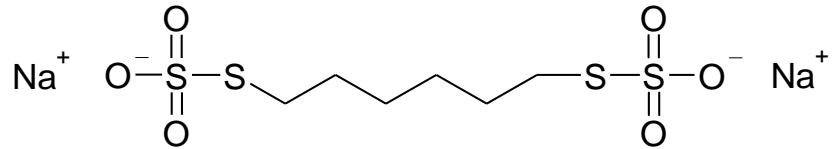


Figure 10 : Formule chimique du DHTS.

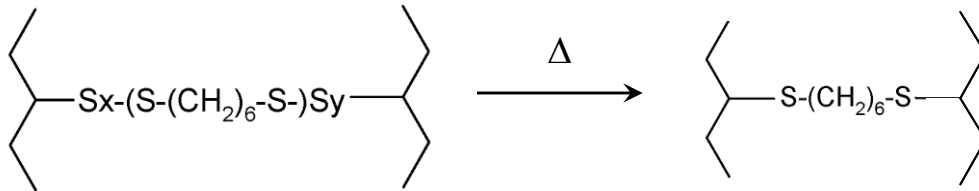


Figure 11 : Points de réticulation hybrides formés par le DHTS. D'après [18].

Une autre solution consiste à remplacer les ponts polysulfures après leur destruction thermique, pour éviter la diminution de la densité de réticulation. Le 1,3-(bis-citraconimidométhyl)benzène ou Perkalink®900 va réagir avec les diènes ou triènes conjugués formés lors de la réversion, *via* une réaction de Diels-Alder. Cette réaction n'intervient qu'après dégradation des ponts et permet de maintenir une densité de réticulation constante.

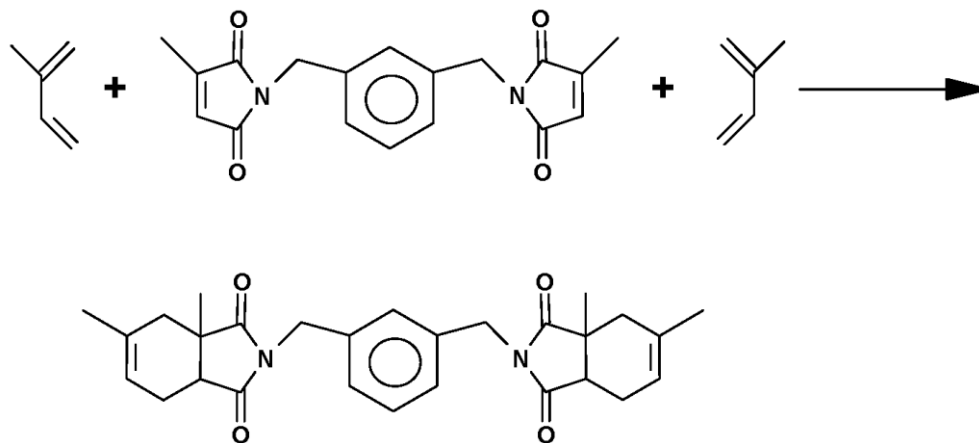


Figure 12 : Mécanisme d'action du Perkalink®900. D'après [18].

Dans les exemples cités, les auteurs ont cherché à améliorer la vulcanisation au soufre, en modifiant la formulation. Dans le travail présenté ici, nous proposons de déplacer le compromis fatigue-vieillessement en formant un réseau différent de celui obtenu par la vulcanisation au soufre ou la réticulation par le peroxyde. Les ponts de réticulation devront

être à la fois flexibles et stables thermiquement. Pour cela, nous avons travaillé sur un élastomère proche du caoutchouc naturel, mais présentant une nouvelle fonctionnalité : le caoutchouc naturel époxydé. Cet élastomère conserve la plupart des propriétés du caoutchouc naturel (notamment la capacité à cristalliser sous contrainte) tout en possédant une double fonctionnalité pour la réticulation : les doubles liaisons et les sites époxy. Nous avons exploité la réactivité des cycles oxiranes en effectuant la réticulation par des acides dicarboxyliques (cf. Figure 13). Le réseau ainsi formé est constitué de ponts esters, la longueur et la nature des ponts pouvant être modifiées en choisissant judicieusement le diacide utilisé.

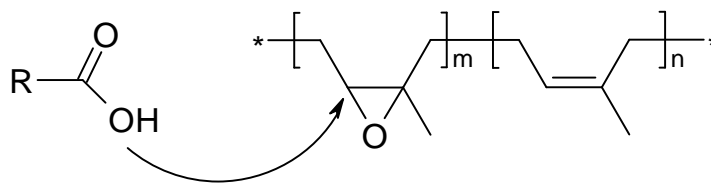


Figure 13 : Réticulation du caoutchouc naturel époxydé par les acides dicarboxyliques. m : degré d'époxydation, $m+n=1$.

3. Le caoutchouc naturel époxydé

3.1. Procédé d'époxydation

Modifier chimiquement un polymère est un moyen facile de produire de nouveaux polymères ou d'améliorer les propriétés d'un polymère existant. De plus, l'introduction de nouvelles fonctionnalités chimiques permet de greffer certaines molécules ou de modifier la réactivité. Dans les années 1980, on a cherché à améliorer les propriétés du caoutchouc naturel, notamment sa résistance aux huiles, en l'époxydant avec de l'acide peracétique ou de l'acide performique [19,20]. L'ouverture des sites époxy et les réactions parasites pouvaient être évitées en contrôlant la température de la réaction et la concentration en acide dans le milieu [21,22]. Cette méthode nécessitait de préparer le peracide avant de l'ajouter au latex ou à une solution de NR. Mais pour des raisons économiques, il était plus intéressant de former l'agent oxydant *in situ* dans le latex. La méthode d'époxydation couramment employée aujourd'hui consiste à former l'acide performique *in situ* dans la solution de latex, en ajoutant au milieu de l'acide formique et de l'eau oxygénée [23]. L'effet de différents paramètres sur

la formation de produits secondaires a été étudiée [24] et les conditions de réaction optimisées. Conduire l'époxydation à 50 °C, en présence de 3 à 5 phr de surfactant non-ionique, dans une solution de latex à 20% d'extrait sec de gomme, permet d'éviter la furanisation ou l'ouverture de cycles. De cette manière, des ENRs de tout degré d'époxydation peuvent être préparés.

L'époxydation conserve la configuration *cis* du polyisoprène. Le degré d'époxydation obtenu peut être estimé par RMN ^1H , en faisant le rapport des intensités des signaux à 2.7 ppm (proton situé sur le cycle oxirane) et à 5.1 ppm (proton en alpha de la double liaison des unités isoprènes). Une autre mesure peut être obtenue par spectroscopie infrarouge, en comparant l'intensité de la bande à 870 cm^{-1} , qui correspond à la déformation asymétrique du groupe époxy, avec l'intensité de la bande à 835 cm^{-1} , qui correspond à la déformation hors du plan de la liaison $=\text{C}-\text{H}$ [25].

Davey et Loadman ont montré, en couplant des méthodes de titrage, des mesures d'infrarouge et de DSC, que les cycles oxiranes étaient répartis de façon aléatoire sur la chaîne [25]. Ces observations ont été confirmées par spectroscopie RMN ^{13}C . Bradbury et Perera ont identifié tous les pics correspondant aux carbones méthylènes, en terme de triades [26]. En comparant les intensités des différentes séquences avec les probabilités d'existence pour une distribution aléatoire, ils ont montré que l'époxydation des unités polyisoprènes est un processus aléatoire, que ce soit en solution homogène et en latex. Ils ont confirmé ce résultat en analysant, par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, les fragments obtenus par ozonolyse de l'ENR [27].

3.2. Propriétés de l'ENR

Les propriétés du caoutchouc naturel sont modifiées au fur et à mesure que l'on augmente le degré d'époxydation. Pour notre étude nous disposons de trois grades d'ENR : ENR10, ENR25 et ENR50, contenant respectivement 10, 25 et 50% en moles de sites époxy. La température de transition vitreuse augmente linéairement avec le taux d'époxydation de la gomme (cf. Figure 14), ce qui entraîne une diminution de la résilience (augmentation de l'amortissement). La présence de sites époxy rend également la matrice plus polaire, ce qui confère aux ENRs des propriétés de résistance aux huiles [28,29], une faible perméabilité aux gaz [30], et une meilleure compatibilité avec des polymères portant des groupes polaires, tels que le polyamide [31] ou le polychlorure de vinyle (PVC) [32]. Contrairement à NR, il est

possible d'obtenir un degré de renforcement comparable au noir de carbone par de la silice sans utiliser d'agents de couplage [22]. Les interactions spécifiques entre les sites époxy et les silanols à la surface des charges seraient à l'origine de cet effet.

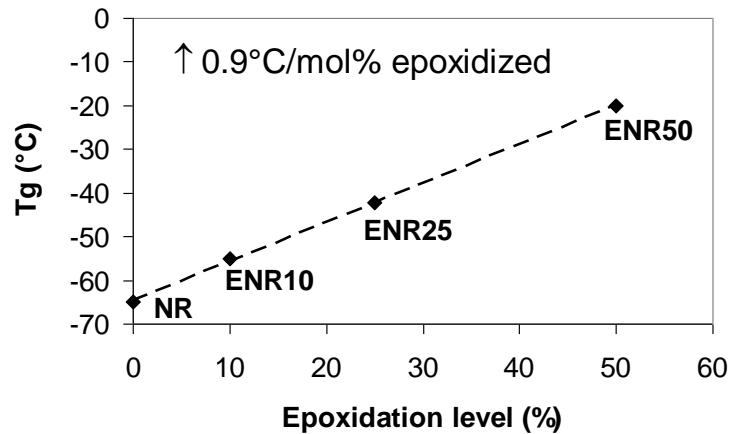


Figure 14 : Evolution de la température de transition vitreuse avec le taux d'époxydation du caoutchouc naturel. Mesures effectuées sur les différents grades d'ENR à notre disposition.

L'ENR est l'un des seuls dérivés du caoutchouc naturel qui conserve la capacité de cristalliser sous contrainte, présentant ainsi de bonnes propriétés à la rupture et une résistance à la propagation de fissures [33]. Ceci s'explique par le fait que les ENRs sont stéréoréguliers, la configuration *cis* étant préservée lors du processus d'époxydation, et que des réarrangements mineurs de la maille cristalline permettent d'y inclure les groupes oxiranes. Le pourcentage de cristallinité reste pratiquement constant jusqu'à 50% de modification. Au-delà, il diminue fortement [33].

En ce qui concerne la stabilité thermique de l'ENR, des essais de thermogravimétrie ont montré que la dégradation thermique (sous azote) des ENRs est une réaction en une seule étape [34]. La température de dégradation thermique, ainsi que l'énergie d'activation du processus, augmentent avec le taux d'époxydation de la gomme [35]. Les ENRs les plus époxydés sont donc les plus stables thermiquement (cf. Chap 6.3.2.2). La dégradation thermo-oxydative (en présence d'oxygène) est un processus beaucoup plus complexe, qui fait intervenir plusieurs réactions. Dans le caoutchouc naturel, les sites réactifs pour l'oxydation sont les doubles liaisons. La réaction avec l'oxygène de l'air donne naissance à des hydroperoxydes, des carbonyles et des hydroxyles. L'oxydation des ENRs produit le même type de composés, mais elle implique à la fois les doubles liaisons et les sites époxy [36]. Le

taux d'oxydation augmente avec la température et le processus est supposé être auto-catalytique.

3.3. Réticulation de l'ENR

L'ENR présente une double fonctionnalité pour la réticulation : il peut être réticulé *via* les doubles liaisons, comme le caoutchouc naturel, mais également *via* les oxiranes.

➤ *Réticulation de l'ENR par les méthodes classiques : soufre et peroxyde*

Tout comme le caoutchouc naturel, l'ENR peut être réticulé par des méthodes classiques telles que la vulcanisation au soufre ou la réticulation à l'aide de peroxydes. La réticulation au peroxyde de l'ENR seul est peu décrit dans la littérature [37,38]. Elle permet néanmoins d'obtenir des matériaux présentant une grande stabilité thermique

Lors de la vulcanisation, le soufre réagit préférentiellement avec les doubles liaisons des unités isoprènes plutôt qu'avec les sites époxy. Cependant, la vulcanisation des ENRs est plus efficace que celle de NR. Deux explications peuvent être avancées. D'une part, l'ENR contient des doubles liaisons isolées, ce qui inhibe la formation de liens sulfures intramoléculaires et augmente donc la densité de réticulation. D'autre part, les sites époxy adjacents aux doubles liaisons auraient un rôle activateur, ce qui expliquerait que la réaction démarre plus vite dans les matériaux à fort taux d'époxydation [39].

Malgré une meilleure réactivité des ENRs, la vulcanisation conventionnelle (fort taux de soufre) n'est pas recommandée pour ce type d'élastomères car les matériaux obtenus présentent de mauvaises propriétés en vieillissement. Des études ont en effet démontré que des acides, issus de la décomposition thermique des dérivés soufrés, étaient susceptibles de réagir avec les sites époxy pour former des liaisons éthers, ce qui entraîne un durcissement des échantillons vulcanisés [40]. Comme pour le caoutchouc naturel, de meilleures propriétés en vieillissement peuvent être obtenues en utilisant un système de vulcanisation plus efficace, même si elles s'accompagnent d'une perte de la résistance à la fatigue [37]. Dans les vulcanisations EV ou SEV, les acides formés par oxydation seraient neutralisés par l'excès de résidus aminés provenant des accélérateurs ou par les complexes zinc-accélérateur présents en grande concentration. Ainsi, des propriétés comparables aux systèmes NR peuvent être atteintes.

➤ *Réticulation de l'ENR par ouverture des sites époxy*

L'ENR étant un caoutchouc naturel fonctionnalisé, il peut également réagir par ouverture des cycles époxy [10]. L'ENR peut être réticulé par des amines ou des dérivés aminés. Ainsi, la réticulation de l'ENR par la *p*-phénylènediamine a pu être réalisée à 180 °C en masse, en présence de bisphénol A [41]. Les matériaux obtenus sont plus rigides que les échantillons vulcanisés au soufre. Ceci est lié à une augmentation de la température de transition vitreuse due aux liaisons hydrogènes du bisphénol A avec la matrice et aux points de réticulation stériquement encombrés. Le même protocole a été utilisé pour la réticulation de l'ENR avec la 3-amino-1,2,4-triazole [42]. Un autre procédé de réticulation possible est la réaction par voie humide avec les aminosilanes, basé sur le procédé *sol-gel* [43]. L'ENR est d'abord pré-réticulé par le 3-aminopropyléthoxysilane (APS), la réaction étant catalysée par un phénol. La réaction de réticulation se poursuit en milieu aqueux. Dans l'eau, les groupements silanes subissent des réactions d'hydrolyse et de condensation, ce qui forme des ponts silanes et des points de réticulation. Le même principe peut être utilisé pour obtenir des échantillons renforcés par de la silice. Dans ce cas, le précurseur ENR-APS est gonflé dans un précurseur de silice (le tétraéthyl orthosilicate par exemple) avant d'être plongé dans l'eau. Les réactions d'hydrolyse et de condensation permettent de former les particules de silice *in situ* dans le matériau ce qui permet d'obtenir de bonnes propriétés de renforcement. Alex et De ont exploité la réactivité des groupements halogénés vis-à-vis des époxy et réalisé des mélanges réticulables à base d'ENR et de polyéthylène chlorosulfoné, de néoprène, d'élastomères halobutyles ou de PVC [44]. Brosse et Soutif ont étudié la modification chimique du polyisoprène époxydé par ouverture de cycles. Ils ont été capables de greffer de l'ENR liquide par des alcools [45], des amines et des acides alkylphosphoniques, à la fois en solution et en masse [46].

➤ *Réaction de l'ENR avec les acides carboxyliques*

Plusieurs études ont montré que les acides monocarboxyliques sont capables de réagir avec l'ENR pour former des β -hydroxy-esters le long de la chaîne [47]. Ces travaux concernaient l'acide benzoïque [48-50], l'acide naphtylacétique [51], ou des acides acryliques dont le greffage permettaient d'obtenir des matériaux photo-réticulables [46,52]. Dans la majorité des cas, les réactions ont été réalisées en solution, avec des polyisoprènes époxydés de faible masse molaire.

En revanche, peu de littérature concerne la réaction de l'ENR avec des acides di- ou multifonctionnels. La réticulation de l'ENR par l'acide adipique, ainsi que le renforcement des échantillons par le noir de carbone, ont été étudiés et comparés aux méthodes classiques de vulcanisation [37,53]. L'ENR a également été réticulé par des polymères, comme le caoutchouc nitrile fonctionnalisé par des acides carboxyliques [44], ou des polycaprolactones modifiées acide carboxylique aux extrémités [54].

Conclusion

Dans cette étude, nous proposons donc de former un réseau différent de celui obtenu par la vulcanisation au soufre ou la réticulation par le peroxyde, afin de déplacer le compromis fatigue-vieillessement. Les ponts de réticulation devront être à la fois flexibles et stables thermiquement. Pour cela, nous avons choisi de travailler sur un élastomère proche du caoutchouc naturel, mais présentant une nouvelle fonctionnalité : le caoutchouc naturel époxydé. Cet élastomère conserve la plupart des propriétés du caoutchouc naturel (notamment la capacité à cristalliser sous contrainte) tout en possédant une double fonctionnalité pour la réticulation : les doubles liaisons et les sites époxy. Nous avons voulu exploiter la réactivité des cycles oxiranes pour créer un réseau tridimensionnel. Des essais préliminaires ayant montré que, dans nos systèmes, les diacides étaient plus réactifs que les diamines, nous avons utilisé des acides dicarboxyliques comme agents réticulants. Le réseau ainsi formé est constitué de ponts esters, la longueur et la nature des ponts pouvant être modifiées en choisissant judicieusement le diacide utilisé.

References

1. Treloar LRG. In: *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
2. Gent AN. *Trans Faraday Soc* 1954;50:521-533.
3. Toki S, Fujimaki T, Okuyama M. *Polymer* 2000;41:5423-5429.
4. Murakami S, Senoo K, Toki S, Kohjiya S. *Polymer* 2002;43:2117-2120.
5. Trabelsi S, Albouy PA, Rault J. *Macromolecules* 2003;36:7624-7639.
6. Bunn CW. *Proc R Soc A* 1942;180:40-66.
7. Toki S, Sics I, Ran S, Liu L, Hsiao BS. *Macromolecules* 2002;35:6578-6584.
8. Flory PJ. *J Chem Phys* 1947;15:397-408.
9. Toki S, Scics I, Ran S, Liu L, Hsiao BS. *Polymer* 2003;44:6003-6011.
10. Akiba M, Hashim AS. *Prog Polym Sci* 1997;22:475-521.
11. Campbell DS. *J Appl Pol Sc* 1969;13:1201-1214.
12. Zaper AM, Koenig JL. *Rubber Chem Technol* 1987;60:252-277.
13. Chan BL, Elliott DJ, Holley M, Smith JF. *J Polym Sci: Symposium* 1974;48:61-86.
14. Dluzneski PR. *Rubber Chem Technol* 2001;74:451-492.
15. Mars WV, Fatemi A. *Rubber Chem Technol* 2004;77:391-412.
16. Chun H, Gent AN. *Rubber Chem Technol* 1996;69:577-590.
17. Buzaré JY, Silly G, Emery J, Boccaccio G, Rouault E. *Eur Polym J* 2001;37:85-91.
18. Datta RN, Huntink NM, Datta S, Talma AG. *Rubber Chem Technol* 2007;80:436-480.
19. Gelling IR. *Rubber Chem Technol* 1985;58:86-96.
20. Gan SN, Hamid ZA. *Polymer* 1997;38:1953-1956.
21. Burfield DR, Lim KL, Law KS. *J Appl Pol Sc* 1984;29:1661-1673.
22. Baker CSL, Gelling IR, Newell R. *Rubber Chem Technol* 1985;58:67-85.
23. Gelling IR. *British Pat* 2113692, 1982.
24. Ng SC, Gan LH. *Eur Polym J* 1981;17:1073-1077.
25. Davey JE, Loadman MJR. *Br Polym J* 1984;16:134-138.
26. Bradbury JH, Perera MCS. *J Appl Pol Sc* 1985;30:3347-3364.
27. Perera MCS, Elix JA, Bradbury JH. *J Appl Pol Sc* 1988;36:105-116.
28. Hashim AS, Kohjiya S. *Kautsch Gummi Kunstst* 1993;46:208-213.

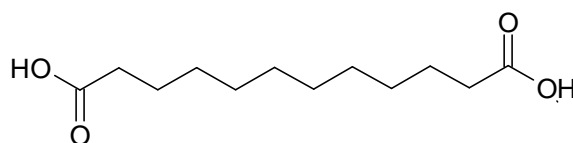
29. Tanrattanakul V, Wattanathai B, Tiangjunya A, Muhamud P. *J Appl Pol Sc* 2003;90:261-269.
30. Johnson T, Thomas S. *Polymer* 1999;40:3223-3228.
31. Bibi AN, Boscott DA, Butt T, Lehrle RS. *Eur Polym J* 1988;24:1127-1131.
32. Koklas SN, Sotiropoulou DD, Kallitsis JK, Kalfoglou NK. *Polymer* 1991;32:66-72.
33. Davies CKL, Wolfe SV, Gelling IR, Thomas AG. *Polymer* 1983;24:107-113.
34. Li S, Chen Y, Zhou J, Li P, Zhu C, Lin M. *J Appl Polym Sci* 1998;67:2207-2211.
35. Heping Y, Sidong L, Zheng P. *J Therm Anal Calorim* 1999;58:293-299.
36. Poh BT, Lee KS. *Eur Polym J* 1994;30:17-23.
37. Varughese S, Tripathy DK. *Polym Degrad Stabil* 1992;38:7-14.
38. Johnson T, Thomas S. *J Macromol Sci Part B: Phys* 1997;36:401-416.
39. Sadequl AM, IShiaku US, Poh BT. *Eur Polym J* 1999;35:711-719.
40. Gelling IR, Morrison NJ. *Rubber Chem Technol* 1985;58:243-247.
41. Hashim AS, Kohjiya S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1994;32:1149-1157.
42. Chang YW, Mishra JK, Cheong JH, Kim DK. *Polym Int* 2007;56:694-698.
43. Hashim AS, Kohjiya S, Ikeda Y. *Polym Int* 1995;38:111-117.
44. Alex R, De PP, De SK. *J Polym Sci Part C: Polym Lett* 1989;27:361-367.
45. Challioui A, Derouet D, Oulmidi A, Brosse JC. *Polym Int* 2004;53:1052-1059.
46. Brosse JC, Campistron I, Derouet D, El Hamdaoui A, Houdayer S, Reyx D, Ritoit-Gillier S. *J Appl Pol Sc* 2000;78:1461-1477.
47. Soutif JC, Brosse JC. *React Polym* 1990;12:133-153.
48. Gan SN, Burfield DR. *Polymer* 1989;60:1903-1908.
49. Soutif JC, Brosse JC. *Makromol Chem* 1984;185:839-846.
50. Copeland JK, Thames SF. *J Coat Technol* 1994;66:59-62.
51. Brosse JC, Klinpituksa P, Soutif JC. *Makromol Chem* 1992;193:315-321.
52. Decker C, Nguyen Thi Viet T, Le Xuan H. *Eur Polym J* 1996;32:549-557.
53. Loo CT. In: *Proceedings of the International Rubber Conference*. Kuala Lumpur: Rubber Research Institute of Malaysia. 1985. p. 368-385.
54. Tsukahara Y, Yonemura T, Hashim AS, Kohjiya S, Kaeriyama K. *J Mater Chem* 1996;6:1865-1870.

Chapitre 2

Chapitre 2

Optimiser la densité de réticulation

Des caoutchoucs naturels époxydés de différents grades étaient à notre disposition : ENR10, ENR25 et ENR50, contenant respectivement 10, 25 et 50 % molaire de groupes époxy. L'agent réticulant que nous avons choisi est un acide dicarboxylique, à chaîne alcane linéaire : l'acide dodécanedioïque (DA). Ce composé de 12 carbones possède une chaîne suffisamment longue pour apporter de la flexibilité au réseau, tout en étant disponible à un prix raisonnable.



Formule chimique de l'acide dodécanedioïque (DA)

Si l'on place un mélange ENR/DA dans un rhéomètre plan-plan à 180 °C, on mesure une augmentation du module élastique G' . Cette augmentation, due à la formation de ponts entre les chaînes, nous indique que la réaction de réticulation a effectivement lieu.

Au cours de l'étude présentée dans ce chapitre, nous avons cherché à optimiser la densité de réticulation. Pour cela, nous avons étudié les propriétés cinétiques, mécaniques et thermiques de mélanges ENR10/DA et ENR25/DA, contenant différentes proportions de DA. Les mesures rhéologiques des différents systèmes ont permis d'établir l'ordre de la réaction par rapport au diacide. Comme attendu, le module atteint augmente avec le taux de diacide. Cependant, un comportement non-linéaire apparaît pour les fortes concentrations en DA. Cette tendance se confirme au niveau des propriétés thermiques. Des expériences de DSC comparant la réticulation par un diacide avec la réaction avec un monoacide, permettent d'avancer une explication. Les mesures de traction sur des échantillons réticulés ont montré l'existence d'un ratio ENR/DA optimal. Cet optimum dépend du taux d'époxydation de la gomme. Ces résultats sont rassemblés dans l'article ci-après (Polymer 2010;51:5903-5909).

Epoxidized Natural Rubber/Dicarboxylic Acid Self-Vulcanized Blends

Myriam Pire^a, Sophie Norvez^a, Ilias Iliopoulos^a, Benoît Le Rossignol^b, Ludwik Leibler^a

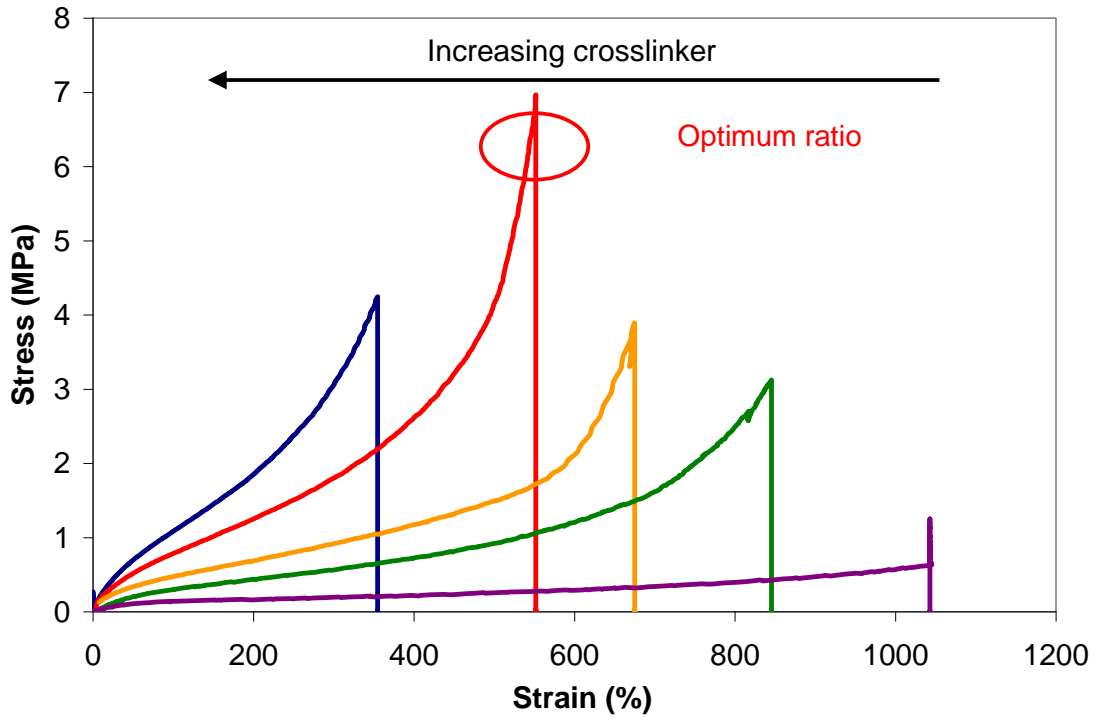
^a *Matière Molle et Chimie, ESPCI ParisTech - CNRS, UMR-7167
10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France*

^b *Hutchinson SA Centre de Recherche, rue Gustave Nourry, BP31
45120 Chalette sur Loing Cedex, France*

Polymer 2010;**51**:5903-5909.

ABSTRACT

Curing behaviour as well as mechanical properties of binary blends of epoxidized natural rubber (ENR) and dodecanedioic acid (DA) were investigated for development of self-vulcanizable elastomer blends. Cross-linking reaction at 180 °C of reactive functional rubber containing 25 and 10 mol% epoxide groups was followed by rheology. The properties of the cured materials were studied by dynamic mechanical analysis, stress-strain experiments, and DSC measurements. It was shown that a specific ratio ENR/DA gave rise to optimum mechanical properties. This ratio decreases together with the epoxidation level of the rubber. DSC measurements revealed that the glass transition temperature of the cured material increases nonlinearly at high concentrations of cross-linking agent. By comparing cross-linking with DA and reaction with monofunctional lauric acid, this behaviour was attributed to polar interactions due to free carboxylic groups of pending diacid grafts.



Graphical abstract: A specific ratio of crosslinking agent gives rise to optimum mechanical properties of cured ENR25.

1. Introduction.

Epoxidized natural rubber (ENR) is a material of great interest, exhibiting a double functionality for cross-linking (double bonds and epoxy sites), while retaining most of the properties of natural rubber [1,2]. By epoxidation of NR (natural rubber) in solution or at the latex stage, ENR of any degree of epoxidation can be prepared [3]. The resulting ENRs exhibit a random distribution of the epoxy groups along the polymer backbone [4].

A gradual change in the properties of these materials occurs with increasing epoxidation level [5,6]. Most of the studies were however confined to ENR25 and ENR50 (25 and 50 mol% epoxidation, respectively) which are the commercially available grades. As the level of epoxidation increases, the glass transition temperature T_g goes up linearly, resulting in decreased resilience. Due to the polar nature of the oxirane groups, the epoxidized NR exhibits various useful properties *e.g.* low gas permeability [7], oil resistance [8], as well as enhanced compatibility with polymers bearing polar groups like polyamide [9] or PVC [10]. Besides, unlike other synthetic copolymers based on *cis*-1,4-polyisoprene, ENR is still able to undergo strain crystallization, maintaining high tensile properties and hence resistance to crack propagation up to 50 mol% epoxidation [11]. The epoxidation process which is stereospecific preserves the *cis*-1,4-configuration of the polymer and the oxygen atom is small enough to fit into the crystal lattice with only minor geometrical rearrangements. However the percent crystallinity under strain reduces significantly beyond 50 mol% epoxidation [11]. In addition, a degree of reinforcement comparable to carbon black may be obtained with silica without the use of a coupling agent [5,6]. These materials have thus potential applications including coloured vulcanizates.

Sulphur [12] or peroxides [13] formulations, which require many assisting reagents in addition to the cross-linker, can be employed to cure ENR. Sulphur reacts preferentially with the double bonds rather than with the epoxide groups. However vulcanization by sulphur is more effective than in the case of NR. Model molecules showed that this effect was associated to two main causes. First, epoxide groups contiguous to double bonds might have an activator role. Second, sulphur reaction with double bonds is a radical addition mechanism, which is slowed down by side reactions between adjacent double bonds. Since epoxidized NR contains some isolated double bonds, this effect is reduced [12]. Sulphur vulcanizates of ENR show poor ageing, because thermal decomposition of oxidized sulphides delivers acids which, over time, catalyze ring opening reactions with the formation of ether cross-links, and a subsequent increase in the stiffness of the vulcanizates [12].

As a reactive functional polymer, ENR may alternatively be cross-linked *via* ring opening of the epoxide groups [14]. ENR can be crosslinked by amine compounds [15] or aminosilanes and moisture curing [16]. Several studies have shown that carboxylic monoacids [17], *e.g.* benzoic acid [18,19], naphthylacetic acid [20], methacrylic acid [21] react with ENR to form β -hydroxy-esters along the chain, but only a few studies were concerned with the reaction of ENR with di- or multifunctional acids [13,22-24]. These studies have focused on the behaviour of ENR50.

Herein we report on simple binary blends of dicarboxylic acid and ENR, and subsequent curing at 180 °C. Low levels of epoxidation (10 and 25 mol%) were preferred in an attempt to preserve most of the properties of natural rubber and to minimize the ecological cost of peroxidation. The mechanical properties of the cured materials have been investigated to design a simple self-vulcanized blend having optimum stress-strain behaviour.

2. Experimental

2.1. Materials

ENR10, ENR25 and ENR50, containing respectively 10, 25 and 50 mol% epoxide groups, were supplied by the Tun Abdul Razak Research Centre (Malaysia). Dodecanedioic acid (DA)(99%, Acros) and lauric acid (LA)(98%, Aldrich) were used without further purification. Sulphur, stearic acid, zinc oxide and mercaptobenzothiazole, used in sulphur formulations, were provided by Univar, Umicore, and Flexsys, respectively.

2.2. Sample preparation

Blends of rubber and acid were made in a Haake Polydrive mixer equipped with cam rotors. Dodecanedioic acid (mp: 128-130 °C) was mixed with rubber at 40 °C for about 12 minutes. During mixing the temperature goes up to about 70 °C. Blends with lauric acid (mp: 44-46 °C) were performed at 20 °C under circulation of cooling water, to avoid melting of the acid during the process. Materials were cured for 3 h in a CARVER press at 180 °C under 8 ton pressure.

2.3. Measurements

Curing. Cross-linking process was followed by rheology using a TA Instruments ARES rheometer, in plate-plate geometry (25 mm diameter)(1 Hz frequency, 0.1% strain). To ensure a good contact between the material and the plates, an axial force of 15 N was first applied to the sample. The temperature was raised from 25 °C to 180 °C at 5 °C/min, and then the sample was left under shearing for curing. To validate the results, curing was also studied by following the torque evolution in a Moving Die Rheometer (Monsanto MDR) (1.66 Hz frequency, $\pm 0.5^\circ$ oscillation amplitude). The sample mass used for each testing was about 5g. When comparing data measured with the two rheometers, the origin of time was taken at 180 °C at the minimum of the elastic modulus G' in both cases. Hence, the results are not dependent on the difference of heat treatment underwent by the samples (ramp of temperature from 25 to 180 °C in the ARES, sample introduced in the rheometer pre-heated at 180 °C in the MDR).

Mechanical properties.

Temperature evolution of Young modulus was measured on cured samples using a TA Instruments Dynamical Mechanical Analyzer (DMA), in film tension configuration. Samples cut in a cured rubber sheet (1.5 mm thickness) were submitted to a 1 °C/min temperature ramp from 25 °C to 180 °C (1 Hz, 0.1% strain).

Strain-stress behavior was established using an Instron machine with a crosshead speed of 500 mm/min, until break. Dumbbells of 10 mm of effective length and 2 mm of width (or 25 mm length and 4 mm width for low-deformation samples) were cut in a 1.5 mm thick cured rubber sheet. For each sample, five specimens were tested. Strain was followed using a video extensometer.

Hardness Shore A and resilience of the cured rubbers were measured according to the standards ISO 7619-1 and ISO 4662, respectively.

Differential scanning calorimetry. DSC measurements were performed using a Q1000 series TA Instrument under nitrogen flow. Samples (10 mg) encapsulated in hermetic pans were first submitted to a temperature ramp from 0 °C to 140 °C to equilibrate the system, and then samples underwent a cycle from 140 °C to -100 °C and from -100 °C to 180 °C, at a rate of 10 °C/min.

3. Results and discussion

Blend ratios of ENR25/DA and ENR10/DA binary mixtures are compiled in Table 1. The ratio epoxide/diacid is referred to as p = number of epoxide sites for 1 diacid molecule: the higher the number p , the lower the concentration in DA. For instance, $p = 25$ for ENR25 corresponds to 25 epoxide units for 1 diacid, *i.e.* 1 diacid for 100 total monomer units of the polymer backbone ($M/DA = 100$). The epoxide groups being always in excess compared to the diacid, it follows that $p = 25$ for ENR25 and $p = 10$ for ENR10 should lead to the same quantity of cross-links if all the acid had reacted.

DA (phr)	p_{ENR10}	p_{ENR25}	M/DA
0.8	40	100	400
1.6	20	50	200
3.2	10	25	100
8	4	10	40
16	2	5	20

Table 1: Mix compositions with different epoxide/diacid ratios: DA = Dodecanedioic acid; phr = parts per hundred parts of rubber by weight; p = epoxide sites for 1 diacid molecule; M/DA = total monomer units /diacid.

3.1. Curing behaviour

Figure 1 shows the evolution of elastic modulus for blends of ENR25 **(a)**, or ENR10 **(b)**, with DA, when heating at 180 °C in the ARES rheometer. During the temperature ramp, G' first decreases because of softening of ENR. At 180 °C, the increase of G' shows that the cross-linking reaction becomes effective. The increasing slope of G' with decreasing p indicates that the reaction proceeds faster with increasing amount of diacid. The final elastic modulus increases with decreasing p , which indicates a higher cross-linking density with increasing quantity of diacid.

Rubber cross-linking is usually followed in rheometers having a closed cavity like the MDR. We made measurements in a MDR as well, to check the validity of the results obtained in the ARES rheometer. Figure 2 shows the comparison between elastic modulus measured in the ARES, and elastic modulus G' calculated from the torque S' measured in the MDR:

$$G' \approx \frac{3S'}{2\pi R^3 \gamma}$$

with R the radius of the geometry and γ the strain applied, for blends of DA and ENR25 (a) or ENR10 (b). These data show that ARES rheometer is suitable to follow the cross-linking reaction in the present system.

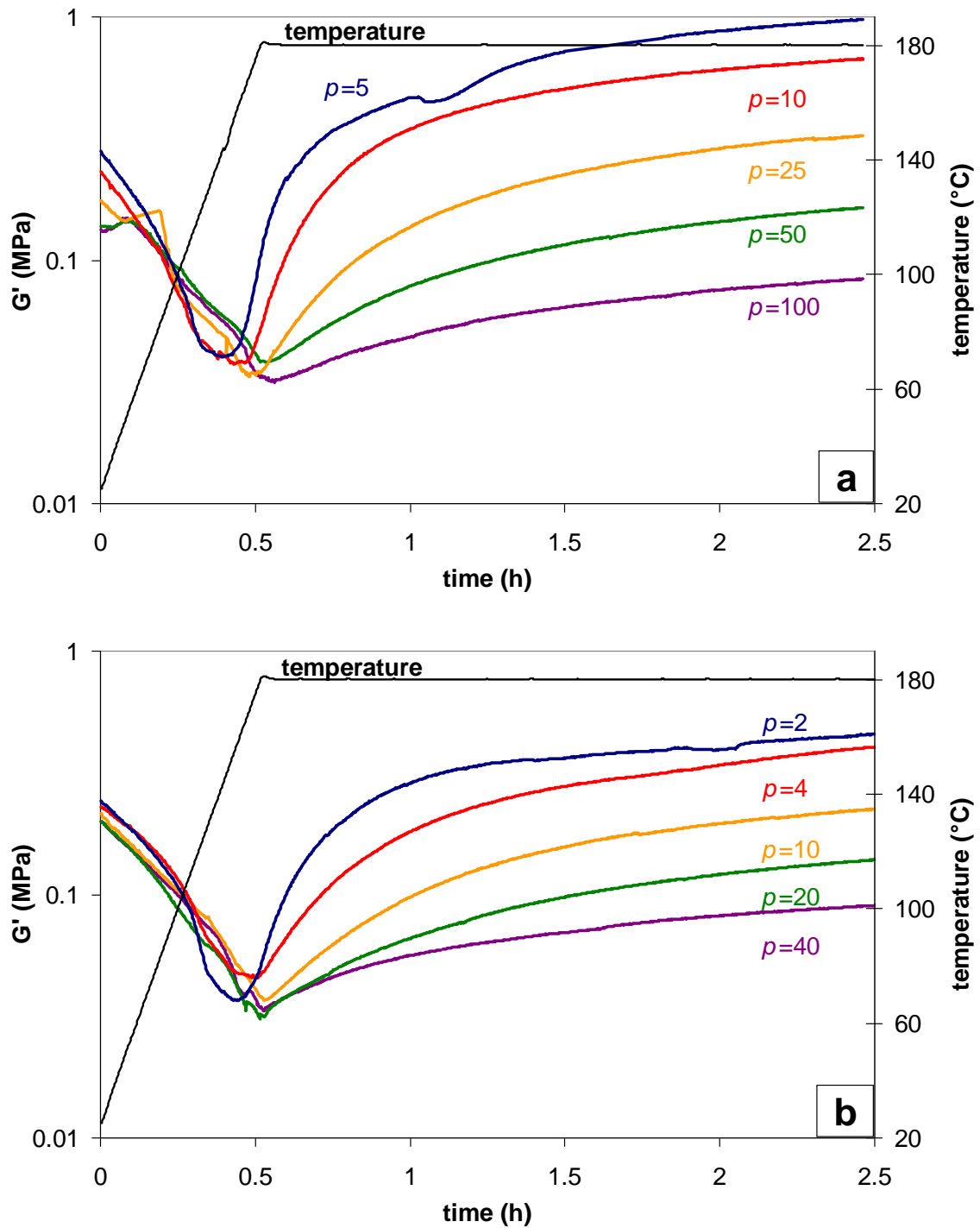


Figure 1: Cross-linking of ENR25 (a) or ENR10 (b) with DA in the ARES rheometer. $T_{max} = 180$ °C.

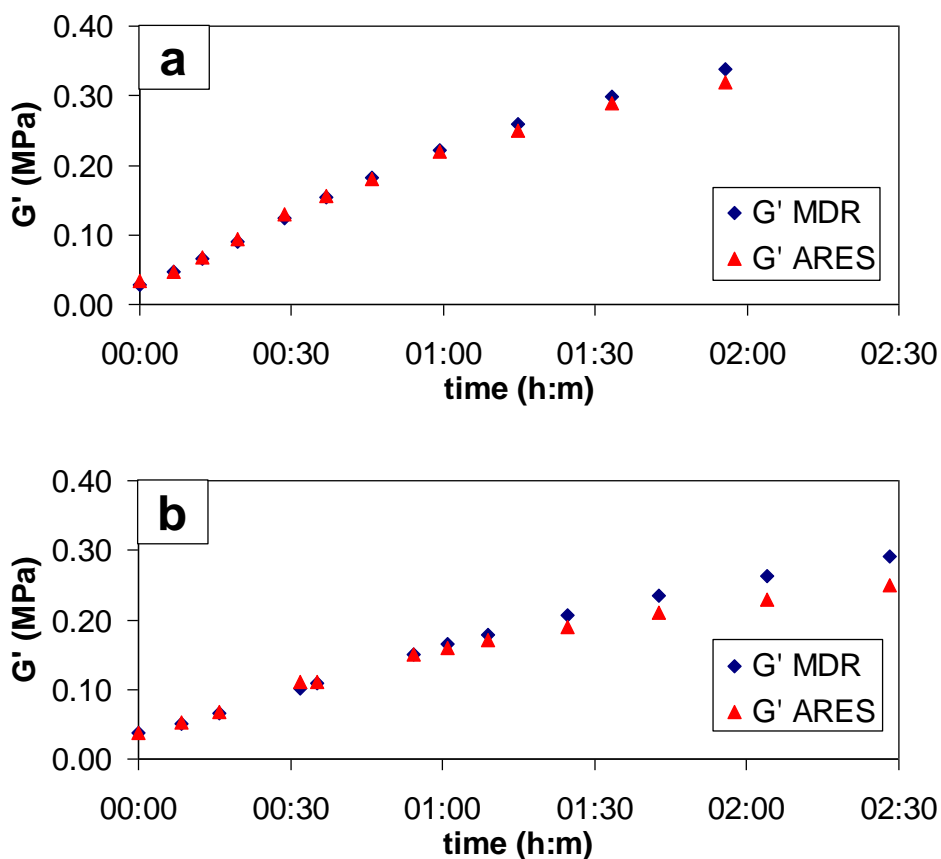


Figure 2: Comparison of results obtained in the ARES rheometer (triangles) and in the MDR rheometer (diamonds) for blends of ENR25 ($p = 25$) (a) or ENR10 ($p = 10$) (b) with DA. $T = 180$ °C.

In Table 2 are summarized the initial rate of reaction v_0 and the maximum of elastic modulus G' (at 2.5 h) for all compositions. To make easier the comparison between experiments, all values of v_0 and G' were normalized by the value at a ratio corresponding to 1 diacid for 100 monomers (in bold in the Table). The initial rate v_0 was estimated by the tangent at the G' curve when the elastic modulus starts increasing. The kinetics of ENR10/DA reaction is slower than the one of ENR25/DA for the same proportion of DA (same M/DA, Table 1), probably because of a lower meeting probability between carboxylic acid functions and epoxide sites in the ENR10 case. However, cured ENR10 exhibits promising mechanical properties (*vide infra*).

ENR25+DA	$\frac{mDA_p}{mDA_{p=25}}$	v_0 (10^{-3} MPa.min $^{-1}$)	$\frac{v_{0p}}{v_{0p=25}}$	G' (MPa)	$\frac{G'_p}{G'_{p=25}}$	E' (MPa)	E'/G'
$p = 100$	0.25	0.7	0.18	0.083	0.26	0.22	2.7
$p = 50$	0.5	1.5	0.4	0.16	0.5	0.54	3.4
$p = 25$	1	3.7	1	0.32	1	1.19	3.7
$p = 10$	2.5	11	3	0.67	2.1	2.72	4.1
$p = 5$	5	17	4.6	0.97	3.0	4.19	4.4

(a)

ENR10+DA	$\frac{mDA_p}{mDA_{p=10}}$	v_0 (10^{-3} MPa.min $^{-1}$)	$\frac{v_{0p}}{v_{0p=10}}$	G' (MPa)	$\frac{G'_p}{G'_{p=10}}$
$p = 40$	0.25	0.8	0.39	0.09	0.4
$p = 20$	0.5	1.2	0.55	0.14	0.6
$p = 10$	1	2.15	1	0.22	1
$p = 4$	2.5	4.85	2.25	0.40	1.8
$p = 2$	5	10	4.69	0.45	2.1

(b)

Table 2: Effect of the epoxide/diacid ratio on the crosslinking reaction of ENR25 (a) or ENR10 (b) with DA. v_0 initial rate; G' elastic modulus measured at 180 °C (2.5 h) in the ARES rheometer; E' Young modulus measured at 180 °C in the DMA on cured samples (3 h at 180 °C).

The elastic modulus G' is proportional to the cross-link density of the network being formed by chemical bonds and physical entanglements. Its change during the time of curing may be associated to the ring-opening reaction. If it is assumed that the change of G' is directly proportional to the extent of the reaction with the diacid, then the rate of reaction may be written as:

$$\frac{dG'}{dt} \propto -\frac{d[DA]}{dt} = Ck[DA]^m [ENR]^n$$

where C is a proportionality constant, k the rate constant, $[DA]$ and $[ENR]$ the concentrations in diacid and epoxy, m and n the respective orders of reaction. For a given ENR (*i.e.* $[ENR]=$ constant), the initial change of G' with time increases with the amount of diacid, as indicated by the increasing slope of G' versus decreasing p in Figure 1. The plot of initial rate v_0 versus diacid concentration (Figure 3) suggests that the reaction is approximately first order with respect to the diacid ($m \approx 1$). This value is in agreement with kinetic studies of the reaction of ENR50 and benzoic acid as determined *via* isothermal differential scanning calorimetry [18,19].

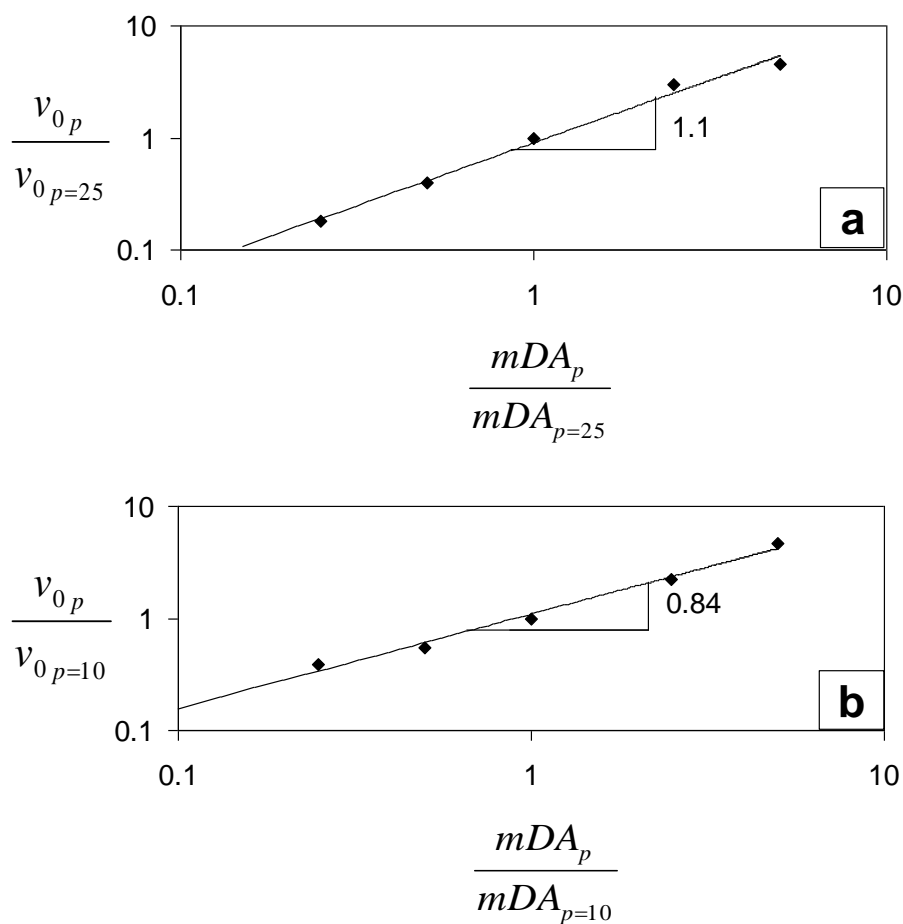


Figure 3: Effect of the amount of diacid on the initial rate of the crosslinking reaction of ENR25 (a) or ENR10 (b) with DA.

At low amount of DA, the maximum value of G' is linearly related to the increase of diacid mass. For the highest proportions of diacid, however, a deviation from the linearity is observed (Figure 4). In these latter cases, the diacid/epoxide reaction becomes less effective. Several causes may be invoked: close vicinity of the crosslinking points, mono-reacted

diacids (pending chains), unreacted residual diacids, or increased density of the network reducing the diffusion of DA. The same effect on G' is observed in the case of ENR10/DA blends.

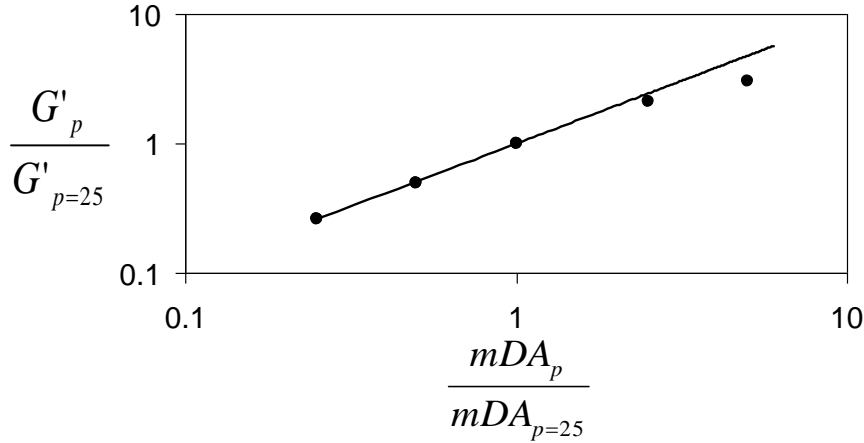


Figure 4: Variation of the normalized value of G' versus the normalized amount of crosslinking agent in ENR25/DA blends.

3.2. Mechanical properties

Mechanical properties of samples cured for 3 h at 180 °C were examined by Dynamical Mechanical Analysis and stress-strain measurements. DMA confirms that with increasing DA concentration (decreasing p), the elastic modulus E' rises whereas the viscous modulus E'' decreases (Figure 5). For $p = 5$ and $p = 10$ systems, an increase of the viscous modulus is observed around 120-130 °C, which may be due to additional relaxations (see 3.3). In Table 2 (a) are compared values obtained for E' at 180 °C and for the maximum of G' measured in the ARES rheometer at the same temperature. Theory predicts:

$$G = \frac{E}{2(\nu + 1)}$$

with ν the Poisson coefficient [25]. For natural rubber, $\nu = 0.5$ [26], hence $E = 3G$. Experimentally, we found E'/G' close to 3 (Table 2 (a)). This ratio is slightly higher for high concentrations in DA. This could be due to the fact that cross-linking reaction is more advanced for cured samples observed in DMA (3 h in the press, instead of 2.5 h including ramp temperature in the rheometer).

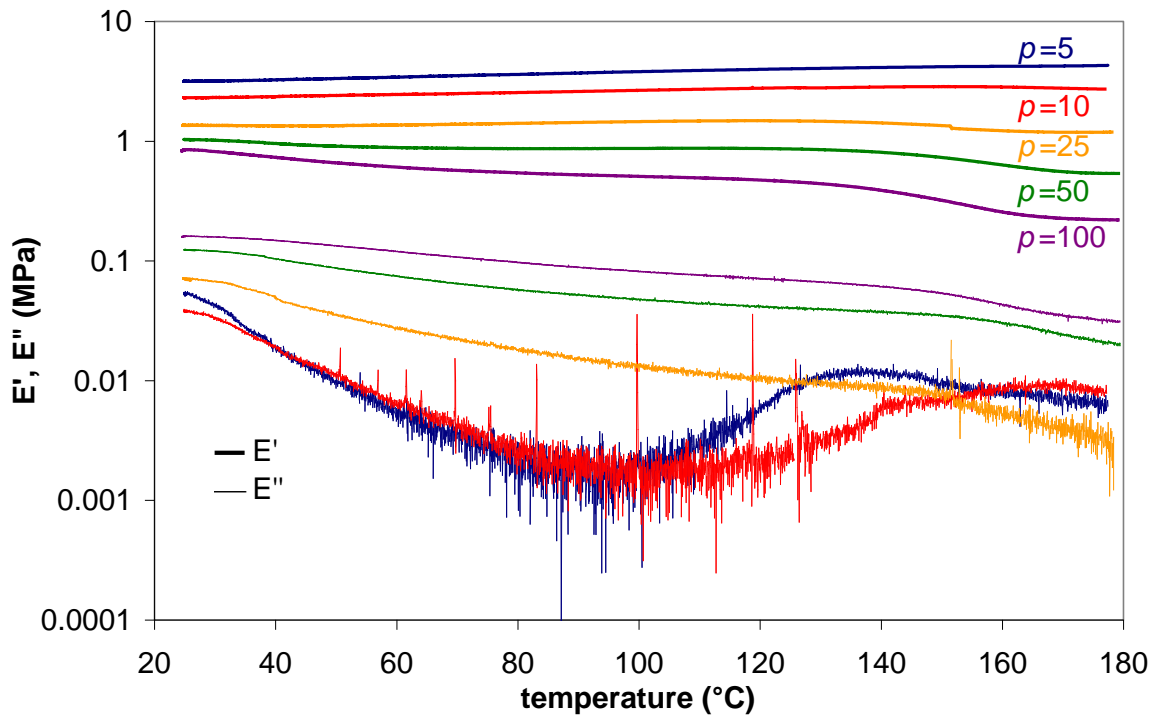


Figure 5: Effect of the epoxide/diacid ratio on Young modulus of ENR25+DA cured samples (3 h at 180 °C). E' and E'' are the elastic and viscous moduli, respectively.

On Figure 6 are presented the strain-stress measurements on samples cured for 3 h in the press at 180 °C. The elongation at break is in average higher with ENR10 than with ENR25, probably because of higher strain-induced crystallization. For ENR25, the ratio $p = 25$ is the optimum tested as it presents the highest tensile strength and a satisfactory elongation at break. When more diacid is incorporated to the rubber, the resulted material becomes brittle. It breaks at low deformation rate, and the curve does not show hyper-elastic behaviour. With less crosslinking agent, the tensile strength decreases and some creep may take place. ENR10 exhibits an optimal behaviour at $p = 4$. Compared to ENR25, this optimum corresponds to a higher amount of diacid per 100 monomers of rubber. Since the crosslinking reaction is slower for ENR10 which contains fewer epoxy sites than ENR25, more crosslinking agent is needed for ENR10 to reach the same modulus as ENR25.

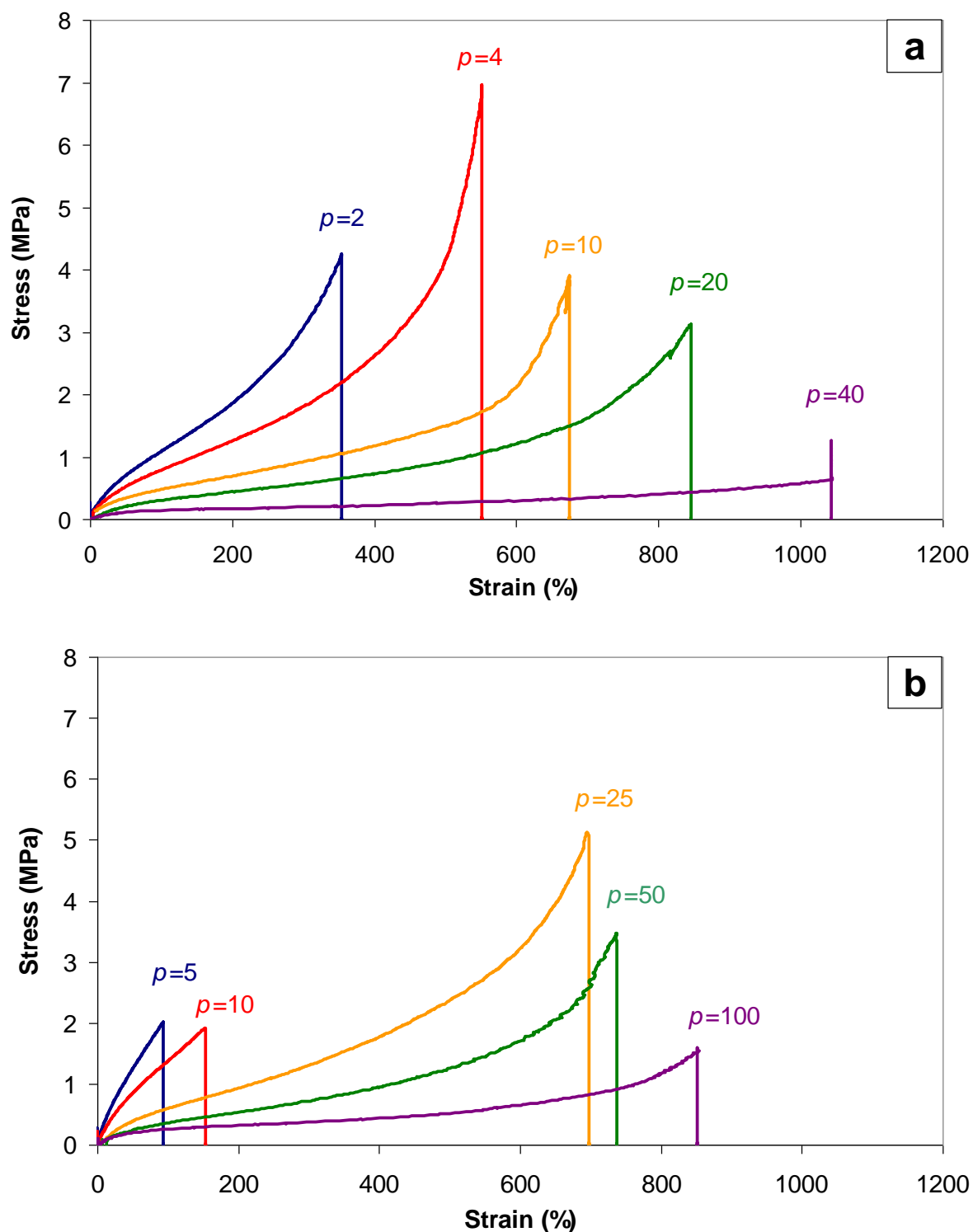


Figure 6: Strain-stress measurements after curing for 3 h at 180 °C in press: (a) ENR10+DA, (b) ENR25+DA.

In Table 3 are compared mechanical properties of ENR25 and ENR10. ENR50, the epoxide grade the most studied in literature, was also studied for comparison. For the three blends, the same amount of DA was introduced. The hardness Shore A decreases with

decreasing epoxide level, in agreement with the measured modulus E' . In parallel the resilience increases. Values obtained for ENR10 are even comparable to values for sulphur-vulcanized natural rubber ($65 < \% \text{ resilience} < 85$ [27,28]). This may be rationalized by the glass transition temperature of the materials, which decreases together with the epoxide level of the rubber ($T_g = -20\text{ °C}, -42\text{ °C}, -55\text{ °C}$, for ENR50, ENR25, ENR10, respectively).

	ENR50+DA ($p = 50$)	ENR25+DA ($p = 25$)	ENR10+DA ($p = 10$)
Hardness Shore A	38	35	29
Resilience (%)	10	60	75
Elongation break (%)	400	690	660

Table 3: Effect of the epoxidation level on mechanical characteristics of materials cured with dodecanedioic acid DA.

3.3. Thermal behaviour

Evolution of the glass transition temperature of the materials with concentration in DA was evaluated, as well as its relationship with the crosslinking density. DSC measurements were performed on ENR25/DA blends, before and after curing for 3 h at 180 °C. An example for $p = 10$ is shown in Figure 7. For all samples, the glass transition temperature of the elastomer before curing is not affected by the presence of unreacted DA ($T_g \approx -42\text{ °C}$ for all samples, as for raw ENR25). This may be due to the fact that ENR25 glass transition temperature and DA melting point are well separated. The melting temperature of DA in the blend ($\approx 109\text{ °C}$) is lower than the one of pure DA (129 °C). A decrease is also observed in the DA melting enthalpy ($\Delta H = 142\text{ J/g}$ versus 245 J/g for pure DA). This indicates that about 60% only of the total DA crystallizes in the polymer matrix, possibly because of the dilution of DA in the elastomer. For concentrations lower than $p = 10$, DA melting is even hard to observe. After 3 h of curing at 180 °C (Figure 7), the melting peak is no longer visible, meaning that most of the DA was consumed or at least that there is not enough free diacid to be detected. For all samples, cured materials exhibit a higher T_g than raw ENR25, meaning that reaction with diacids decreases the mobility of elastomer matrix. This phenomenon can be explained by cross-links formation, as well as by main-chain modifications due to the ring-opening of the oxirane groups. For low concentrations in DA, T_g increases proportionally to

the mass of cross-linking agent. At high concentrations ($p = 10$ and $p = 5$), the linearity is lost (Figure 8(a)): T_g shifts to higher temperatures.

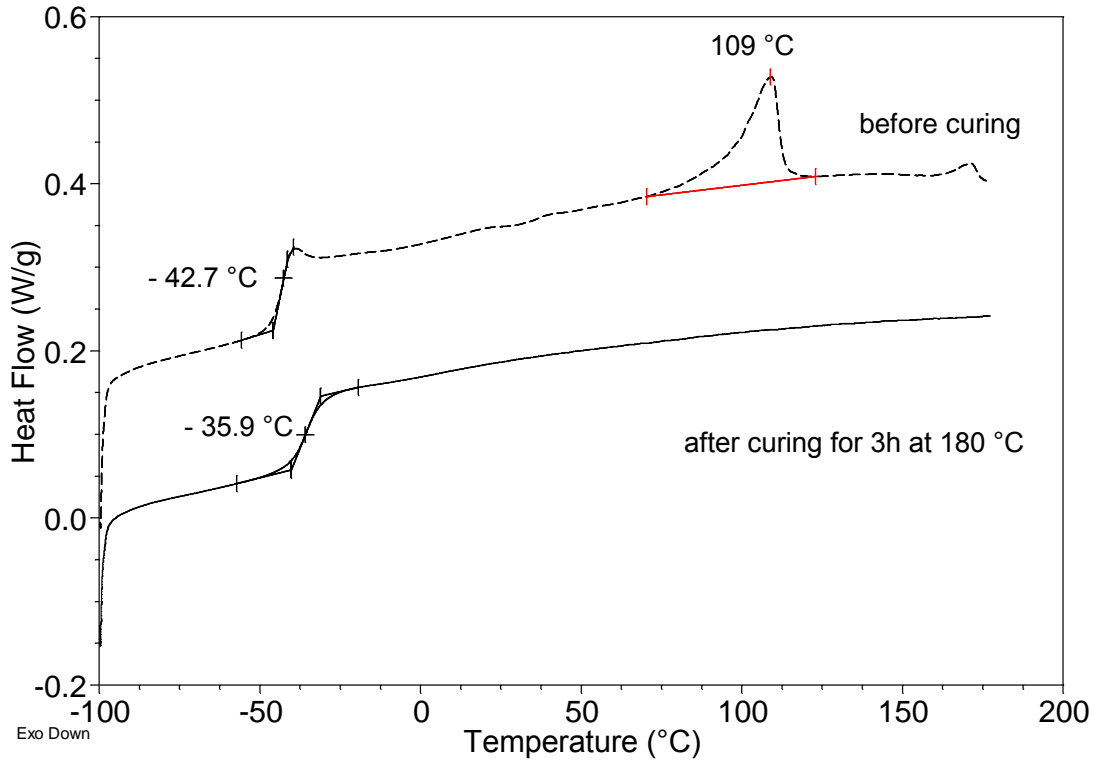


Figure 7: DSC curves of ENR25+DA ($p = 10$) before (dashed) and after (full) curing for 3 h at 180 °C.

Fox and Loshaek have established a variation law for glass transition temperature with mass between cross-links, M_r :

$$T_{g(network)} = T_{g(linear)} + \frac{k}{M_r}$$

where $T_{g(network)}$ and $T_{g(linear)}$ are the glass transition temperatures of the cured material and uncured material, respectively, and k a factor depending on the network rigidity [29]. As the shear modulus G is inversely proportional to M_r , T_g should vary linearly with G' if the network formation was the only phenomenon responsible for its increase. In Figure 8(b) are reported the T_g values *versus* the ratio $G'_p / G'_{p=25}$ (from Table 2(a)). The figure shows that T_g increases nonlinearly with G' at high concentrations in DA.

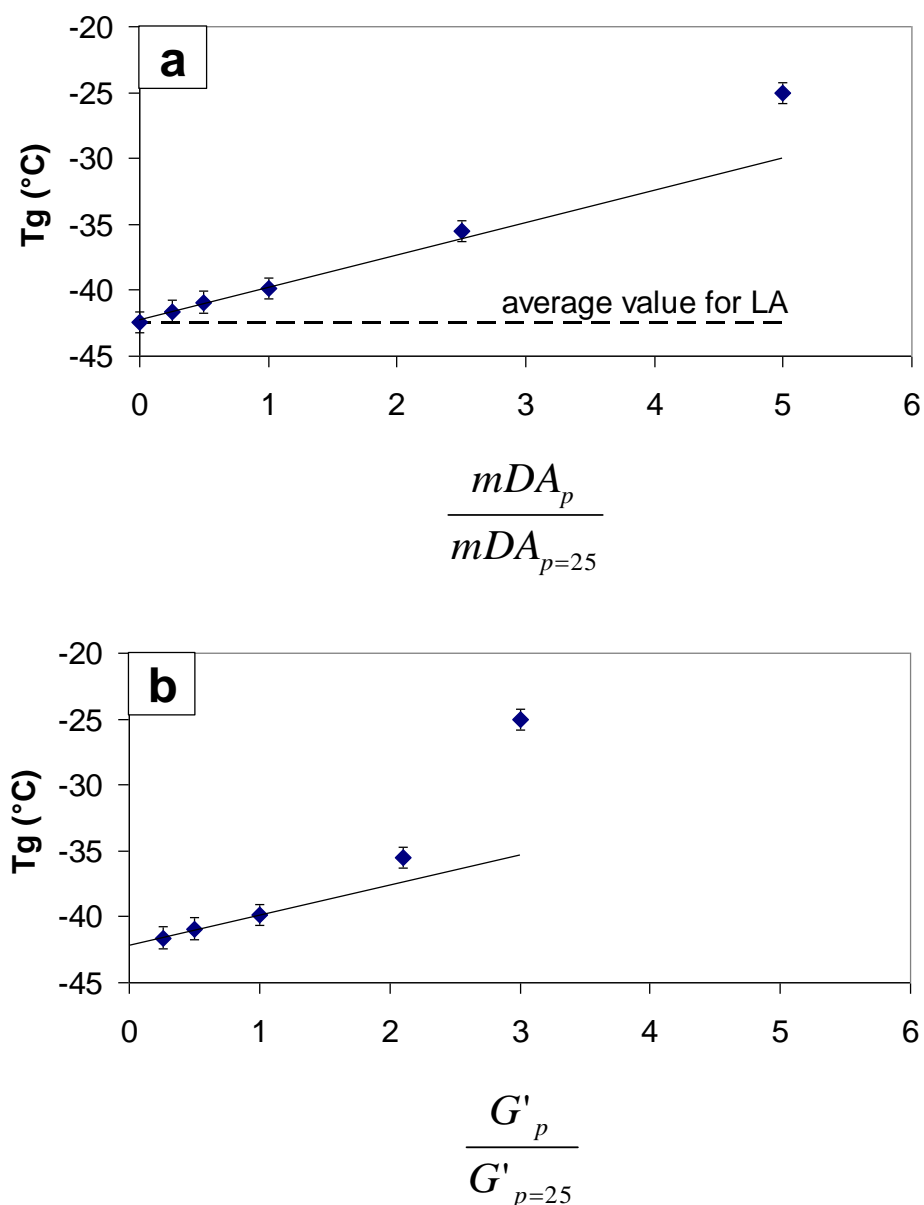


Figure 8: Variation of T_g after curing ENR25 for 3 h at 180 °C: (a) versus the normalized amount of DA, (b) versus the normalized shear modulus G' at its maximum.

This deviation may be due to mono- or unreacted diacids, pendant chains, or main-chain modifications caused by the hydroxyl groups present after epoxide ring-opening. To investigate this, DSC measurements were performed on mixtures of ENR25 and lauric acid (LA). Lauric acid is a 12-carbon chain monofunctional acid, which can not induce cross-linking reactions. The mixture compositions are compiled in Table 4: p' is the number of epoxide sites for one molecule of monoacid, p is the same ratio for the diacid. Because of the double functionality of DA, $p = 2p'$.

LA (phr)	p'_{LA}	p_{DA}	T_g (°C)	T_g (°C)
			before curing	after curing
0			- 42.4	-
1.1	62.5	125	- 43.2	- 42.8
2.2	31.5	62.5	- 44.4	- 42.4
5.6	12.5	25	- 45.2	- 42.7
13.9	5	10	- 44.6	- 42.1
27.8	2.5	5	- 44.2	- 42.3

Table 4: Evolution of T_g with the amount of LA, before and after curing for 3 h at 180 °C.

On Figure 9 are presented the DSC curves for ENR25+LA blends before and after curing for 3 h at 180 °C. The ratio epoxide/acid ($p' = 5$) is here the same as for the ENR25+DA blend presented on Figure 7 ($p = 10$). Before curing, LA melting peak is observed around 22 °C, lower than the one of pure LA (44-46 °C). In presence of lauric acid, the T_g of the rubber is slightly lower (≈ 2 °C) than the one of pure ENR25 (Table 5). After curing for 3 h at 180 °C, the LA melting peak disappears, indicating that lauric acid is grafted on ENR25. For all the proportions tested, the T_g of grafted elastomers remained unchanged in comparison with pure ENR25 (≈ -42.5 °C). This shows that the ring-opening of epoxide sites, resulting in hydroxyl and ester formation, does not induce an increase of T_g . Therefore main-chain modifications can not explain the deviation of T_g to higher temperatures for high proportions in DA. This result is significantly different from the one obtained earlier in the reaction of ENR50 with benzoic acid [18]. In that case, T_g of the reacted blend was shown to increase linearly with benzoic acid loading (3.7 Kmol^{-1} , $\Delta T_g = + 25$ °C for 12.5 phr). This effect was attributed to the polar hydroxyl group present on the main-chain after ring-opening, introducing inter- and intramolecular hydrogen bonding. The same effect is not observed with lauric acid, may be because linear lauric acid is less bulky than benzoic acid and does not intervene in the main-chain mobility.

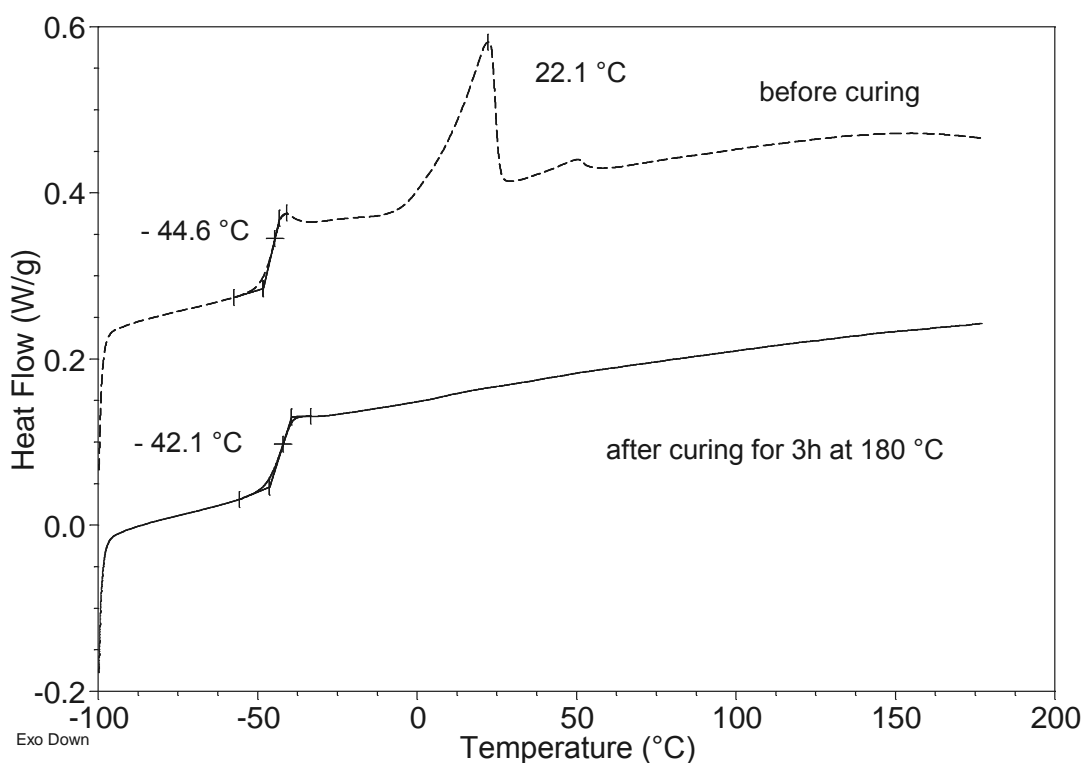


Figure 9: DSC curves of ENR25+LA ($p = 10$) before (dashed) and after (full) curing for 3 hours at 180 °C.

Since the increase of T_g is not due to main-chain modifications, our hypothesis to explain the deviation from linearity is that the samples containing high amounts of DA present more pending chains. This may induce polar interactions with other carboxylic groups (from pendant chains) or epoxide sites (Figure 10), contributing to reduce the mobility, together with the cross-link formation. It is well known that polar interactions may influence significantly the physical properties of elastomers. Physical cross-links based on ionic interaction or hydrogen bonding have been shown to improve the tensile properties of thermoplastic elastomers [30,31]. Interaction between pendant carboxylic acid groups and Zn^{2+} ions leading to the formation of ionic clusters has been invoked in the self-reinforcement of ZnO-cured elastomeric ionomers [32-34]. DMA measurements (Figure 5) were in agreement with the assumption of polar interactions in our system, as the increase of the viscous modulus E'' for samples $p = 5$ and $p = 10$ at high temperatures could be associated to secondary relaxations of aggregates formed by hydrogen bonds.

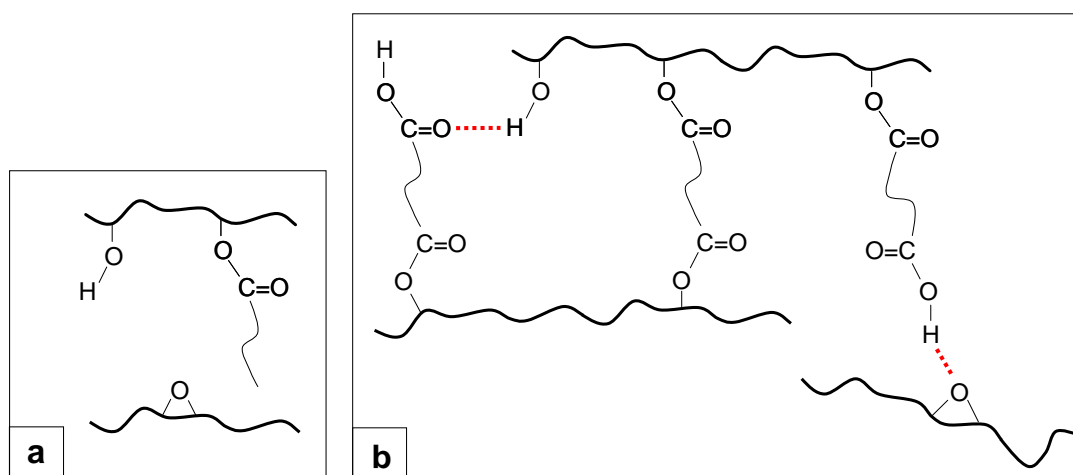


Figure 10: (a) graft LA; (b) graft DA: different secondary interactions induced by free carboxylic groups.

3.4. Comparison with sulphur vulcanization

A classical vulcanization by sulphur (S) was performed to compare with crosslinking by diacids. In Table 5 is given the standard recipe for sulphur-vulcanization used here.

When ENR/S blends undergo the same thermal treatment as ENR/DA blends (3 h at 180 °C), mechanical properties of the resulted materials are very comparable (Figure 11). Classical sulphur cures performed a few minutes at 140-160 °C are generally known to produce high tensile strength materials, though. Here the long thermal treatment at 180 °C leads to degradation of the properties of the sulphur vulcanized rubber.

<i>phr</i>	S + ENR25 or ENR10
ENR	100
ZnO	6
Stearic acid	0.5
MBT	0.5
Sulphur	3.5

Table 5: Blend compositions of ENR25+S and ENR10+S. *phr* = parts per hundred parts of rubber by weight; MBT = mercaptobenzothiazole.

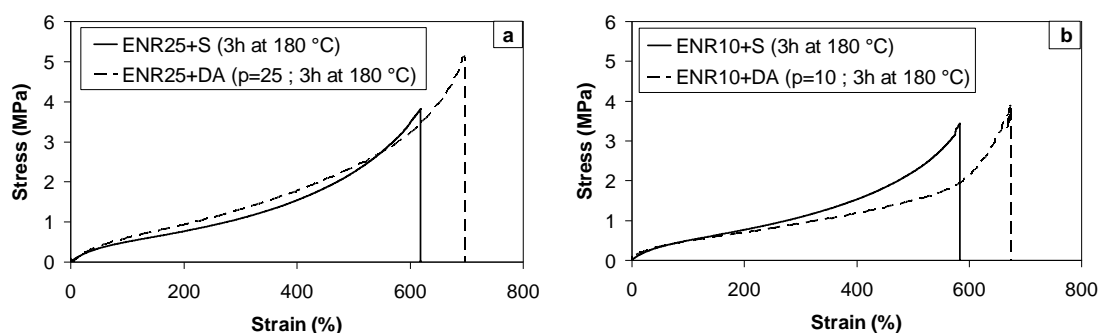


Figure 11: Strain-stress measurements after curing for 3 h at 180 °C. Comparison between materials crosslinked by sulphur (S) or by DA: **(a)** ENR25, **(b)** ENR10.

If the reaction of cross-linking with the diacids could be achieved faster, better mechanical properties of the ENR/diacid systems would be expected. Moreover the chemical stability of the carbon-carbon covalent bond may produce materials with superior properties of ageing, compared with classical vulcanization. The reaction between ENR and diacid has thus to be accelerated to weaken the detrimental effect of heat treatment and to subsequently improve the mechanical properties of the vulcanizates. Catalysis of the reaction of ENR with dicarboxylic acids is currently under progress in our group.

4. Conclusion

Curing behaviour as well as mechanical properties of binary blends of epoxidized natural rubber (ENR) and dodecanedioic acid (DA) were investigated. By varying the amount of diacid, we studied the effect of the cross-linker concentration on the reaction kinetics, and the effect of the cross-linking density on the mechanical properties. It was shown that the reaction kinetics was first order regarding to DA, and that cross-linking was more efficient for rubbers with high epoxide functionality. Optimum mechanical properties were reached for a particular ratio ENR/DA. This ratio decreases with epoxidation level of the elastomer. The T_g of the cured systems increased non linearly with the amount of DA. A comparison with blends of ENR and monofunctional lauric acid showed that this behaviour may be associated to polar interactions due to unreacted carboxylic groups of pending diacid grafts.

ENR is a reactive functional rubber derived from natural product. Dicarboxylic acids are environmentally friendly since some of them are even used as food ingredients like flavorant or gelling aids (adipic acid). Hence ENR crosslinked by diacids without any toxic additive

like especially zinc oxide may provide a wide range of potential applications as green rubber, including non black vulcanizates.

Acknowledgements

This work was funded by a Cifre grant Hutchinson/ANRT. Authors thank particularly Patrick Leudet at the Montargis Centre de Recherche for his assistance in the sulphur formulations and the MDR measurements.

References

1. Gan SN, Hamid ZA. *Polymer* 1997;38:1953-1956.
2. Gelling IR. *Rubber Chem Technol* 1985;58:86-96.
3. Gelling IR, Smith F. *Proc Int Rubb Conf, Venice, Rubber Research Institute of Malaysia, Kuala Lumpur, 1979:140-149.*
4. Davey JE, Loadman MJR. *Br. Polym J* 1984;16:134-138.
5. Baker CSL, Gelling IR, Newell R. *Rubber Chem Technol* 1985;58:67-85.
6. Baker CSL, Gelling IR, Samsuri AB. *J Nat Rubber Res* 1986;1:135-144.
7. Johnson T, Thomas S. *Polymer* 1999;40:3223-3228.
8. Hashim AS, Kohjiya S. *Kautsch Gummi Kunstst* 1993;46:208-213.
9. Bibi AN, Boscott DA, Butt T, Lehrle RS. *Eur Polym J* 1988;24:1127-1131.
10. Koklas SN, Sotiropoulou DD, Kallitsis JK, Kalfoglou NK. *Polymer* 1991;32:66-72.
11. Davies CKL, Wolfe SV, Gelling IR, Thomas AG. *Polymer* 1983;24:107-113.
12. Gelling IR, Morrison NJ. *Rubber Chem Technol* 1985;58:243-257.
13. Varughese S, Tripathy DK. *Polym Degrad Stabil* 1992;38:7-14.
14. Akiba M, Hashim AS. *Prog Polym Sci* 1997;22:475-521.
15. Hashim AS, Kohjiya S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1994;32:1149-1157.
16. Hashim AS, Kohjiya S, Ikeda Y. *Polym Int* 1995;38:111-117.
17. Soutif JC, Brosse JC. *React Polym* 1990;12:133-153.
18. Gan SN, Burfield DR. *Polymer* 1989;60:1903-1908.
19. Copeland JK, Thames SF. *J Coat Technol* 1994;66:59-62.
20. Brosse JC, Klinpituksa P, Soutif JC. *Makromol Chem* 1992;193:315-321.
21. Derouet D, Brosse JC, Tillekeratne LMK. *J Nat Rubber Res* 1990;5:296-300.
22. Loo CT. *Proc Int Rubb Conf, Rubber Research Institute of Malaysia, Kuala Lumpur 1985:368-385.*
23. Alex R, De PP, De SK. *J Polym Sci Part C: Polym Lett* 1989;27:361-367.
24. Tsukahara Y, Yonemura T, Hashim AS, Kohjiya S, Kaeriyama K. *J Mater Chem* 1996;6:1865-1870.
25. Ferry JD. In: *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., John Wiley & Sons, NY, 1980, p. 23.
26. Wood LA. In: *Polymer Handbook*, 3rd ed., Brandrup J and Immergut EH, editors,

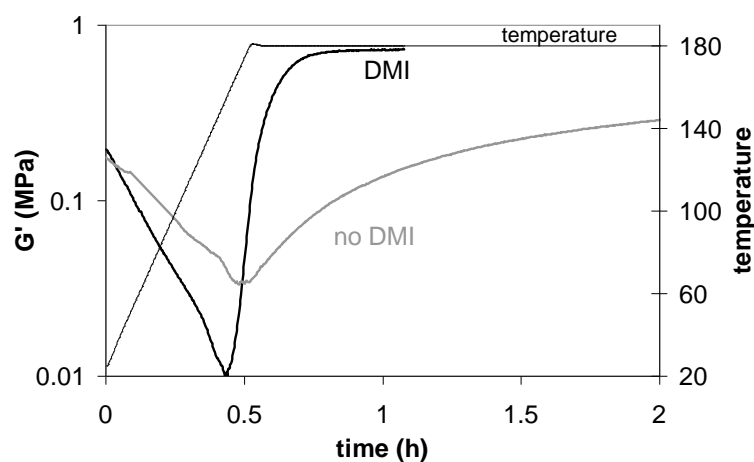
- John Wiley & Sons, NY,1989, p. V-8.
27. Arroyo M, López-Manchado MA, Herrero B. *Polymer* 2003;44:2447-2453.
 28. Poh BT, Ismail H, Quah EH. *Polym Test* 2001;20:389-394.
 29. Fox TG, Loshaek S. *J Polym Sci* 1955;15:371-390.
 30. Colombani O, Barioz C, Bouteiller L, Chanéac C, Fompérie L, Lortie F, Montès H. *Macromolecules* 2005;38:1752-1759.
 31. Sun CX, van der Mee MAJ, Goossens JGP, van Duin M. *Macromolecules* 2006;39:3441-3449.
 32. Mandal UK, Tripathy DK, De SK. *Polymer* 1996;37:3437-3440.
 33. Ibarra L, Marcos-Fernández A, Alzorriz M. *Polymer* 2002;43:1649-1655.
 34. Thakur V, Das A, Mahaling RN, Rooj S, Gohs U, Wagenknecht U, Heinrich G. *Macromol.Mater Eng* 2009;294:561-569.

Chapitre 3

Chapitre 3

Accélérer la réaction de réticulation

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la réticulation du caoutchouc naturel époxydé par l'acide dodécanedioïque, ainsi que les propriétés mécaniques des matériaux obtenus. Des mesures de rhéologie ont montré que la cinétique de la réaction était relativement lente. Un long traitement thermique (3 heures à 180 °C) a dû être imposé aux matériaux, susceptible de dégrader les propriétés de la matrice élastomère. Le but de l'étude suivante est donc de trouver une espèce chimique capable d'accélérer la réaction entre les sites époxy du caoutchouc naturel modifié et les acides carboxyliques.



Effet de la 1,2-diméthylimidazole sur la réticulation d'ENR25 par l'acide dodécanedioïque.

La réaction acide/époxy étant bien décrite dans la littérature, un grand nombre de catalyseurs étaient à notre disposition. Cependant, seules les imidazoles ont été capables d'activer la réticulation en masse de nos élastomères époxydés de très haut poids moléculaire. Comme le montre la figure ci-dessus, la réaction est considérablement accélérée en présence de 1,2-diméthylimidazole (DMI). Le mécanisme mis en jeu n'est pas catalytique : les propriétés cinétiques et mécaniques optimales sont obtenues lorsqu'on est en présence d'une quantité équimolaire de fonctions carboxyliques et imidazoles. Ceci est associé à la formation

quantitative d'un dicarboxylate d'imidazolium, mis en évidence par des expériences de DSC. Pour de plus faibles proportions de DMI, les matériaux obtenus présentent des propriétés mécaniques dégradées. Ce phénomène est attribué à une faible solubilité du monocarboxylate d'imidazolium dans la matrice d'ENR. Ces résultats sont rassemblés dans l'article ci-après (Polymer 2011;52:5243-5249).

Les expériences décrites dans le manuscrit portent sur la réticulation d'ENR10 et d'ENR25. Ces résultats ont été complétés par une étude sur l'accélération de la réticulation d'ENR50, présentée en Annexe 1. Une étude complémentaire a permis de souligner l'importance des substituants méthyles sur l'activité des imidazoles. Les principaux résultats en sont résumés dans l'annexe 2. Enfin, des mesures de diffraction des rayons X sur des échantillons sous traction ont mis en évidence le phénomène de cristallisation sous contrainte pour des échantillons d'ENR25 réticulés en présence de 200 % de DMI. Les détails de cette étude figurent dans l'Annexe 3.

**Imidazole-Promoted Acceleration of Crosslinking in
Epoxidized Natural Rubber/Dicarboxylic Acid Blends**

Myriam Pire^a, Sophie Norvez^a, Ilias Iliopoulos^a, Benoît le Rossignol^b, Ludwik Leibler^a

^a *Matière Molle et Chimie, ESPCI ParisTech - CNRS, UMR-7167*

10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

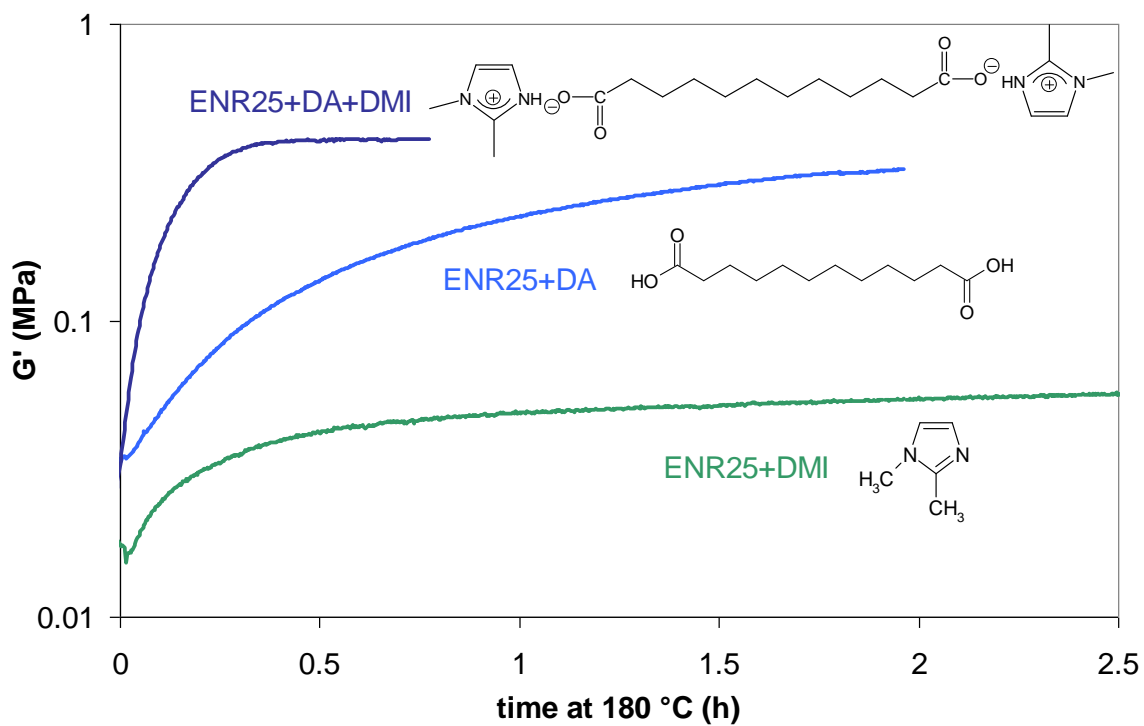
^b *Hutchinson SA Centre de Recherche, rue Gustave Nourry, BP31*

45120 Chalette sur Loing Cedex, France

Polymer 2011;**52**:5243-5249.

ABSTRACT

The crosslinking of epoxidized natural rubber (ENR) with dodecanedioic acid was tremendously accelerated in presence of 1,2-dimethylimidazole (DMI). The curing reaction of ENR containing 10 or 25 mol % epoxide groups was followed by rheology at 180 °C or 160 °C and the mechanical properties of the cured materials were examined by stress–strain experiments. An equimolar amount of accelerator and carboxylic functions was required to reach optimum tensile properties. Among a variety of usual accelerators, DMI was found the only one efficient, which was associated to the formation of reactive imidazolium carboxylates. The presence of these intermediates was supported by DSC experiments. Instead of a catalytic mechanism, the activation of the crosslinking agent is enabled by the synergetic association of DMI and diacid forming a soluble species in the rubber matrix. This simple system thus enables the efficient crosslinking of functionalized natural rubber without the use of sulphur or peroxides.



Graphical abstract: Synergetic association of DA and DMI for accelerating the crosslinking of ENR25.

1. Introduction

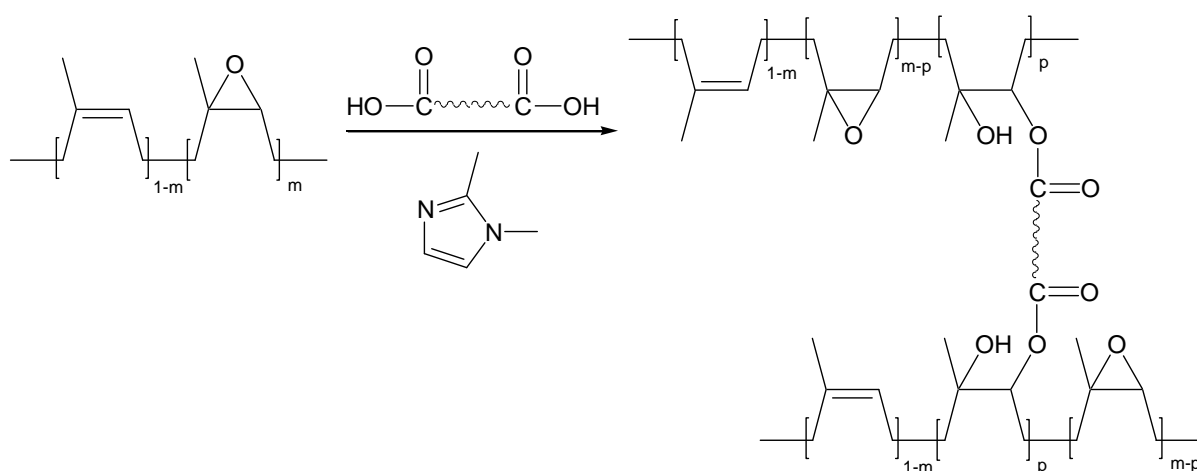
Epoxidized natural rubber is a unique elastomeric material derived from natural rubber and retaining most of its properties [1,2]. In particular, unlike other synthetic copolymers based on *cis*-1,4-polyisoprene, ENR crystallizes under strain, maintaining high tensile properties and, hence, resistance to crack propagation up to 50 mol % epoxidation [3]. The properties of ENR change gradually with increasing epoxidation level [2]. For instance, the glass transition temperature T_g goes up linearly as the level of epoxidation increases. Owing to the polar nature of the oxirane groups, ENR demonstrates various interesting properties, *e.g.* low gas permeability or oil resistance, as well as enhanced compatibility with polymers bearing polar groups like polyamide or polyvinylchloride [2,4-6].

ENR is a reactive polymer presenting a dual functionality (double bonds and epoxy sites) available for cross-linking. ENR can be vulcanized using sulphur, which reacts preferentially with the double bonds [7], or peroxides [8]. Alternatively, ENR can be cross-linked *via* the epoxide groups, mostly by amine compounds or aminosilanes [9-11]. Carboxylic monoacids also react with ENR to form β -hydroxy-esters along the chain [12-15]. In particular, monoacids bearing vinyl groups (acrylates) have been used for the photocrosslinking of ENR [16,17]. However, few studies report on the crosslinking of ENR by multifunctional acids [8,18,19]. Crosslinking *via* ester bonds presents thermo-reversibility which may be an advantage in processing and recycling of elastomers [20].

In a recent work [21], we described the crosslinking of simple binary blends of dodecanedioic acid and ENR10 or ENR25 (10 and 25 mol % epoxidation, respectively), as well as the mechanical properties of the resulted materials after curing at 180 °C. A long heat treatment (3 hours) was necessary to complete the reaction, which had a deleterious impact on the mechanical properties of the cured rubber. The purpose of the present work was thus to find an accelerator for the reaction between ENR and dicarboxylic acids. Efficient crosslinking of ENR by diacids may be a “green” alternative to the classical vulcanization of NR which requires relatively high fractions of sulphur and ZnO [22].

A wide variety of catalysts are available for the acid-epoxy reaction, producing epoxy resins or coatings [23,24]. These catalysts can be categorized into four classes: cationic species (conventional acids as well as Lewis acids), onium compounds (ammonium, phosphonium halides...), metal salts or chelates, and bases (mainly nitrogen based). Cationic species are good catalysts for epoxy homopolymerization, but because they often lead to side

reactions in acid/epoxy systems [23], they have been omitted from the present study. Metal salts are well suited for high temperature curing process and applications requiring very low yellowing [25]. In particular zinc catalysts have shown an advantage in improving corrosion resistance in epoxy resin coatings. Bases like triphenylphosphine have also been used [26,27]. All these catalysts are however intended to fasten the reaction between carboxylic acids and low molecular weight epoxies like diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) bearing easily accessible oxirane groups. In this work we report on the spectacular improvement of the crosslinking rate, in bulk, of a highly hindered polyepoxy rubber (ENR) using 1,2-dimethylimidazole (DMI) (Scheme 1).



Scheme 1: Crosslinking of ENR by dodecanedioic acid in the presence of 1,2-dimethylimidazole. The epoxidation ratio m is equal to 0.1 or 0.25 (ENR10 or ENR25, respectively).

2. Experimental

2.1. Materials

ENR10 and ENR25, containing, 10 and 25 mol % epoxide groups, respectively, were supplied by the Tun Abdul Razak Research Centre (Malaysia). Dodecanedioic acid (DA, 99 %), tetrabutylammonium bromide (99 %), and zinc acetylacetonate were purchased from Acros. The Sigma-Aldrich Co. provided 1,2-dimethylimidazole (DMI, 98 %) and triphenylphosphine (99%). All chemicals were used as received. The kaolin used in the formulations was Polestar 200R.

2.2. Blend preparation

Mixtures of ENR, DA and DMI were prepared in a Haake Polydrive mixer equipped with cam rotors at 40 °C for about 12 minutes. During mixing the temperature increased to about 70 °C. DMI, liquid in the mixing conditions (mp: \approx 38 °C), was premixed with kaolin (1:2 w/w), an inert filler, to facilitate its incorporation in rubber. After blending, samples were cured in a CARVER press under 8 tons pressure in appropriate conditions of time and temperature.

The ratio epoxide/DA was referred to as p = number of epoxide sites for one diacid molecule. Hence, for ENR10, $p = 10$ corresponds to 1 diacid for 100 total monomer units of the polymer backbone. Compositions of the blends are collected in Table 1.

DA (phr)	M/DA	p_{ENR10}	p_{ENR25}	% DMI _{ENR10}	% DMI _{ENR25}
1.6	200	20		0	0
3.2	100	10	25	0/400	0/25/100/200/400
8	40	4	10	0/400	0/200
16	20	2		0	0

Table 1: Mix compositions with different epoxide/diacid ratios: DA = Dodecanedioic acid; phr = parts per hundred parts of rubber by weight; M/DA = total monomer units/diacid molecule; p = epoxide sites for 1 diacid molecule; % DMI = molar ratio DMI/diacid molecule.

2.3. Measurements

Curing. Cross-linking process was followed using a TA Instruments ARES rheometer, in plate–plate geometry (25-mm diameter) (1 Hz frequency, 0.1% strain). To ensure a good contact between the material and the plates, an axial force of 15 N was first applied to the sample. The temperature was raised from 25 °C to 180 °C at 5 °C/min, and then the sample was left under oscillatory shear for curing. In these conditions, results of the measurements were comparable to those obtained using a Moving Die Rheometer [21].

Mechanical properties. Strain–stress behaviour was studied using an Instron machine with a crosshead speed of 500 mm/min, until break. Dumbbells of 25 mm effective length and 4 mm

width (or 10 mm length and 2 mm width for non-accelerated samples) were cut in a 1.5-mm thick cured rubber sheet. For each sample, five specimens were tested. Strain was followed using a video extensometer.

Differential scanning calorimetry. DSC measurements were performed using a Q1000 series TA Instrument under nitrogen flow. Samples (10 mg for polymers (2 to 5 mg for low molecular weight compounds)) encapsulated in hermetic pans were first submitted to a temperature ramp from 0 °C to 140 °C (150 °C) to equilibrate the system, and then samples underwent two cycles: between 140 °C (150 °C) to – 100 °C back and forth, at a rate of 10 °C/min (5 °C/min). To prepare homogeneous samples of DA+DMI, the two species were first mixed in a mortar and heated at 70 °C until complete melting. The solutions were then left at room temperature for salts of imidazole and carboxylic acid crystallize properly.

3. Results and discussion

Closer to natural rubber than more epoxidized materials, whilst holding enough epoxy sites for crosslinking, ENR10 was expected to yield mechanical properties comparable to NR. Various usual catalysts were tested to accelerate the crosslinking of ENR10 by dodecanedioic acid DA. Tetrabutylammonium bromide (TBAB), which catalyzes the grafting of acrylic acids on liquid ENR in solution at a concentration of only 2 wt % [16], was inefficient in our case: even at a molar ratio TBAB/DA of 0.25, the reaction in bulk at 180 °C was slower than without the ammonium (Fig. ESI1). Triphenylphosphine (TPP), known as a crosslinking catalyst of bisphenol-A based epoxy resin and acrylic acid [26,27], was found completely inefficient in our case, even at equimolar ratio versus DA (Fig. ESI2). Alternatively, the use of zinc acetylacetonate ($\text{Zn}(\text{acac})_2$) (as in [23] or [24]) even inhibited the crosslinking reaction between ENR10 and DA (Fig. ESI3). In this latter case, it is assumed that the diacid molecules act as ligands for Zn^{2+} , the metallic ion becoming therefore a competitor rather than a promoter for the reaction of esterification by the diacid. All these usual catalysts are however used for reactions in solution or liquid media, between resin precursor small molecules like DGEBA, bearing terminal epoxy sites, and short chain acids. Here we are dealing with a very high molecular weight ENR derived from natural rubber. The epoxy functions introduced in the main chain are hidden by a methyl group, and the long chain diacids have to diffuse in bulk among the macromolecular ENR chains.

Imidazoles were also reported as efficient catalysts for the epoxy/acid reaction, in particular in commercial epoxy resin systems [23,24]. Their use as catalysts for crosslinking epoxy systems with diacids was however barely described and limited to small epoxy compounds like DGEBA and 1-unsubstituted imidazoles [28,29]. It is shown below that 1, 2-dimethylimidazole (DMI) is efficient for accelerating in bulk the crosslinking of high molecular weight ENR with dodecanedioic acid, and besides that this molecule acts as a reactant rather than a catalyst.

3.1. Crosslinking ENR10

It was previously shown that the epoxide/DA ratio may be optimized to refine the mechanical properties of the cured elastomer [21]. For ENR10, the optimum ratio was $p = 4$ (Figure 1). The acceleration of the crosslinking reaction of ENR10 with DA was first studied using this optimum ratio.

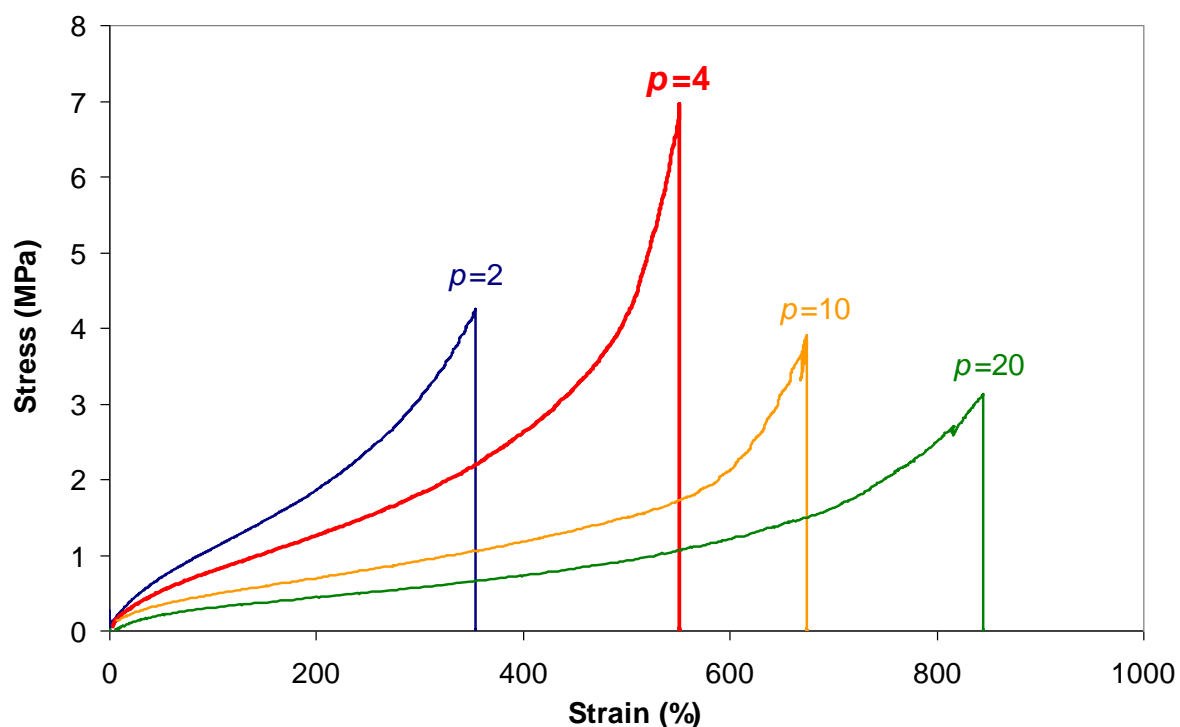


Figure 1: Tensile properties of cured ENR10 are optimum when the ratio $p = \text{epoxy/DA} = 4$.

A large quantity of DMI is necessary to activate the crosslinking reaction ($> 20 \text{ mol } \% \text{ vs DA}$). In Figure 2 are compared the crosslinking kinetics without or with DMI introduced in excess ($400 \text{ mol } \% \text{ vs the diacid}$, *i.e.* two DMI molecules per carboxylic acid group). The

evolution of elastic modulus is followed in the ARES rheometer when heating at 180 °C. Rubber cross-linking is usually followed in rheometers having a closed cavity like the Moving Die Rheometer. We previously checked the validity of the results obtained in the ARES rheometer by making measurements in a MDR in parallel (see Fig.2 in [21]). During the temperature ramp, G' first decreases due to softening of the rubber. At 180 °C, the increase of G' shows the starting point of the crosslinking reaction. The rate of the reaction is clearly higher in presence of DMI, showing that the imidazole acts as an accelerator. However the reaction does not start before 180 °C and remains quite slow. The elastic modulus G' , and consequently the crosslinking density, is much higher in presence of the accelerator.

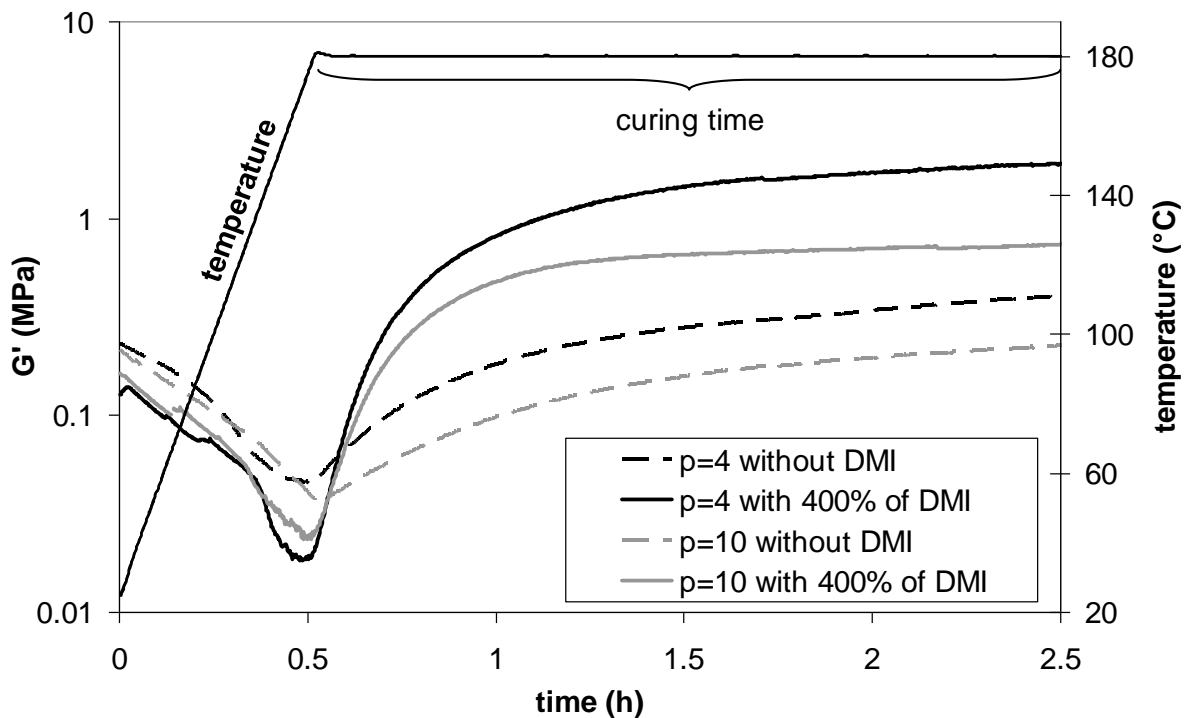


Figure 2: Evolution of the elastic modulus of ENR10+DA ($p = 4$ or $p = 10$) in presence of 0 % or 400 % DMI. $T_{max} = 180$ °C.

The effect of DMI on the mechanical properties of cured samples was investigated by stress–strain measurements (Figure 3). The sample ENR10+DA ($p = 4$) accelerated with DMI is brittle and shows poor mechanical properties at break. Whereas the ratio $p = 4$ was optimal without DMI, the presence of the accelerator yields an over-crosslinked material, even though the curing time is reduced (2 hours here instead of 3 hours without DMI). The over-crosslinking is consistent with the higher value of G' measured in the rheometer (Figure 2). Rheology experiments on a ENR10+DA blend containing a lower proportion of DA ($p = 10$, p

being the ratio of epoxy sites per diacid molecule) show the same influence of DMI on the kinetics as in the case $p = 4$: the reaction is faster (about 1 hour) and more efficient in presence of the accelerator (Figure 2, grey). Stress–strain measurements reveal that, in presence of DMI, better mechanical properties are obtained with the blend $p = 10$ than with $p = 4$ (Figure 3). Without DMI, the tensile strength for the ratio $p = 10$ was low and some creep occurred because of insufficient crosslinking agent (dashed grey) [21]. The optimal ratio was then found to be $p = 4$ (dashed black). Because DMI makes the reaction ENR+DA more efficient, a lower amount of crosslinker gives rise here to the same density of crosslinking. When using DMI, the optimal ratio ENR/DA is thus shifted from $p = 4$ to $p = 10$.

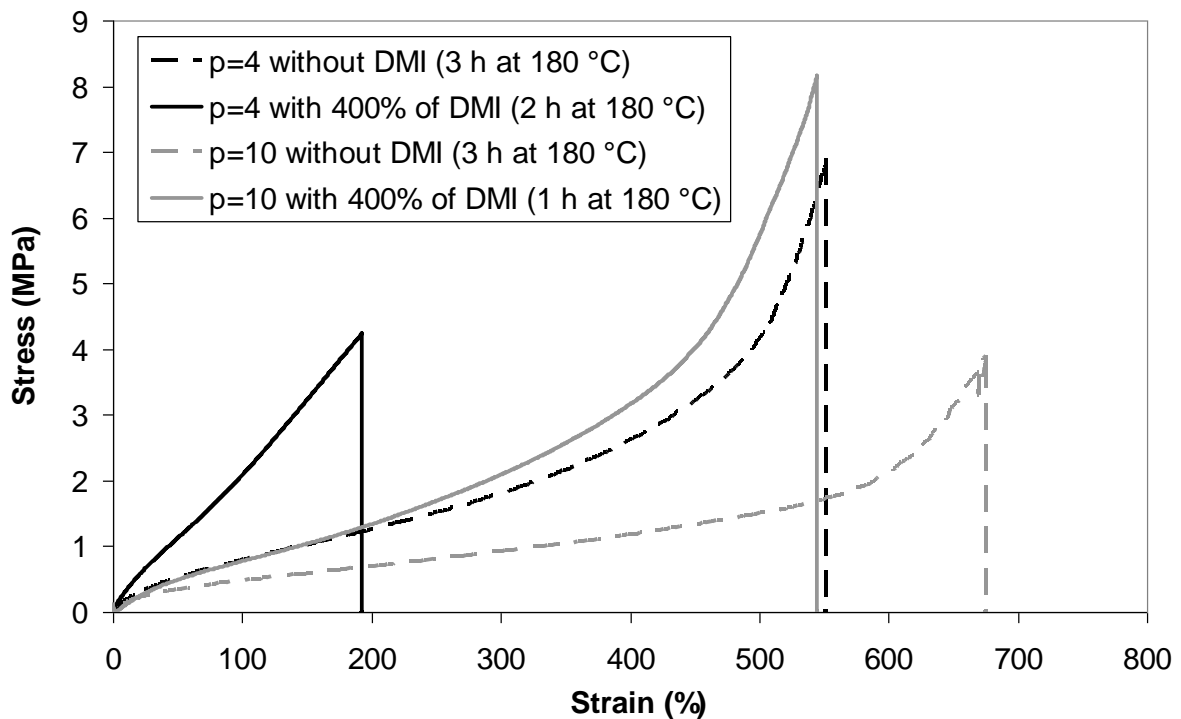


Figure 3: Strain–stress measurements for ENR10+DA. Effect of DMI on the optimal proportion of DA. p = number of epoxy sites per diacid molecule.

In presence of the accelerator, the curing reaction still lasts 1 hour, a long duration for practical applications. Moreover, such a long heat treatment is detrimental to the mechanical properties of rubber. The slow kinetics is likely associated to a low meeting probability between acid functions and sparse epoxy sites in ENR10. To overcome this, we have considered the more epoxidized ENR25.

3.2. Crosslinking ENR25

The curing behaviour at 180 °C of blends of ENR10 or ENR25, containing the same amount of DA (corresponding to $p = 10$ for ENR10, $p = 25$ for ENR25), accelerated with 400 % DMI, is compared on Figure 4. The epoxide groups being in excess compared to the diacid, it follows that $p = 25$ for ENR25 and $p = 10$ for ENR10 should lead to the same quantity of crosslinks if all the diacid had reacted. The ratio $p = 25$ was previously found to be optimum for the tensile properties of crosslinked ENR25 [21].

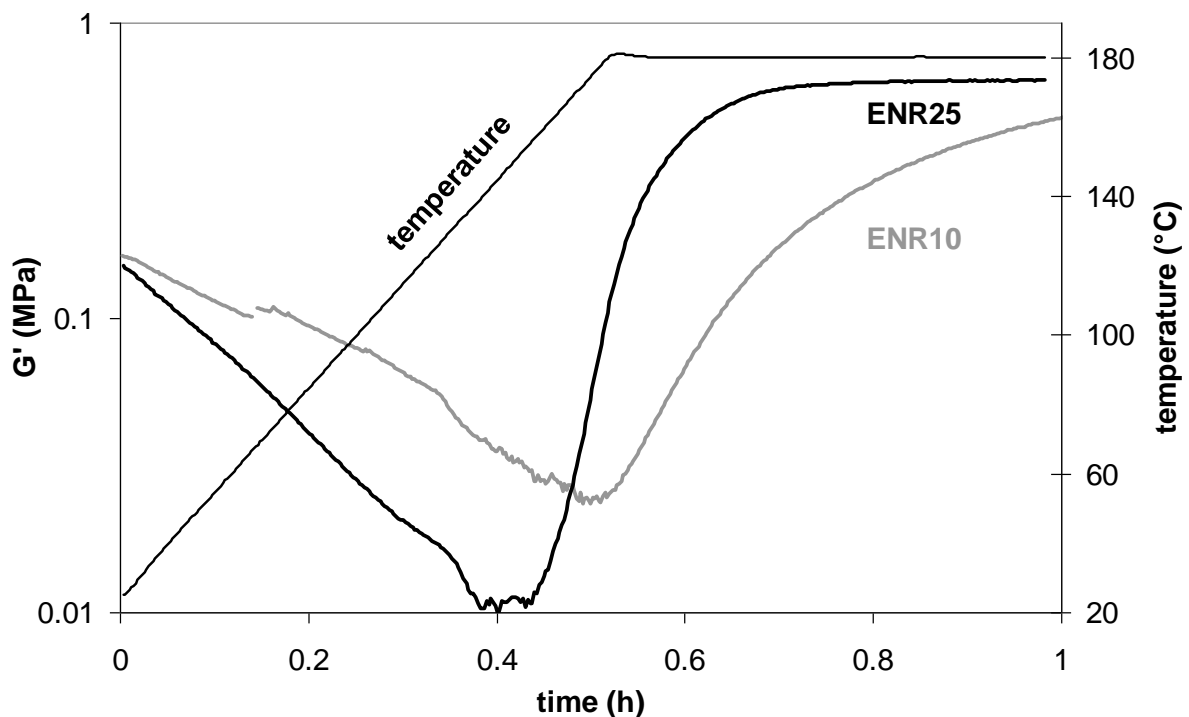


Figure 4: Comparison of the crosslinking of ENR10+DA ($p = 10$) or ENR25+DA ($p = 25$) in presence of 400 % DMI (same concentrations of DA and DMI in the two blends).

The rate of the reaction clearly increases with the number of available epoxy sites (Figure 4). The initial reaction rate, estimated by the tangent at the G' curve when the elastic modulus starts increasing, is three times higher for ENR25 than for ENR10. Reaction with ENR25 is completed in only 20 minutes at 180 °C; afterwards the elastic modulus reaches a plateau value. Almost the same elastic modulus is reached for both samples, but it takes longer time for ENR10. This means that in both cases, all the diacid reacts, leading to the same crosslinking density. In the case of ENR25, the presence of DMI does not affect the optimal ratio ENR/DA. The ratio $p = 25$ was used in all further studies.

Imidazoles are known to catalyze the homopolymerization of epoxy compounds, by initiating a self-perpetuating anionic polymerization [30-34]. Two consecutive reactions are involved to initiate the chain-growth homopolymerization: (i) the lone pair of electrons on the pyridine-type nitrogen attacks the oxirane ring, resulting in the opening of the epoxy group, (ii) the resulting alkoxide reacts with another oxirane, catalyzing the polyetherification and subsequent network formation. Figure 5 show that DMI alone is not able to crosslink ENR after two hours at 180 °C. The low G' plateau value obtained for the ENR25+DMI blend likely indicates the occurrence of homopolymerization, possibly associated with a part of chain degradation. Replacing DMI by DA gives rise to a higher final G' value, indicating unambiguously a crosslinking due to the reaction between epoxy groups and carboxylic acids. The curing time, however, was too long to yield valuable final mechanical properties. Yet, adding the mixture DA+DMI to ENR25 yields a spectacular acceleration of the process. The mechanism of the synergetic association of these two species was investigated by varying the amount of DMI.

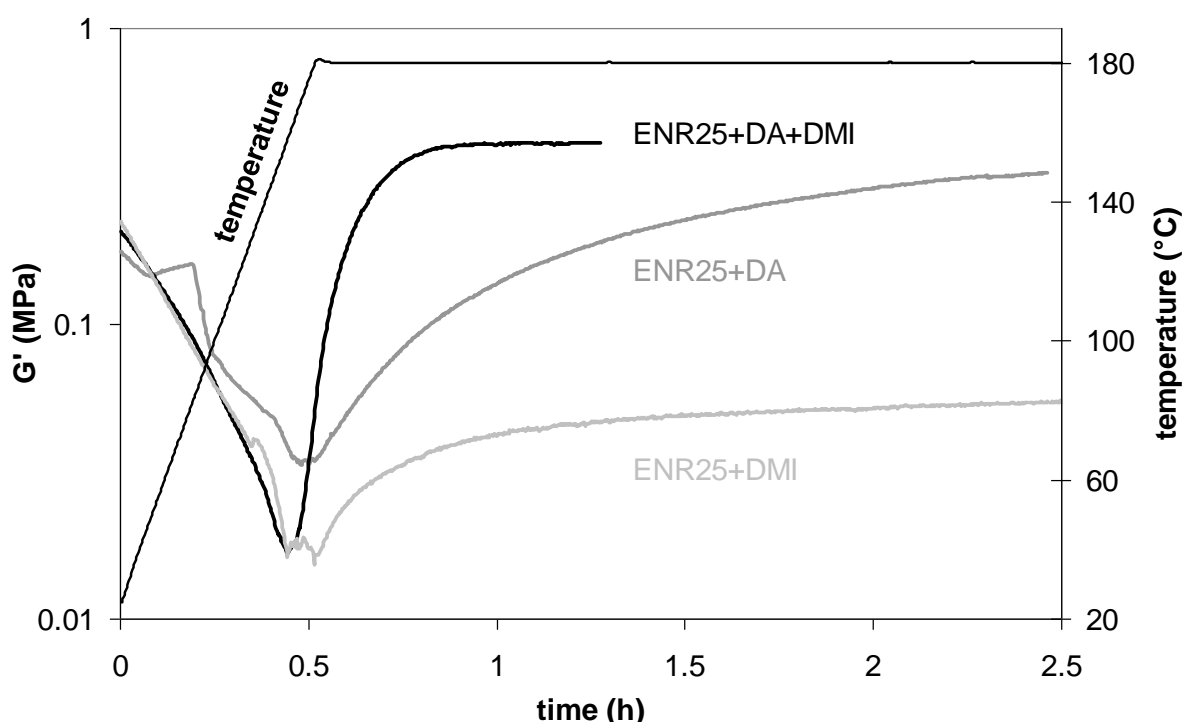


Figure 5: Synergetic association of DA and DMI for accelerating the crosslinking of ENR25.

3.3. DMI acts as a reactant rather than as a catalyst

Figure 6 shows the influence of the accelerator amount on the crosslinking kinetics of ENR25 by DA followed in the ARES rheometer. Parallel experiments were performed in a MDR. The corresponding curves are available in the Supplementary Information section, as well as the comparison between both techniques (Figs. ESI4-1 and ESI4-2). The rate of the reaction increases with the amount of accelerator, and the elastic modulus reaches a plateau for all proportions of DMI. The maximum plateau value is obtained with 200 % DMI. This ratio corresponds to the same quantity of carboxylic groups and DMI molecules. The slope value is the same for 200 % or 400 % DMI, meaning that, once all the acid functions are neutralized, the kinetics reaches a limit value. For the lower proportions (25 % or 100 %), not all the acid functions can associate with a DMI molecule: the kinetics is slower and a lower final modulus is obtained, indicating a weaker crosslinking density. Considering the amount of DMI necessary to activate the reaction, the imidazole is considered as an accelerator rather than a catalyst.

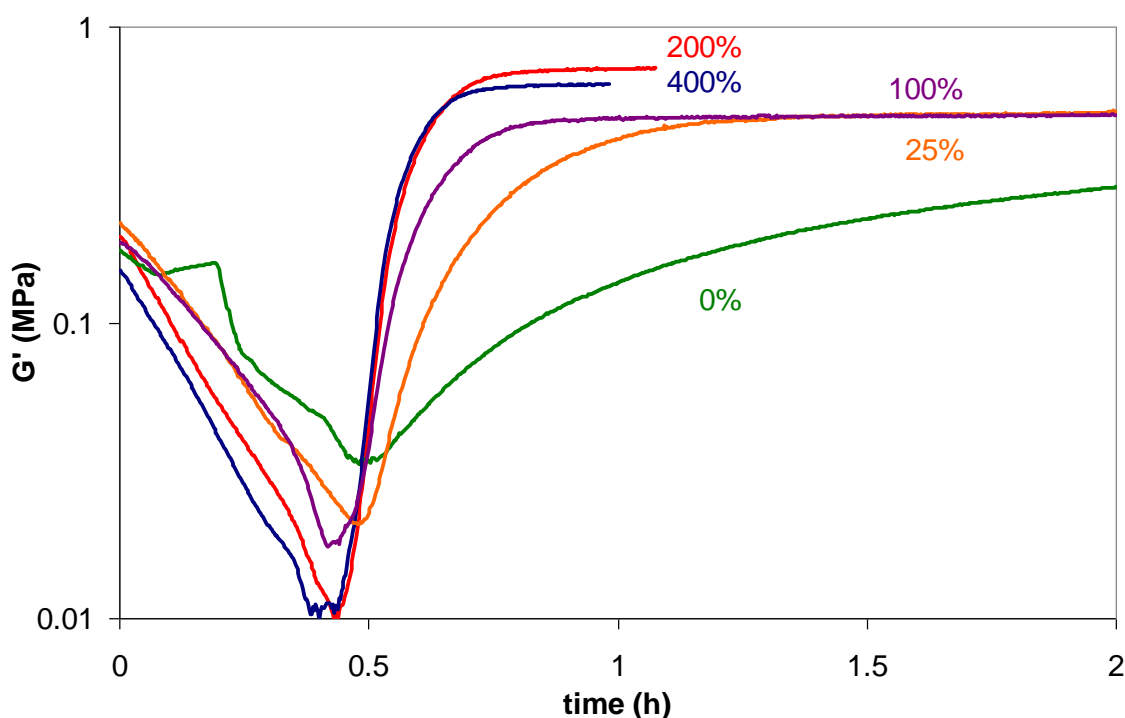
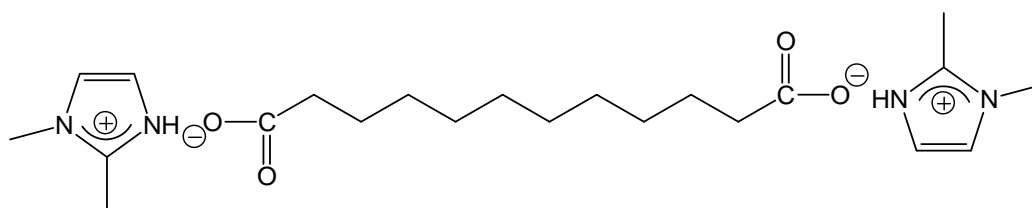


Figure 6: Effect of the DMI/DA ratio (mol %) on the crosslinking kinetics of EN25+DA ($p = 25$) at 180 °C.

The 200 % optimum DMI ratio indicates that the imidazole acts on the kinetics *via* a reaction with the carboxylic functions. The ionization of the carboxylic acid seems to be

crucial to accelerate the esterification reaction. However, a simple acid-base reaction leading to the formation of carboxylate groups does not explain the acceleration of the ring opening reaction. Indeed, parallel experiments using other bases like KOH or a tertiary amine like the N,N-diisopropylethylamine (100 mol % *vs* diacid) did not show any increase of the crosslinking rate (not shown). It is well known that imidazole readily deprotonates carboxylic acids to form stable imidazolium carboxylate salts, in which the ions are tightly bound together by strong ionic NH⁺...O hydrogen bonds [35]. Here the formation of an imidazolium carboxylate seems to be a key step in the acceleration mechanism. Indeed, a specific interaction between DA and DMI is clearly evidenced by DSC measurements (Figure 7). Pure DA and DMI present well separated melting points at 129 °C and 38 °C, respectively. When mixed, a unique intermediate peak is observed: at equimolar ratio (200 % DMI), melting occurs around 46 °C, whereas DA with 100 % DMI exhibits a single peak at 55 °C (Figure 7a). These signals are attributed to the melting of two different imidazolium carboxylate species. In presence of a half equimolar amount of DMI, DA forms an imidazolium monocarboxylate (only one carboxylic function is deprotonated), whereas an imidazolium dicarboxylate (Scheme 2) is obtained when introducing the same quantity of carboxylic groups and DMI molecules. For DSC experiments in the ENR matrix, a higher DA concentration than before was used ($p = 10$) to obtain peaks of significant intensity. Before curing, DA melting is observed at 109 °C (Figure 7b). In presence of DMI, DA melting is no longer observed. Instead, exothermic peaks appear around 54 °C with 100 % of DMI and 45 °C with 200 % of DMI, showing that the formation of the ionic intermediate species is preserved in the ENR matrix. In the case of an equimolar ratio of DMI (200 mol % *vs* carboxylic acid functions), the exotherm is very small. It even disappears when running another cycle of temperature. With 100 % of DMI, a large exotherm is present, which persists after another heating ramp (not shown). The difference in the intensity of these signals indicates that the solubility of the imidazolium dicarboxylate is higher than the monocarboxylate one in the ENR matrix. Such a difference of solubility could explain the lower reactivity when using 100 % DMI (Figure 6).



Scheme 2: An imidazolium dicarboxylate is proposed as a quantitative intermediary in the acceleration mechanism of crosslinking.

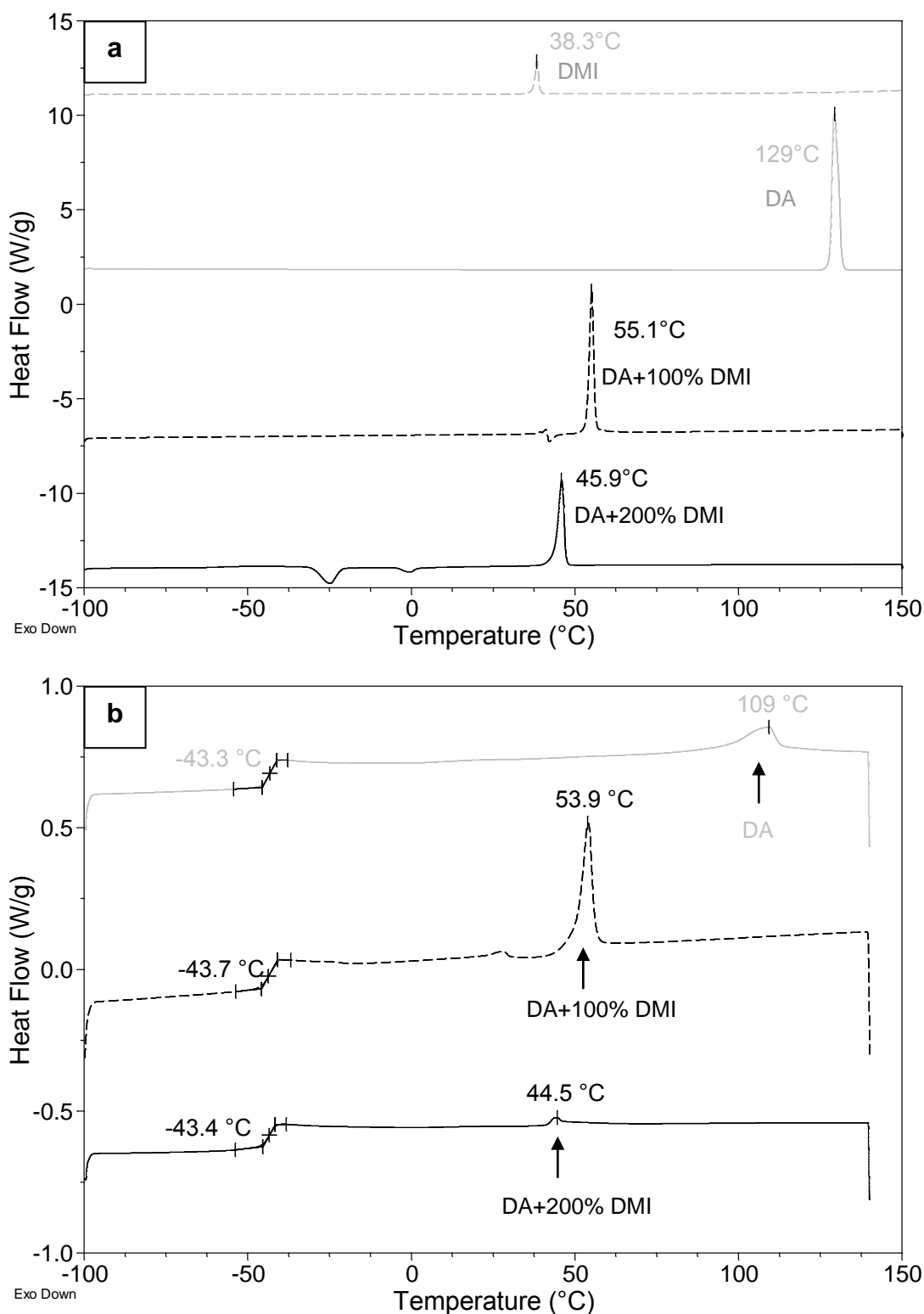


Figure 7: Heating DSC curves showing the formation of an intermediate species before curing. **(a)** DMI (dashed grey), DA (full grey), DMI+DA (1:1 molar ratio) (dashed black) and DMI+DA (2:1 molar ratio) (full black), at 5 °C/min. **(b)** ENR25+DA ($p = 10$) without DMI (grey), with 100 % DMI (dashed) and with 200 % DMI (full) before curing.

Ring opening of epoxides involves a nucleophilic substitution which may occur under basic or acidic conditions. The question arises about the specific role of the imidazole in the opening of the ENR oxirane rings in presence of the dicarboxylic acids. Imidazole may act as a nucleophile, attacking the epoxide, and the resulting alkoxide would then be able to react with the carboxylic acid. The DSC results seem to prove that the DMI is more likely involved in the formation of a salt. It looks like DMI owes its efficiency to the formation of the imidazolium dicarboxylate that enables the solubilisation and the activation of the crosslinking agent. DSC measurements show that a residue is still present after curing (see ESI5). The residue has a plasticizing effect on the resulting materials as indicated by the decrease of T_g in presence of DMI. Further studies will investigate the ionic or neutral nature of the residue in model systems.

3.4. Mechanical properties of the crosslinked rubber are improved by the shorter curing time

Strain–stress measurements highlight the evolution of mechanical properties when varying the DMI rate (Figure 8). Without DMI, 3 hours of curing were necessary to complete the crosslinking reaction. The resulting material exhibits a stress at break of 5 MPa. With 200 % DMI, a much higher tensile strength is obtained in only 20 minutes of reaction, a good point for industrial processes. Mechanical properties are optimum using 200 % and 400 % DMI. In both cases, the reaction is over in 20 min in the rheometer. At these DMI ratios, all carboxylic acids may have reacted with a basic imidazole and the resulting properties are quite similar. By contrast, in cases the amount of accelerator is less than equimolar (100 %, 25 % DMI), resulting materials are more brittle. Indeed in both latter cases the required curing time is longer, but not enough to explain such a degradation of the tensile properties. This behaviour may be attributed to the difference of solubility between the two imidazolium species. As seen before, the imidazolium monocarboxylate, formed when not all diacid functions may be deprotonated by the DMI, is poorly dispersed in the ENR matrix. This could lead to phase separation or heterogeneities in the sample that would act as defects in the network, rendering the material brittle. Moreover, carboxylic acid groups which are still protonated are pending groups able to disrupt the network or even interact with epoxies along the polymer chains (Figure 9). This interaction could preclude a stress-induced crystallization in the high elongation range. It has long been recognized that the high tensile properties in crosslinked natural rubber was associated with its ability to crystallize upon deformation [36-39]. As mentioned before, epoxidized natural rubber is still able to strain crystallize if the

epoxidation level is not too high [3]. In the 100 % (or less) DMI cases, remaining free acid pending groups may form hydrogen bonds with unreacted epoxy groups. Strong $\text{OH}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds might increase bond length or even deform the C-O-C bond, preventing alignment of the chains and formation of crystallites.

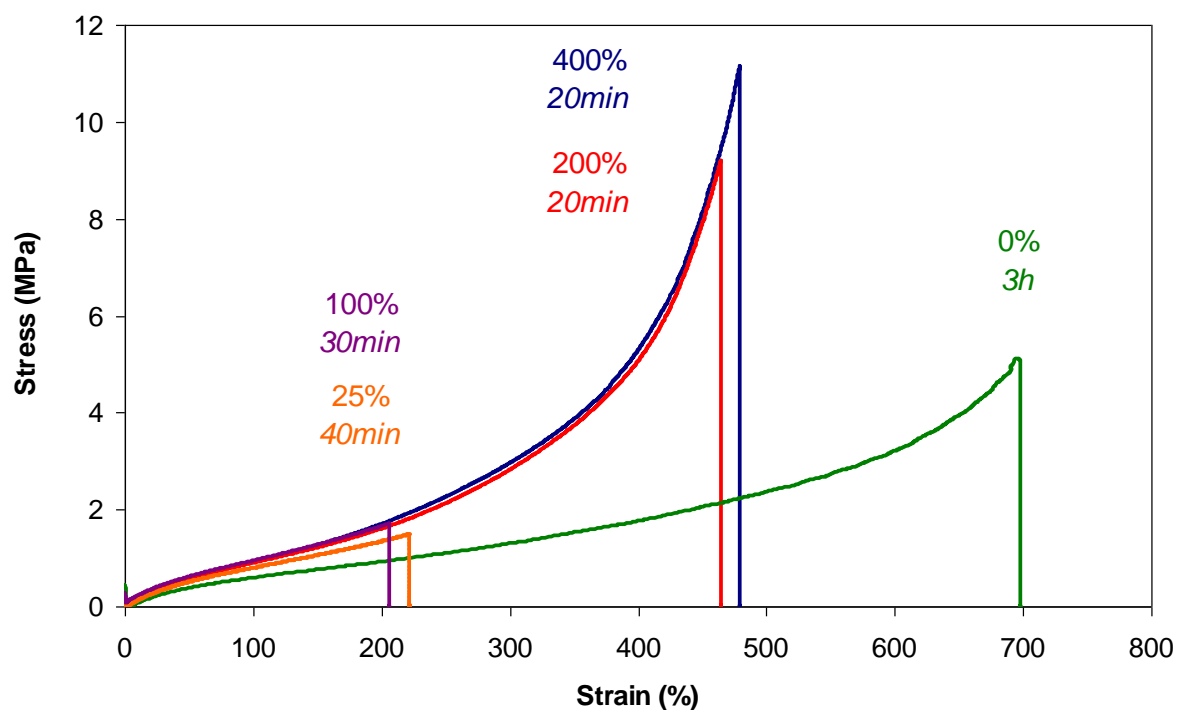


Figure 8: Effect of the DMI/DA ratio on the mechanical properties of EN25+DA ($p = 25$) after curing at 180 °C. Curing time was adjusted to reach the G' maximum value.

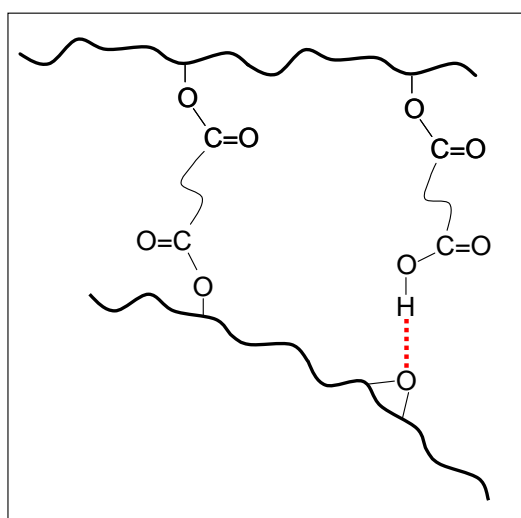


Figure 9: Polar interactions between unreacted pending carboxylic groups and epoxy groups in crosslinked ENR.

3.5. Influence of the temperature of curing on the mechanical properties

Sulphur/NR blends are usually cured for a few minutes at 140-160 °C, giving rise to high tensile strength materials. In our recent work, we demonstrated that when ENR/sulfur blends underwent the same thermal treatment as ENR/DA blends (3 hours at 180 °C), mechanical properties of the resulted materials were very comparable [21]. After a long thermal treatment at 180 °C, the properties of the sulphur vulcanized rubber were largely degraded.

In an attempt to minimize the thermal degradation of the rubber by working at lower temperature, kinetic tests were carried out at 160 °C on ENR25+DA+DMI blends. Figure 10a shows that the crosslinking reaction is less efficient than at 180 °C. At 160 °C, complete curing requires about 45 minutes. The stress–strain curves were recorded after curing both samples until reaching the G' plateau (20 minutes at 180 °C, 45 minutes at 160 °C). Even though the elastic properties are preserved, the tensile properties of the blends are significantly degraded when cured at 160 °C, likely due to the longer curing time (Figure 10b). These experiments clearly point out the adverse effect of temperature and duration of curing on the final mechanical properties. It follows that a short curing time is the critical parameter to improve the mechanical properties.

4. Conclusion

We demonstrated that the crosslinking of epoxidized natural rubber with carboxylic diacids could be tremendously accelerated using 1,2-dimethylimidazole. Among usual accelerators of the acid/epoxy reaction, DMI was the only one able to activate in bulk the crosslinking of the high molecular weight elastomer. Not catalytic, the mechanism of acceleration involves the quantitative formation of an imidazolium carboxylate. Indeed, an equimolar amount of accelerator and carboxylic functions is required to optimize the rate of the reaction as well as the tensile properties of the cured systems. Whereas the usual role of imidazoles in the acceleration of epoxy/acid reaction is catalytic, here DMI is an accelerator acting through the formation of an imidazolium dicarboxylate that enables the solubilisation and the activation of the crosslinking agent. Further studies on model systems will investigate the mechanism of the acceleration reaction.

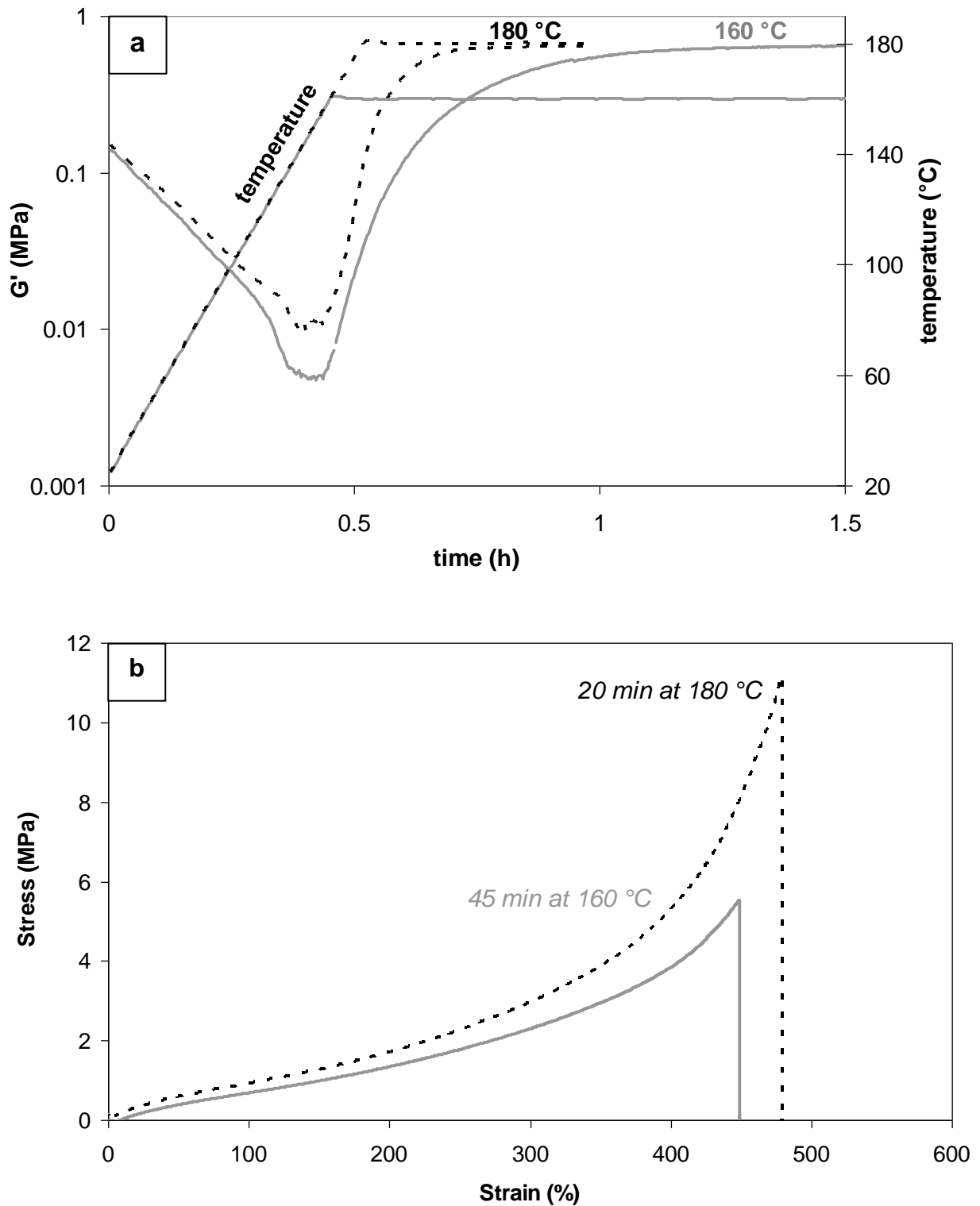


Figure 10: Effect of the curing temperature on: (a) the evolution of elastic modulus; (b) the mechanical properties, of ENR25+DA ($p = 25$, 400 % DMI). Dashed lines: 180 °C; Full lines: 160 °C.

Acknowledgements. This work was funded by a Cifre grant Hutchinson/ANRT (Agence Nationale de la Recherche Scientifique, France)(M. P.).

Appendix. Supplementary material. Electronic Supplementary Information associated with this article can be found, in the online version.

ESI1: Crosslinking of ENR10+DA using TBAB as catalyst. **ESI2:** Crosslinking of ENR10+DA using TPP as catalyst. **ESI3:** Crosslinking of ENR10+DA using $\text{Zn}(\text{acac})_2$ as catalyst. **ESI4:** Comparison of the crosslinking kinetics of ENR25+DA+DMI in ARES and MDR rheometers. **ESI5:** DSC traces showing that DMI acts as plasticizer of the rubber after curing.

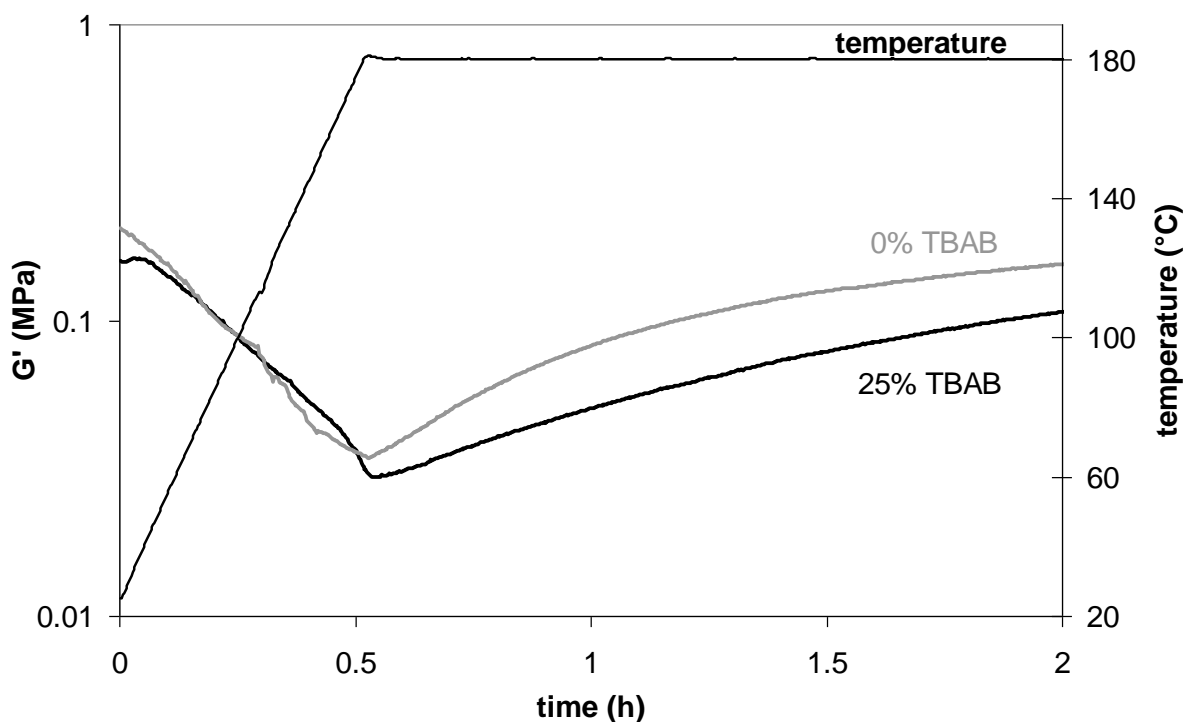


Fig. ESI 1 Crosslinking of ENR10+DA ($p = 10$) in the ARES rheometer with 0% or 25% TBAB. $T_{max} = 180$ °C.

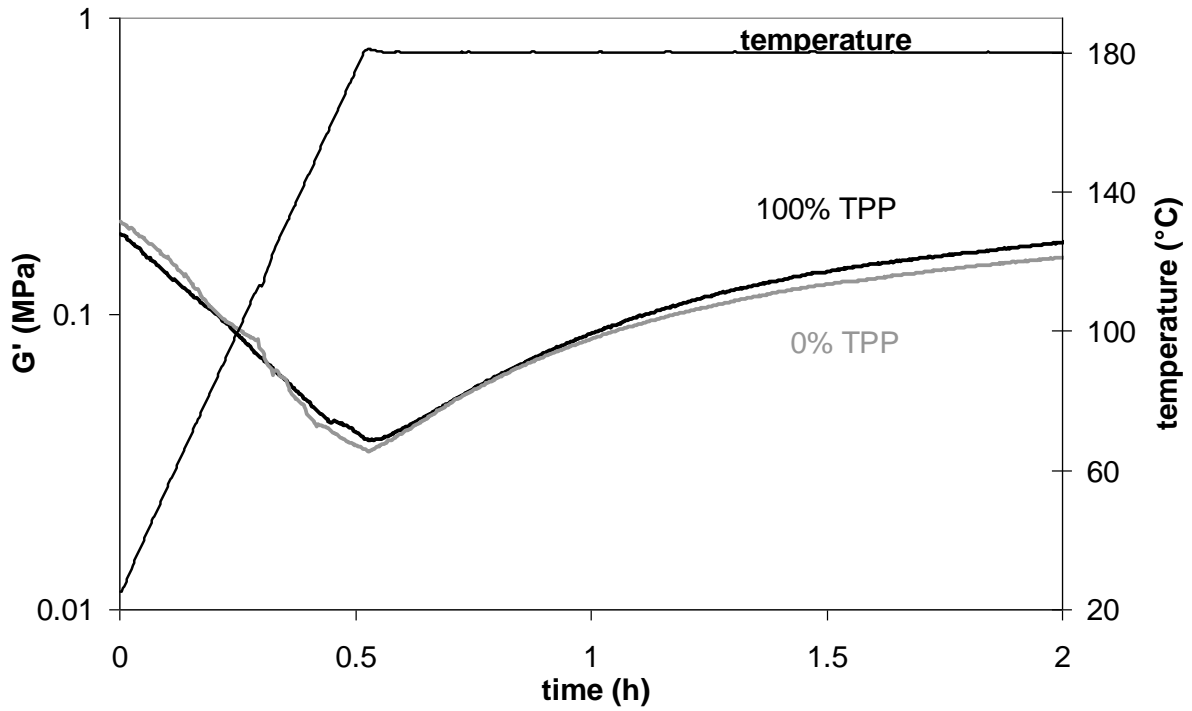


Fig. ESI 2 Crosslinking of ENR10+DA ($p = 10$) in the ARES rheometer with 0% or 100% TPP. $T_{max} = 180$ °C.

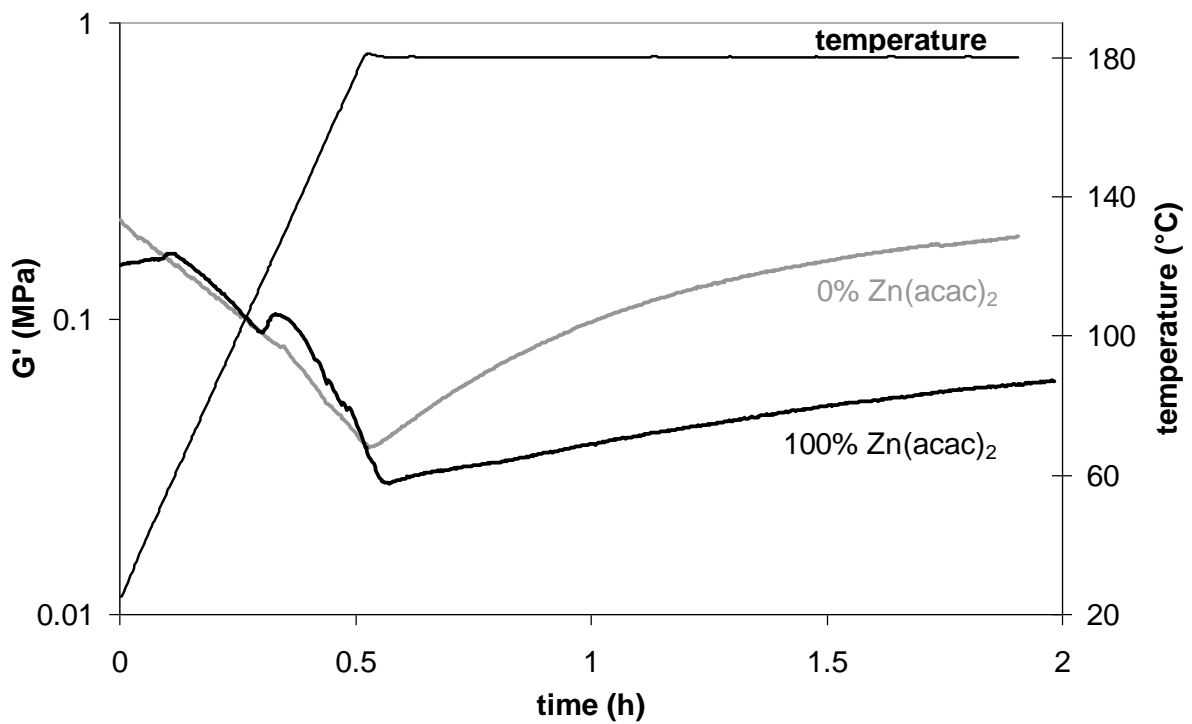


Fig. ESI 3 Crosslinking of ENR10+DA ($p = 10$) in the ARES rheometer with 0% or 100% $Zn(acac)_2$. $T_{max} = 180$ °C.

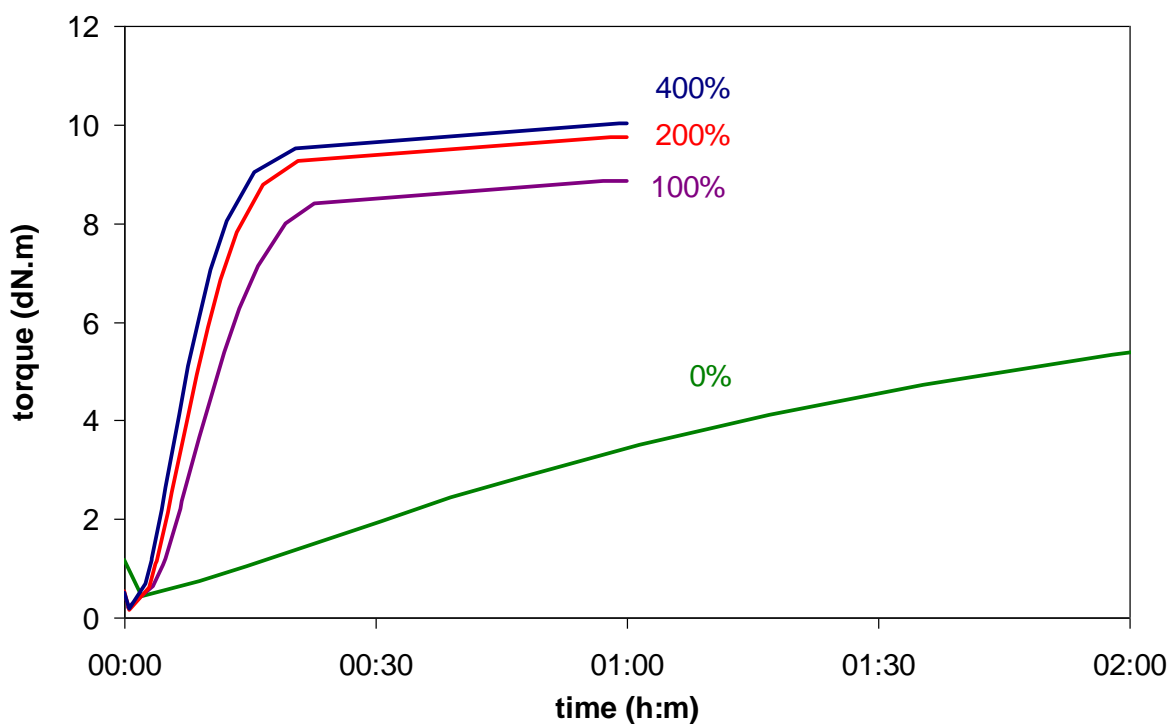


Fig. ESI4-1 Cure kinetics at 180 °C in a MDR rheometer for mixes of ENR25+DA+DMI containing different amounts of accelerator (0/100/200/400 %).

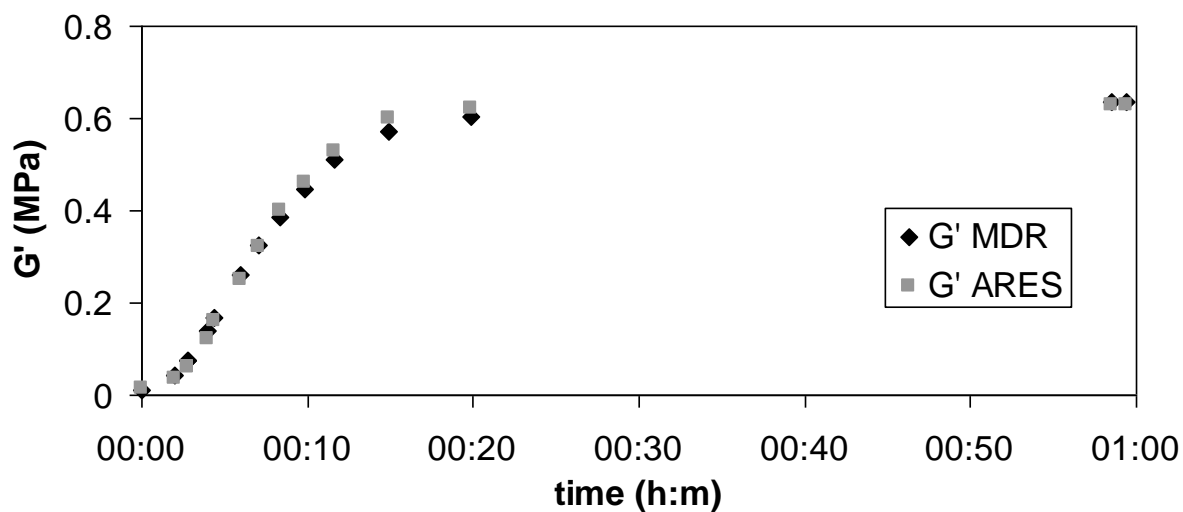


Fig. ESI4-2 Comparison of results obtained in the ARES rheometer (squares) and in the MDR rheometer (diamonds) for the mix ENR25+DA+400 %DMI. T = 180 °C.

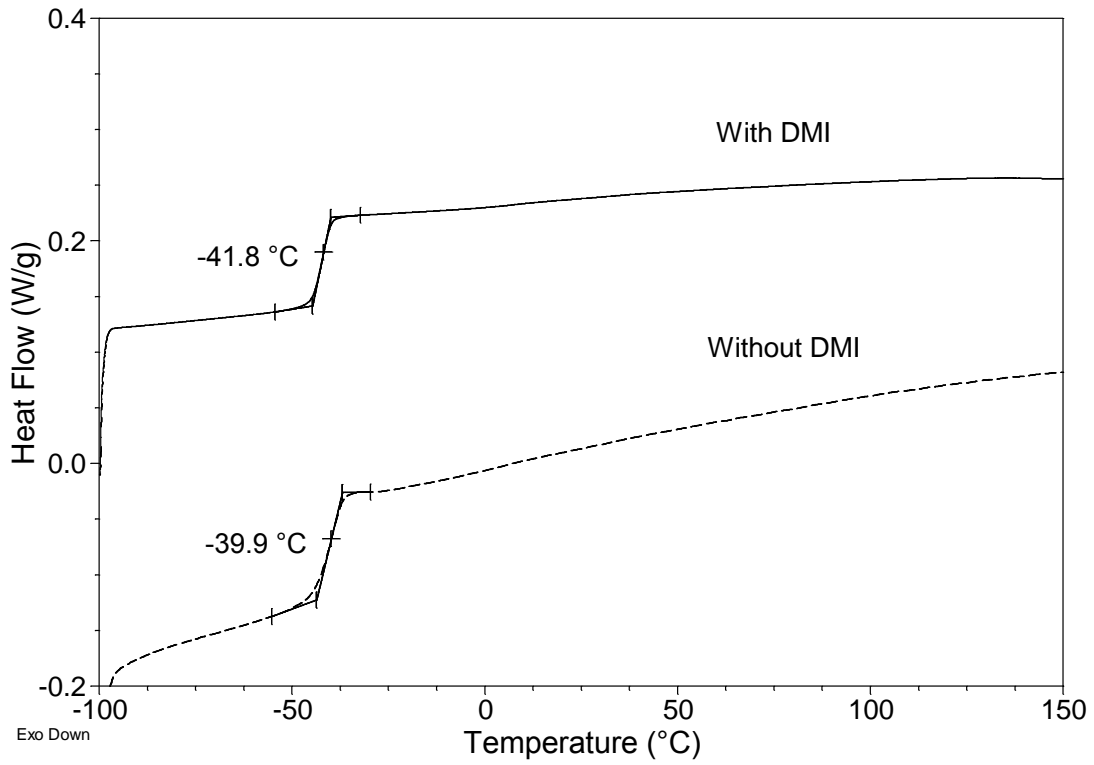


Fig. ESI5 Heating DSC curves of ENR25+DA after curing, showing that DMI acts as a plasticizer.

Appendix 1: Crosslinking of ENR50/DA blends in presence of DMI

The influence of DMI on the kinetics was tested on ENR50/DA blends as well. Figure A 1 compares the rheological measurements at 180 °C for ENR25/DA and ENR50/DA blends, containing 200 % of DMI and the same amount of DA. It appears that ENR50 is more reactive as the crosslinking reaction begins earlier and G' reaches a plateau in only 12 minutes. This is probably related to the higher proportion of epoxy reactive sites. Nevertheless, the final modulus is higher with ENR25, suggesting that more effective crosslink points are formed in this latter case. Several causes may be invoked to explain the lower value of G' in the case of ENR50, like the close vicinity of the crosslinking points or the sudden increase of the network density reducing the diffusion of DA.

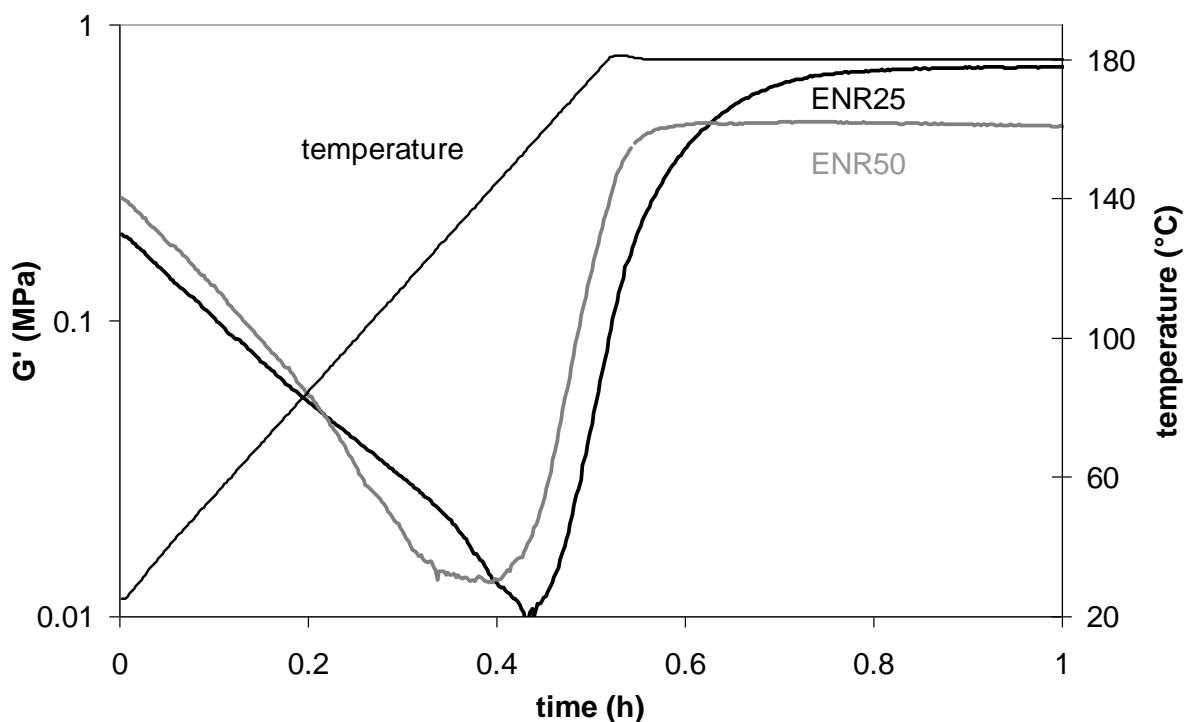


Figure A 1: Comparison of the crosslinking on ENR25+DA ($p = 25$) and ENR50+DA ($p = 50$) in presence of 200 % DMI at 180 °C (same amounts of DA and DMI in both blends).

Strain–stress measurements highlight the influence of the epoxidation level of the rubber on the mechanical properties (Figure A 2). ENR25 and ENR50 cured blends present similar tensile behaviours, but break values are higher for ENR25. This difference could be rationalized by a better strain–crystallization for the less modified rubber or by the difference of T_g between both blends.

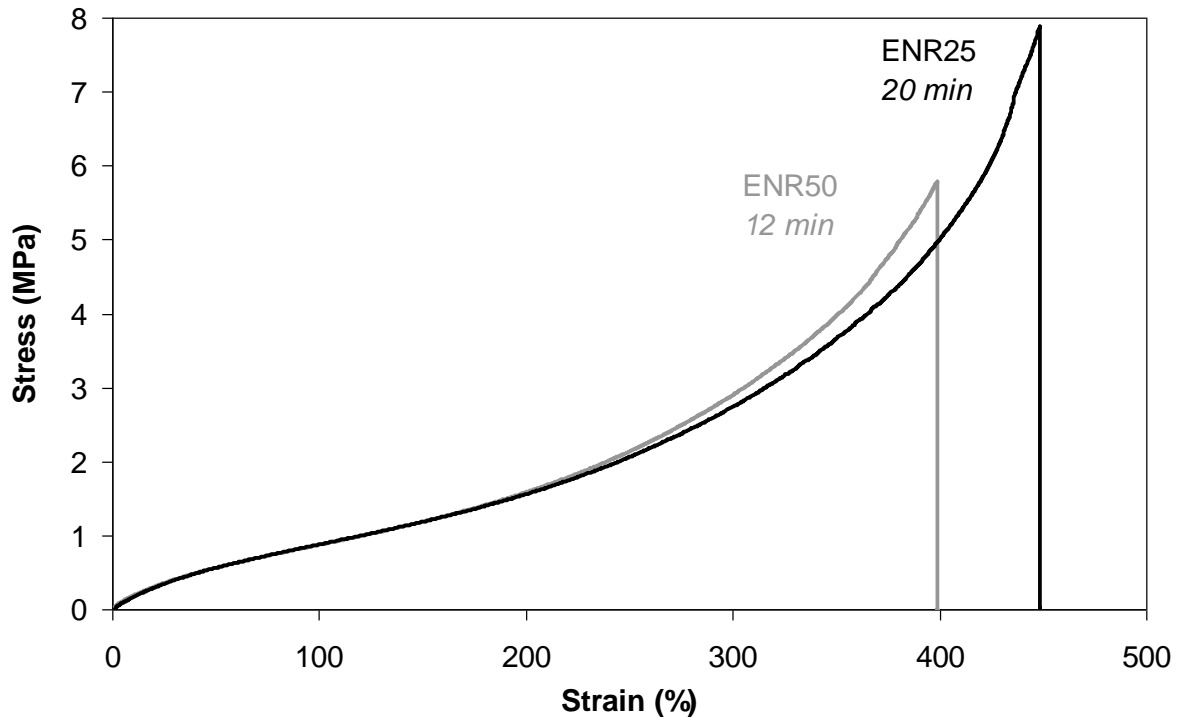


Figure A 2: Strain–stress measurements on ENR25+DA ($p=25$) and ENR50+DA ($p=50$) in presence of 200 % DMI after curing at 180 °C (same concentrations of DA and DMI in both blends).

To minimize the thermal degradation of the rubber and subsequently improve the mechanical properties of cured materials, the crosslinking reaction should be performed below 180 °C. The influence of the temperature on the crosslinking kinetics of ENR50/DA blends in presence of DMI was investigated. Rheological measurement was performed at 160 °C on a sample containing 200 % of DMI (Figure A 3). At this temperature, the crosslinking reaction is slower than at 180 °C but can still be performed in a reasonable time (30 minutes). The value of the final modulus does not depend on the temperature of the reaction. Figure A 4 shows the strain–stress experiments for the same sample cured at 180 °C or 160 °C. As observed previously with ENR25, mechanical properties of the blend cured at 160 °C are degraded, suggesting that it is more detrimental to the rubber matrix to undergo 30 minutes at 160 °C than 12 minutes at 180 °C. This suggests that optimal properties result from a balance between the curing time and the curing temperature.

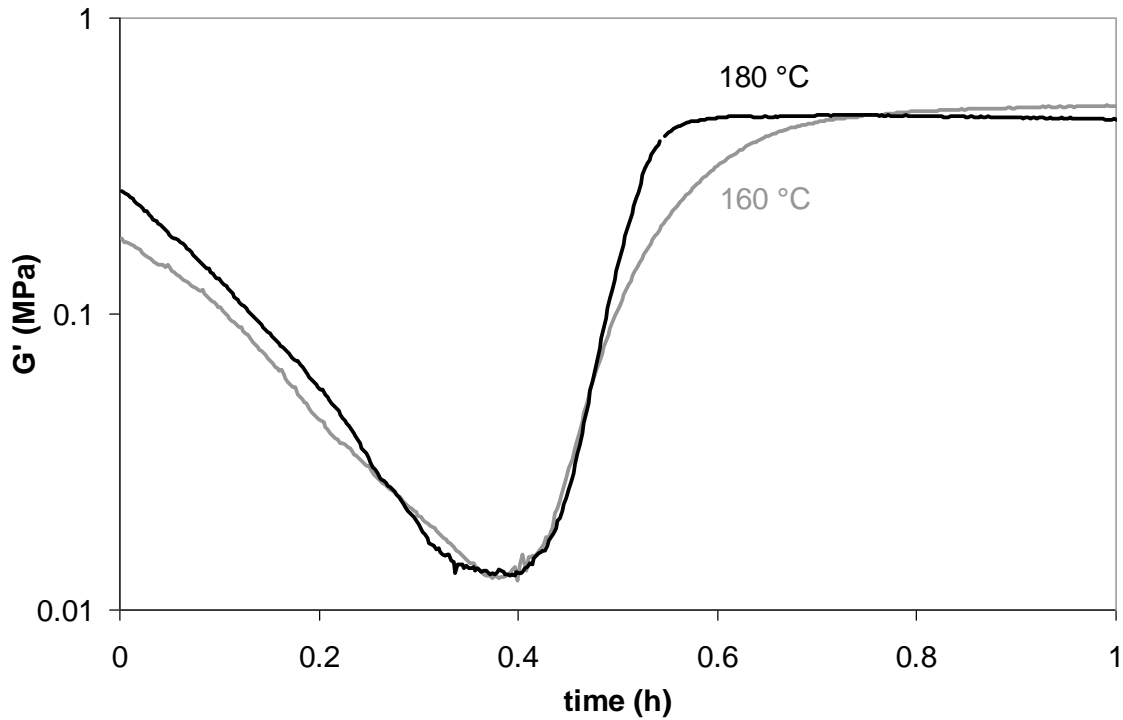


Figure A 3: Effect of the temperature on the crosslinking kinetics of ENR50+DA ($p=50$) in presence of 200 % of DMI.

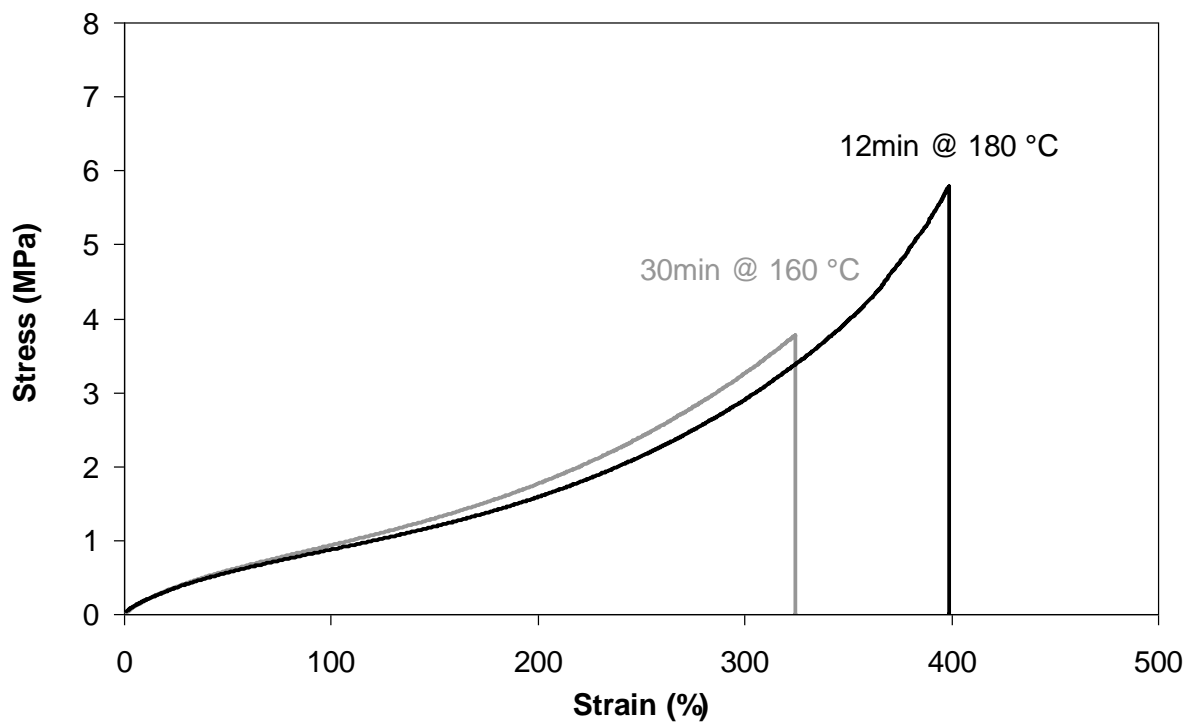


Figure A 4: Effect of the curing temperature on the mechanical properties of ENR50+DA ($p=50$) in presence of 200 % of DMI.

Appendix 2: Comparison of the accelerating efficiency of mono-substituted and di-substituted imidazoles

The ability of mono-substituted imidazoles to accelerate the crosslinking reaction of epoxidized natural rubber with dodecanedioic acid was also evaluated. In this study, two imidazoles were used in comparison with 1,2-dimethylimidazole: 2-methylimidazole (2MI, Figure A 5 (a), m.p. \approx 142-143 °C) and 4-methylimidazole (4MI, Figure A 5 (b), m.p. \approx 44-47 °C). It can be noticed that 4MI melts in the same temperature range as DMI, whereas 2MI has a higher melting point.

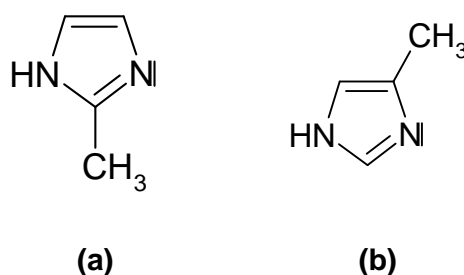


Figure A 5: (a) 2-methylimidazole (2MI) and (b) 4-methylimidazole (4MI)

On Figure A 6 are presented the crosslinking kinetics of ENR25/DA blends at 180 °C in presence of 2MI (200 mol % vs the diacid), 4MI (200 %) and DMI (100 % and 200 %). Like DMI, mono-substituted imidazoles are able to accelerate the reaction between ENR and dicarboxylic acids. When incorporating 200 % of 2MI or 4MI, the elastic modulus reaches a plateau in 35-40 minutes. The reaction is slower with 2MI, which could be explained by the delayed melting of the accelerator. At the same molar ratio (200 %), mono-substituted imidazoles are less efficient than dimethylimidazole: the reaction rate and the final modulus decrease. Indeed, the kinetics in presence of 200 % of mono-substituted imidazoles is similar to the one in presence of 100 % of di-substituted imidazoles. This behaviour may be attributed to the difference of solubility of the distinct imidazolium species formed. The imidazolium dicarboxylate formed by the addition of two DMI molecules to one molecule of DA may be the most soluble one in the rubber matrix. Stress-strain measurements lead to the same conclusions (Figure A 7): the blend cured in presence of 200 % of DMI shows the best tensile properties. Blends with 100 % of DMI and 200 % of 2MI show similar poor mechanical behaviour, whereas 200 % of 4MI gives a material with intermediate properties. This study thus shows the importance of the methyl substituents on the activity of imidazoles.

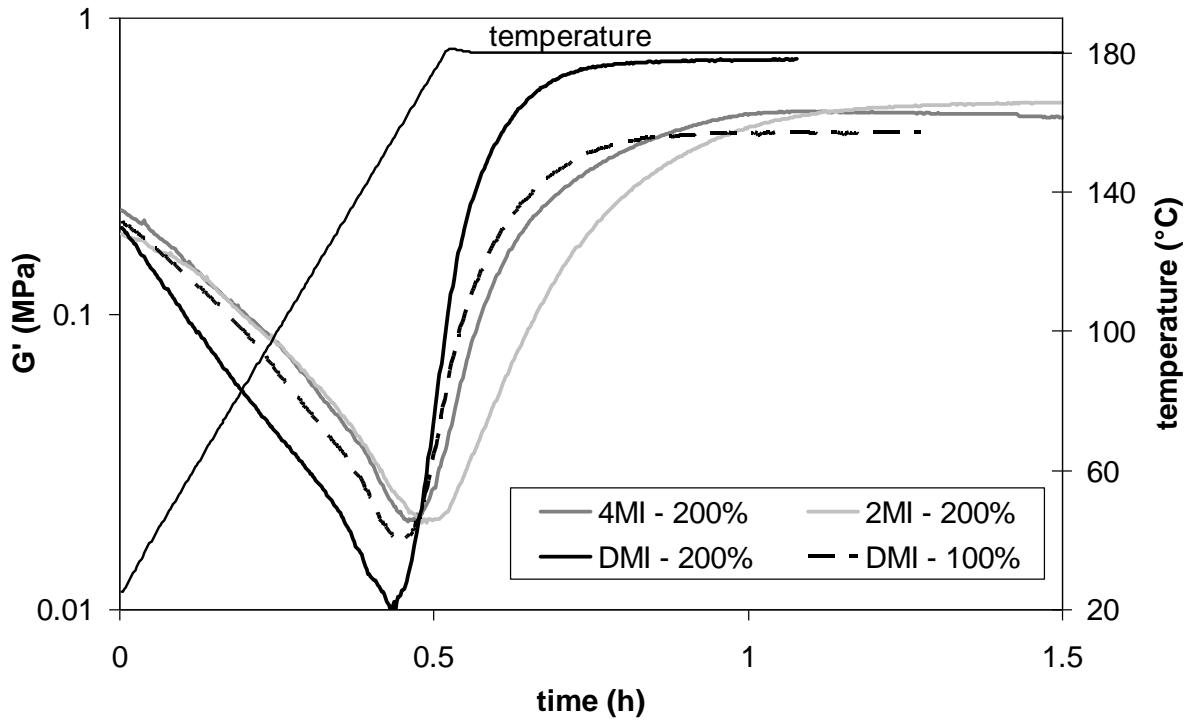


Figure A 6: Crosslinking of ENR25+DA ($p=25$) in the ARES rheometer in presence of 2MI (200 %), 4MI (200 %) and DMI (100 % or 200 %). $T_{\max} = 180$ °C.

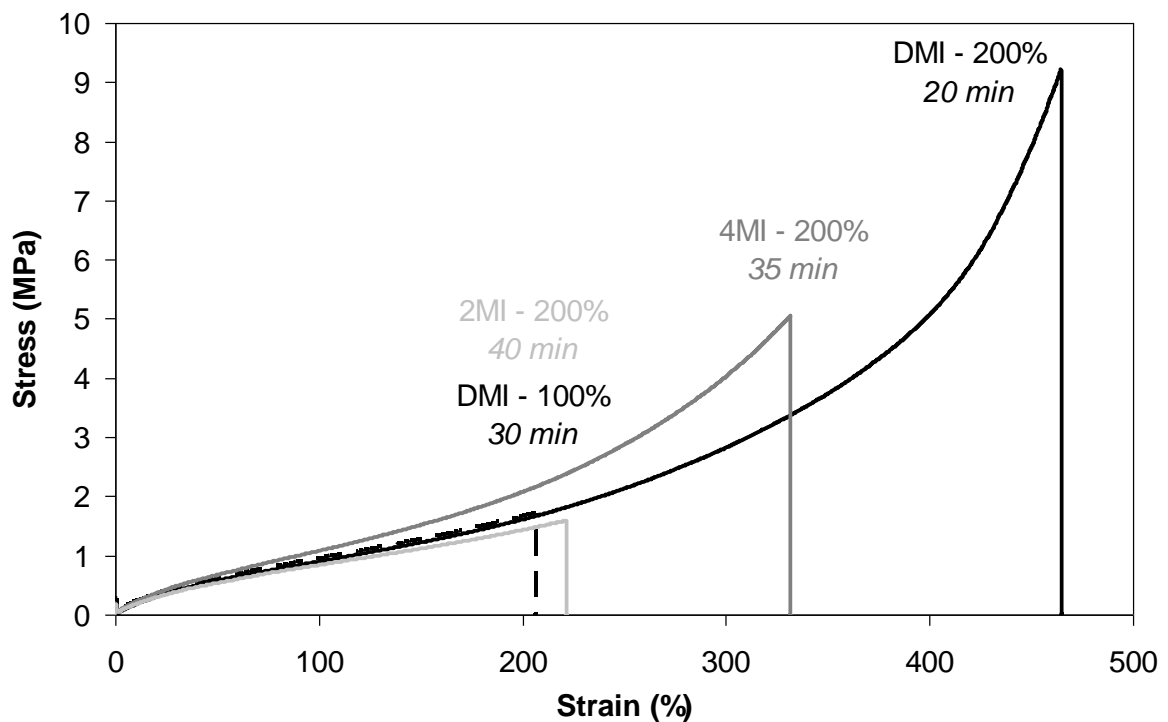


Figure A 7: Effect of the imidazole substituents on the mechanical properties of EN25+DA ($p = 25$) after curing at 180 °C. Curing time was adjusted to reach the G' maximum value.

Appendix 3: Strain–induced crystallization

The aim of this study was to determine if the improved mechanical properties of samples crosslinked in presence of DMI, associated with an upturn of the stress-strain curves at high elongations, might be associated to a strain-induced phenomenon. Strain-induced crystallization was reported long ago in epoxidized natural rubber vulcanized with sulphur [3]. Wide Angle X-Ray Diffraction Spectroscopy experiments were performed on samples under dynamic deformation. This study is a collaboration with Pierre-Antoine Albouy, from the Laboratoire de Physique des Solides in Orsay.

The experiment setup enables to measure simultaneously tensile stress and WAXS spectra. Stress–strain experiments were performed at a crosshead speed of 25 mm/min. A RX image was taken every 10 seconds. Elongation can be calculated from the diffracted intensity, through the estimation of the sample thickness [39]. Indeed, it is known that diffracted intensity at a certain elongation λ depends on the sample thickness $d(\lambda)$, material absorption coefficient μ and primary beam intensity I_0 through the Equation (1). The material is supposed to be incompressible and variations in μ due to change of mass density during crystallization are presently negligible. Knowing the beam intensity and sample thickness in the unstretched state $d(\lambda=1)$, one can calculate the thickness for a given elongation using Equation (2), and then deduced the corresponding elongation λ (Equation (3)).

$$I(\lambda) = I_0 \exp(-\mu \times d(\lambda)) \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\frac{d(\lambda)}{d(\lambda=1)} = \frac{\ln \frac{I_0}{I(\lambda)}}{\ln \frac{I_0}{I(\lambda=1)}} \quad \text{Eq.(2)}$$

$$\lambda = \left(\frac{d(\lambda=1)}{d(\lambda)} \right)^2 \quad \text{Eq.(3)}$$

Measurements were made on two samples of ENR25 crosslinked with the same amount of dodecanedioic acid ($p=25$): ENR25+DA, cured for 3 hours at 180 °C (sample **DA**); and ENR25+DA+DMI (200 mol % vs the diacid), cured for 20 minutes at 180 °C (sample **DA/DMI**).

For sample **DA** in the unstretched state, a halo due to amorphous chains and some diffraction peaks probably due to unconsumed crystallized DA, are visible (Figure A 8a). During stretching, the amorphous halo gets slightly oriented but no crystallization is visible (Figure A 8b). This absence of crystallization may be due to the long curing time which deteriorates the rubber matrix. Secondary reactions, especially ring opening and furanization, may have occurred during the heat treatment and modified the main chain, preventing strain-crystallization.

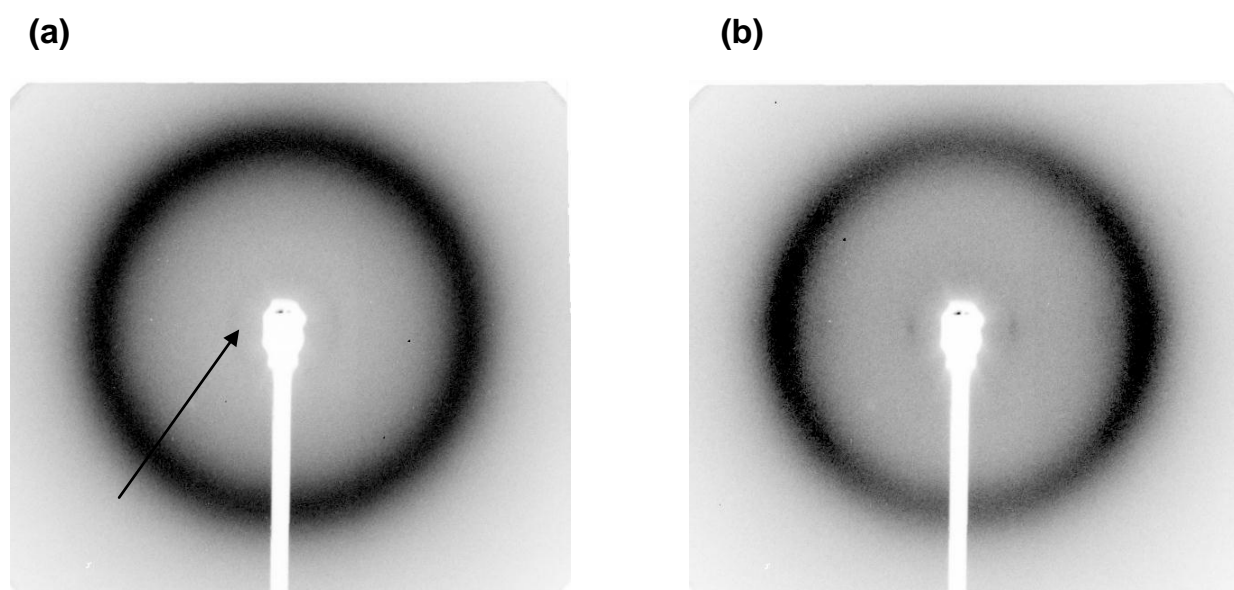


Figure A 8: WAXD patterns of sample **DA** (a) unstretched and (b) at 400 % strain.

Upon stretching, sample **DA/DMI** exhibits diffraction peaks related to strain-induced crystallization, as seen on Figure A 9. Crystalline fraction can be estimated by the ratio between the diffraction peaks and the amorphous halo intensities. Evolution of the crystallinity with elongation is represented on Figure A 10. Strain-induced crystallization begins around 300 % strain. When retracting the sample, crystallites do not melt immediately, generating a hysteresis in the load curve. Similar observations were reported on natural rubber vulcanized with sulphur [40]. These results suggest that accelerating the reaction by adding DMI preserve the elastomer matrix, hence its ability to strain crystallize. This explains why good tensile properties can be achieved with that sample.

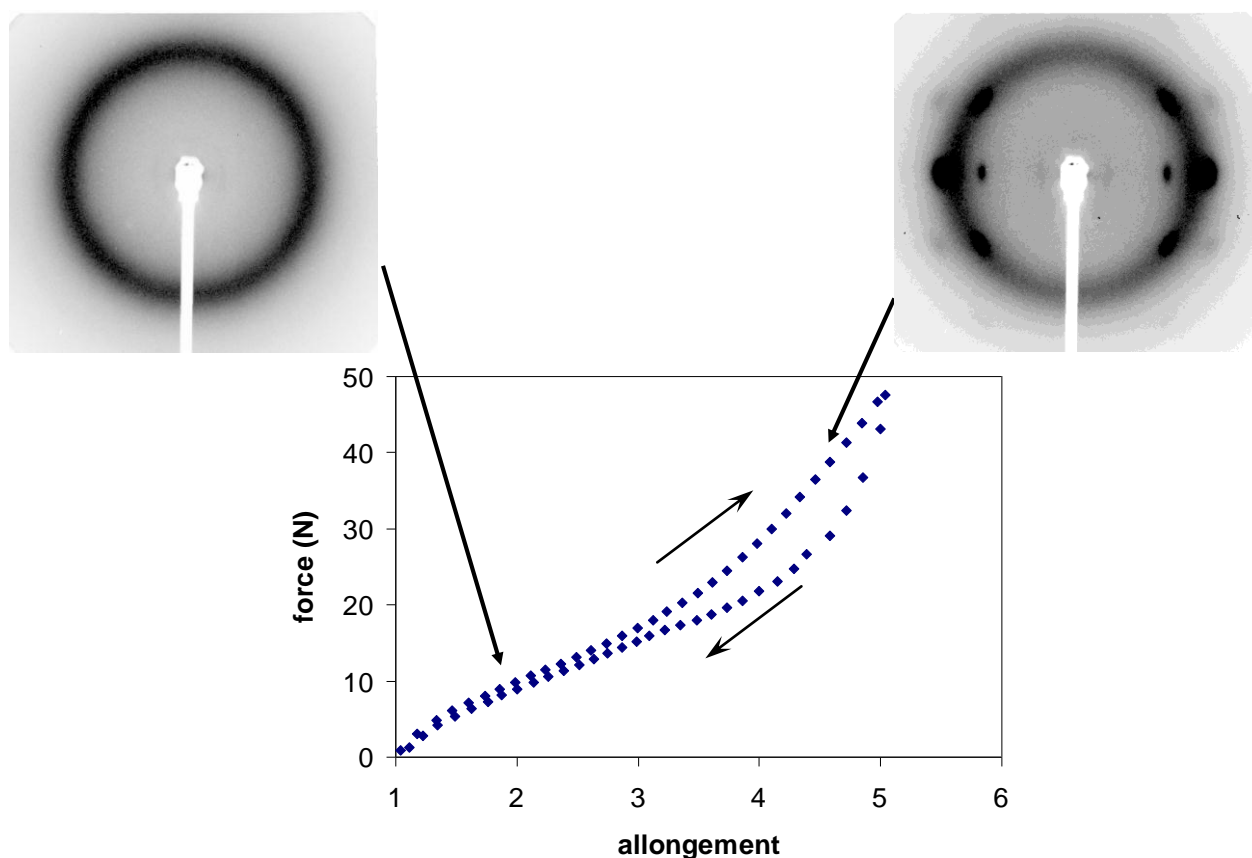


Figure A 9: Stress–strain curves of sample **DA/DMI**. The WAXD patterns show the emergence of diffraction peaks at high elongations.

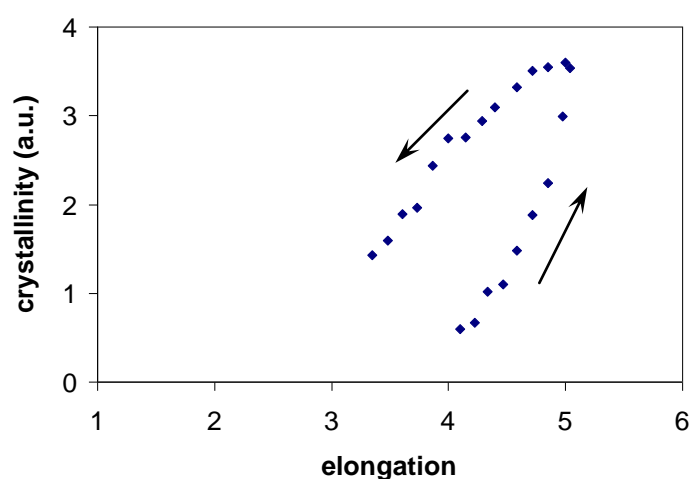


Figure A 10: Evolution of the crystallinity with elongation for sample **DA/DMI**.

Figure A 11 compares diffraction patterns obtained under stretching from a NR sample vulcanized with sulphur and ENR25 crosslinked by DA in presence of DMI. Even though the diffraction is more intense for NR, the peak positions are the same for both samples,

suggesting similar crystal unit cells. This observation is in agreement with the results of Davies *et al.* [3]: they measured close values for the lattice parameters of NR and ENR25 vulcanized with sulphur.

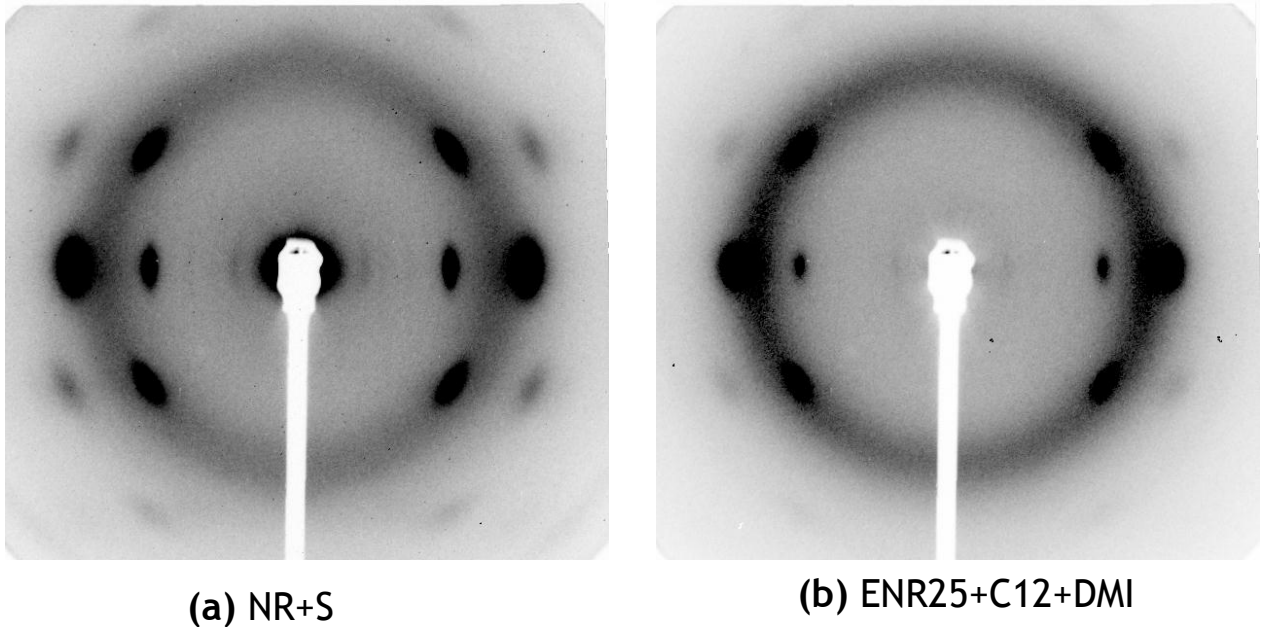


Figure A 11: WAXD patterns measured on cured samples under stretching: (a) natural rubber vulcanized with sulphur, (b) DA/DMI sample.

Preliminary measurements have indicated that the crystallization event might depend on the rate of stretching. Further work could be done to better understand the strain-induced crystallization in ENR crosslinked by dicarboxylic acids, in particular the kinetics of this phenomenon, in relation with the performances of these materials towards tearing experiments.

Appendix 4: Stress–strain experiments

Stress–strain behaviour is established by using an Instron machine with a crosshead speed of 500 mm/min. Due to the uncertainty of measurement, for each sample, five dumbbell specimens are tested. On Figure A 12 are presented the five tests for a ENR50/DA blend containing 200 % of DMI and cured for 12 minutes at 180 °C. Statistic results about this experiment are summarized in Table A 1. Concerning the samples presented in this manuscript, measurements errors are contained between 3 and 10 % for break strain, and between 4 and 20 % for break strength. The curve chosen to represent the mechanical behaviour of a given sample is the one closest to the average values. For example here, the curve chosen to represent the mechanical behaviour of ENR50/DA blend containing 200 % of DMI will be the purple one.

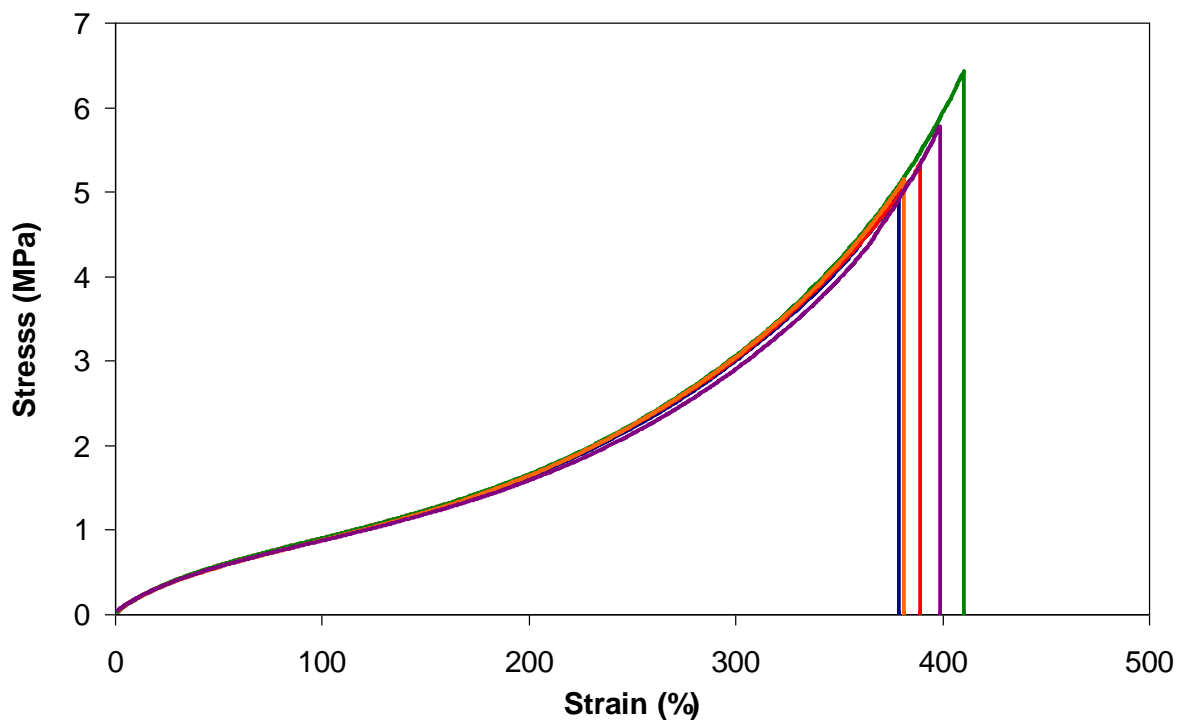


Figure A 12: Stress–strain measurements of ENR50+DA ($p=50$) in presence of 200 % of DMI, cured for 12 minutes at 180 °C.

	Average	Standard deviation
Stress (MPa)	5.5	0.58
Strain (%)	392	13

Table A 1: Statistics about the stress–strain tests of ENR50/DA blend containing 200 % of DMI.

References

1. Gan SN, Hamid ZA. *Polymer* 1997;38:1953-1956.
2. Gelling IR. *Rubber Chem Technol* 1985;58:86-96.
3. Davies CKL, Wolfe SV, Gelling IR, Thomas AG. *Polymer* 1983;24:107-113.
4. Johnson T, Thomas S. *Polymer* 1999;40:3223-3228.
5. Bibi AN, Boscott DA, Butt T, Lehrle RS. *Eur Polym J* 1988;24:1127-1131.
6. Koklas SN, Sotiropoulou DD, Kallitsis JK, Kalfoglou NK. *Polymer* 1991;32:66-72.
7. Gelling IR, Morrison NJ. *Rubber Chem Technol* 1985;58:243-257.
8. Varughese S, Tripathy DK. *Polym Degrad Stabil* 1992;38:7-14.
9. Akiba M, Hashim AS. *Prog Polym Sci* 1997;22:475-521.
10. Hashim AS, Kohjiya S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1994;32:1149-1157.
11. Hashim AS, Kohjiya S, Ikeda Y. *Polym Int* 1995;38:111-117.
12. Soutif JC, Brosse JC. *React Polym* 1990;12:133-153.
13. Gan SN, Burfield DR. *Polymer* 1989;60:1903-1908.
14. Copeland JK, Thames SF. *J Coat Technol* 1994;66:59-62.
15. Brosse JC, Klinpituksa P, Soutif JC. *Makromol Chem* 1992;193:315-321.
16. Decker C, Nguyen Thi Viet T, Le Xuan H. *Eur Polym J* 1996;32:549-557.
17. Phinyocheep P, Duangthong S. *J Appl Pol Sc* 2000;78:1478-1485.
18. Alex R, De PP, De SK. *J Polym Sci Part C: Polym Lett* 1989;27:361-367.
19. Tsukahara Y, Yonemura T, Hashim AS, Kohjiya S, Kaeriyama K. *J Mater Chem* 1996;6:1865-1870.
20. Van der Mee MAJ, Goossens JGP, Van Duin M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2008;46:1810-1825.
21. Pire M, Norvez S, Iliopoulos I, Le Rossignol B, Leibler L. *Polymer* 2010;51:5903-5909.
22. Das A, Wang DY, Leuteritz A, Subramaniam K, Greenwell HC, Wagenknecht U, Heinrich G. *J. Mater Chem* 2011;21:7194-7200.
23. Merfeld G, Molaison C, Koeniger R, Acar AE, Mordhorst S, Suriano J, Irwin P, Warner RS, Gray K, Smith M, Kovalevski K, Garrett G, Finley S, Meredith D, Spicer M, Naguy T. *Prog Org Coat* 2005;52:98-109.
24. Blank WJ, He ZA, Picci M. *J Coat Technol March* 2002;74:926.
25. Blank WJ. *Chimia* 2002;56:191-196.

26. Pal N, Srivastava A, Rai JSP. *Int J Chem Kinet* 2004;36:280-285.
27. Gaur B, Rai JSP. *Polymer* 1992;33:4210-4214.
28. Carey JE, Reilly LC. Shell Oil Company, US Pat., 4,069,203 1978.
29. Montarnal D, Tournilhac F, Hidalgo M, Leibler L. *J Polym Sci Part A:Polym Chem* 2010; 48:1133-1141.
30. Farkas A, Strohm PF. *J Appl Polym Sci* 1968;12:159-168.
31. Barton JM, Shepherd PM. *Makromol Chem* 1975;176:919-930.
32. Ricciardi F, Romanchick WA, Jouillé MM. *J Polym Sci:Polym Chem Ed* 1983;21:1475-1490.
33. Heise MS, Martin GC. *Macromolecules* 1989;22:99-104.
34. Ooi SK, Cook WD, Simon GP, Such CH. *Polymer* 2000;41:3639-3649.
35. MacDonald JC, Dorrestein PC, Pilley MM. *Cryst Growth & Design* 2001;1:29-38.
36. Treolar RG. *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd ed.;Oxford University Press:Oxford,1975.
37. Toki S, Fujimaki T, Okuyama M. *Polymer* 2000;41:5423-5429.
38. Murakami S, Senoo K, Toki S, Kohjiya S. *Polymer* 2002;43:2117-2120.
39. Trabelsi S, Albouy PA, Rault J. *Macromolecules* 2003;36:7624-7639.
40. Toki S, Fujimaki T, Okumaya M. *Polymer* 2000;41:5423-5429.

Chapitre 4

Chapitre 4

Etude mécanistique de la réaction de réticulation

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'il était possible d'accélérer la réaction de réticulation du caoutchouc naturel époxydé par les acides dicarboxyliques en présence de 1,2-diméthylimidazole. Une quantité équimolaire d'accélérateur et de fonctions carboxyliques est nécessaire pour optimiser la cinétique de la réaction. Ceci est associé à la formation quantitative d'un dicarboxylate d'imidazolium, mis en évidence par des expériences de DSC. Le but du présent chapitre est d'étudier le mécanisme de la réaction entre le caoutchouc naturel époxydé et les acides dicarboxyliques, et de comprendre le rôle de la DMI. En particulier, nous voulons mettre en évidence la nature des ponts formés lors de la réticulation et identifier les produits issus de l'ouverture des sites époxy asymétriques. De nombreuses expériences de spectroscopie infrarouge n'ont pas permis de conclure sur le mécanisme de la réaction. Pour répondre aux questions précédentes, nous nous sommes donc tournés vers la RMN en couplant deux approches : mesures de RMN du solide sur des échantillons réticulés et synthèse de polyisoprène époxydé modèle pouvant être analysé par RMN en solution. Les expériences de RMN du solide ont été réalisées par Cédric Lorthioir à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est.

La RMN du solide met en évidence la formation de ponts esters entre les chaînes d'élastomères. L'ajout de DMI, qui permet de diminuer le temps de cuisson des échantillons, réduit les réactions secondaires dans la matrice, dues en particulier à l'ouverture totale des cycles époxy. L'utilisation de la polarisation croisée et directe en RMN ^{13}C confirme la formation du dicarboxylate d'imidazolium, sa solubilisation dans la matrice, et éclaire le devenir de la DMI après l'estérification. La RMN en solution d'un polyisoprène époxydé de faible masse molaire, estérifié par un acide monocarboxylique, montre qu'en présence d'accélérateur, les sites époxy s'ouvrent préférentiellement du côté le moins encombré. Ces résultats sont rassemblés dans le manuscrit ci-après.

**Accelerated Crosslinking of Epoxidized Natural Rubber by Dicarboxylic Acids:
Mechanistic Investigation by Coupling NMR Techniques**

Myriam Pire,^a Cédric Lorthioir,^b Sophie Norvez,^a Ilias Iliopoulos,^a Benoît le Rossignol,^c
Ludwik Leibler^a

^a *Matière Molle et Chimie, ESPCI ParisTech - CNRS, UMR-7167*

10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

Email: sophie.norvez@espci.fr; Tel: +33 140-795-113

^b *Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR-7182 CNRS - UPEC*

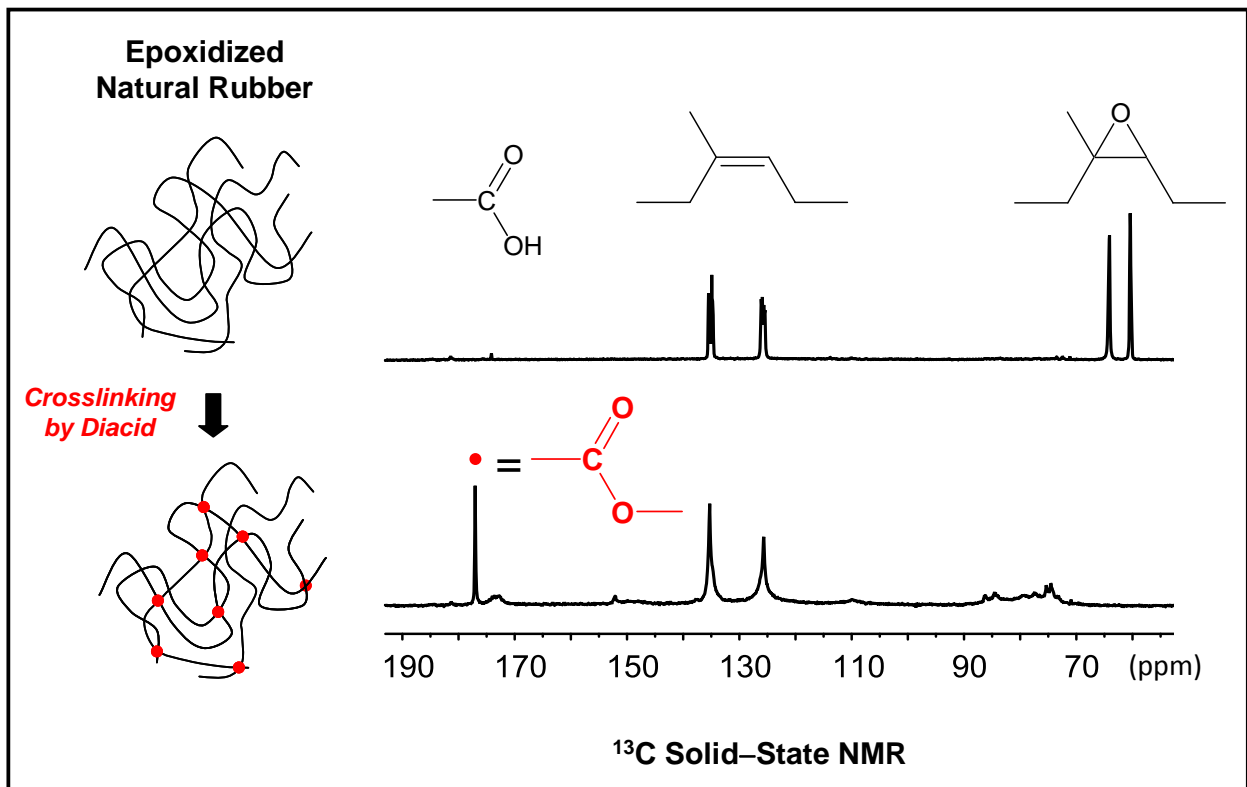
2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

^c *Hutchinson SA Centre de Recherche, rue Gustave Nourry, BP31*

45120 Chalette sur Loing Cedex, France

ABSTRACT

Crosslinking mechanism of epoxidized natural rubber (ENR) with dodecanedioic acid accelerated by 1,2-dimethylimidazole (DMI) is investigated using nuclear magnetic resonance spectroscopy. Solid-state NMR experiments (^1H , $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ cross-polarization and ^{13}C direct polarization) are used to analyse crosslinked samples, whereas ^{13}C solution NMR provides information about the reaction of esterification of liquid epoxidized rubber. ^{13}C solid-state NMR measurements prove the ester nature of the crosslinks, and confirm that the efficiency of DMI is related to the formation of imidazolium dicarboxylate species, soluble in the elastomeric matrix. After synthesis of a soluble liquid epoxidized rubber and subsequent reaction with a monofunctional carboxylic acid in presence of DMI, a solution NMR study shows that the imidazolium dicarboxylate reacts preferentially at the more accessible side of the epoxy site, consistently with an attack of the basic type.



Graphical abstract: Solid-state NMR measurements proved that dicarboxylic acids crosslink epoxidized natural rubber *via* the formation of esters bonds between the elastomer chains.

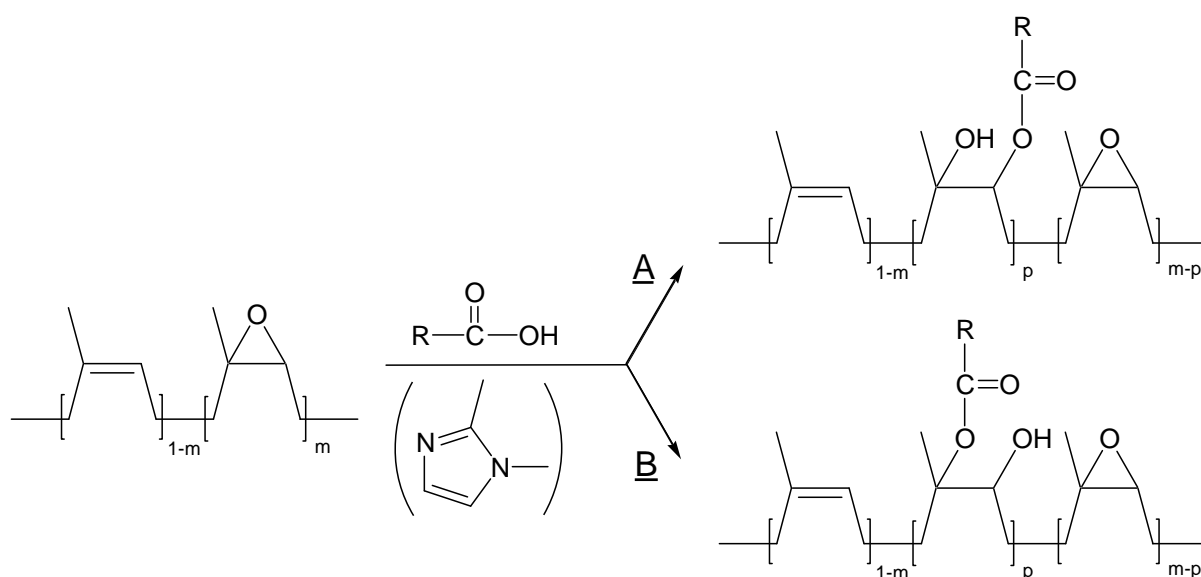
1. Introduction

Epoxidized natural rubber (ENR) is a unique elastomeric material derived from natural rubber and retaining most of its properties [1-3]. Owing to the polar nature of the oxirane groups, ENR demonstrates interesting additional properties, like low air permeability or oil resistance, as well as enhanced compatibility with polymers bearing polar groups like polyamide or poly(vinyl chloride) (PVC) [2,4-6]. Despite a dual functionality available for cross-linking, ENR was usually crosslinked *via* the double bonds using sulphur [7] or peroxides [8] formulations. Vulcanization by sulphur is more efficient than in the case of the parent natural rubber. This feature was primarily attributed to the presence of epoxide groups contiguous to double bonds that might have an activator role [7]. Sulphur vulcanizates however show poor ageing resistance [7]. Alternatively, we demonstrated that ENR might be efficiently crosslinked via the epoxy groups by esterification reaction with carboxylic diacids [9].

Moreover, we recently reported the spectacular acceleration of ENR crosslinking with dodecanedioic acid in presence of 1,2-dimethylimidazole (DMI) [10]. Among a variety of usual catalysts, imidazoles were the only ones able to accelerate, in bulk, the crosslinking of the high molecular weight rubber. An equimolar amount of accelerator and carboxylic functions was required to reach a satisfactory reaction rate. This effect was interpreted as resulting from the formation of an intermediate reactive imidazolium dicarboxylate. The purpose of the present study was to investigate the mechanism of the reaction between ENR and dicarboxylic acids, and to get some insights into the role of the DMI. In particular, we wanted to substantiate the formation of ester links and to explore the regioselectivity of the ring opening. Two opening ways of the unsymmetrical oxirane are possible, each associated to a different mechanism (Scheme 1, basic (A) or acidic (B) catalysis) [11]. For this aim, we used a comprehensive approach combining two methods: solid-state NMR measurements on crosslinked samples and synthesis of model liquid epoxidized rubber that can be analyzed by solution NMR. A monofunctional carboxylic acid (lauric acid, LA) was used to follow the esterification reaction of model liquid epoxidized rubber (LER).

Solid-state NMR is a powerful technique to yield detailed insight into the network structure of crosslinked rubbers [12]. High-resolution ^{13}C NMR techniques were widely used to investigate the crosslinking mechanisms by identifying and quantifying the chemical structures developed within sulphur or peroxide cured natural rubbers [13]. Beyond these

descriptions at the molecular level, ^1H solid-state NMR experiments, mainly based on transverse relaxation time measurements [12] as well as double-quantum build-up curves [14], proved to be efficient approaches to characterize the network topology. In particular, important structural parameters such as the fraction of dangling chains and the crosslink density distribution may be derived. To the best of our knowledge, there is no report of studies concerning curing of ENR. A couple of studies have dealt with ^{13}C solid-state NMR of ENR blends, but either to discuss the extent of miscibility behaviour with PVC [15,16] or self-crosslinking in blends of ENR with chlorosulfonated polyethylene [17]. We report here an original approach to characterize in detail the crosslinking process of epoxidized natural rubber with dicarboxylic acids, as well as advances in the mechanism of acceleration by the imidazole.



Scheme 1 Ring opening of epoxidized rubber by a carboxylic acid in presence (or not) of 1,2-dimethylimidazole (DMI). The epoxidation ratio m is equal to 0.5 (ENR50) or 0.25 (LER). $\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}$ (lauric acid, LA), or $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{CO}_2\text{H}$ (dodecanedioic acid, DA). In the latter case, ENR will be crosslinked.

2. Experimental

Crosslinked materials, ENR+DA.

2.1. Chemicals

ENR50, containing 50 mol% epoxide groups, referred to as ENR in the following, was supplied by the Tun Abdul Razak Research Centre (Malaysia). Dodecanedioic acid (DA, 99 %, Acros) and 1,2-dimethylimidazole (DMI, 98 %, Sigma-Aldrich) were used as received.

2.2. Sample preparation

Mixtures of ENR and DA, with or without DMI, were prepared in a Haake Polydrive mixer equipped with cam rotors at 40 °C. During mixing the temperature increased to about 50-70 °C. After blending, samples were cured in a CARVER press under 8 tons pressure at 180 °C according to appropriate conditions of time (3 hours for samples without DMI, 20 minutes for samples with DMI).

2.3. Solid-state NMR experiments

All solid-state NMR experiments were performed on a Bruker Avance III NMR spectrometer at resonance frequencies of 400 MHz (100 MHz) for ^1H (^{13}C), using a 4.0 mm $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ triple-resonance magic-angle spinning (MAS) probe. The ^1H one-pulse NMR experiments were carried out at a MAS spinning frequency of 10 kHz, with a ^1H 90° pulse length of 3.6 μs and a recycle delay of 7 s, larger than five times the ^1H spin-lattice relaxation of the samples. The ^{13}C NMR spectra were recorded at a MAS spinning frequency of 5 kHz, by means of $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ cross-polarization (CP) or ^{13}C direct polarization (DP) experiments. Two-pulse phase-modulation (TPPM), with a ^1H radio-frequency field strength of 70 kHz, was applied during the acquisition of the ^{13}C NMR signal. In the $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP experiments, the contact time was set to 1 ms and the magnetization transfer was carried out at 70 kHz. The ^{13}C 90° pulse length used for the acquisition of the ^{13}C DP spectra was 4.0 μs . ^1H and ^{13}C chemical shift values were referenced using external standards: adamantane, with a ^1H peak occurring at 1.69 ppm, and glycine, with the ^{13}C peak related to the carbonyl carbon at 176.03

ppm, with respect to tetramethylsilane (TMS). The temperature calibration of the probe was performed by monitoring the ^{207}Pb chemical shift of lead nitrate [18].

^1H double-quantum (DQ) experiments were carried out under static conditions, using the pulse sequence described in [14]. The ^1H 90° pulse length t_p and the cycle time t_c were $3.5\ \mu\text{s}$ and $180\ \mu\text{s}$ respectively. The ^1H DQ excitation time t_{DQ} was multiplied by a scaling factor given by $(1-12\times t_p/t_c)$, accounting for the finite pulse lengths. The ^1H DQ build-up curves, $I(t_{\text{DQ}})$, were obtained by normalizing the ^1H double quantum signal, $S(\text{DQ})$, by the sum of $S(\text{DQ})$ and a reference signal, $S(\text{Ref})$, which corresponds to the ^1H magnetization that did not evolve into $(4n+2)$ -coherences during the pulse sequence. The contributions induced by the network dangling chains as well as the sol fractions have been removed from the reference signal, $S(\text{Ref})$, following a procedure reported in [14]. For these measurements, the sample volume was restricted to the centre of the probe coil in order to ensure a sufficient homogeneity of the ^1H RF field.

Model system, LER+LA.

2.4. Chemicals

Liquid *cis*-1,4-polyisoprene obtained from natural rubber was supplied by Sigma-Aldrich. After two purification steps by precipitation from methanol, the liquid rubber showed the following characteristics: weight-average molecular mass, $M_w \approx 44\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, index of polydispersity, $I_p = 4$. The preservation of the *cis* configuration was checked by ^{13}C NMR in CDCl_3 , using as reference the signal of the methine carbon. The peak at $124.4\ \text{ppm}$ associated to the *trans* configuration was found negligible regarding to the peak at $125.2\ \text{ppm}$ related to the *cis* configuration [19].

Lauric acid (LA, 98 %, Aldrich), *m*-chloroperbenzoic acid (70-75 %, Alfa Aesar), and 1,2-dimethylimidazole (DMI, 98 %, Sigma-Aldrich), dichloromethane and methanol (from Carlo-Erba) were used as received.

2.5. Epoxidation of *cis*-polyisoprene (LER synthesis)

Partial epoxidation of liquid polyisoprene was performed as described using *m*-chloroperbenzoic acid [20,21]. The amount of peracid was adjusted to obtain the desired percentage of epoxidation. To prepare a 25 % epoxidized polyisoprene, 0.71 g of *m*-

chloroperbenzoic acid was dissolved in 10 mL of dichloromethane and then added dropwise into a solution of 1 g of polyisoprene in 30 mL of dichloromethane at 0 °C. After addition, the reaction mixture was further stirred for 6 h at room temperature, and then concentrated to 10 mL by evaporation of dichloromethane under reduced pressure. The liquid epoxidized rubber (LER) was precipitated twice from methanol and then dried at room temperature under vacuum until constant weight.

The percentage of epoxidation was estimated from ^1H NMR spectra by comparing the intensity ratio of the signals at 2.7 and 5.1 ppm, attributed to the protons of methine groups on oxirane rings and isoprene units, respectively (cf. Table 1).

2.6. Sample preparation

A homogeneous mixture was prepared by dissolving LER and LA, with or without DMI in dichloromethane. Films were solvent-cast and dried under reduced pressure at room temperature until constant weight. As for crosslinked samples, films were cured in a CARVER press under 1 ton pressure at 180 °C according to appropriate conditions of time (3 h for samples without DMI, 20 min for samples with DMI).

2.7. Characterization

Gel Permeation Chromatography. Average molecular weights and polydispersity indices (PDI) were determined by size exclusion chromatography (SEC) on a Waters system. The eluent was tetrahydrofuran pumped at $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ and equilibrated at 40 °C. Calibration was made with polystyrene standards (Polymer Laboratories). Chromatograms were recorded using a Waters R410 refractometer, and a prototype differential viscosimeter. Samples for injections were prepared at 0.1 wt % concentration using the eluent as a solvent.

Solution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded using a Bruker Avance 400 spectrometer (resp. 400 and 100 MHz) in CD_2Cl_2 .

3. Results and discussion

3.1. Reaction of ENR with DA without DMI

This preliminary study investigates the mechanism of the reaction between ENR and dicarboxylic acids in the absence of accelerator. For that purpose, we performed ^1H and ^{13}C solid-state NMR measurements on ENR/DA blends. The blend formulation used in these experiments contains an equimolar amount of carboxylic functions and epoxy sites. This ratio does not correspond to an elastomeric material with valuable mechanical properties but enables the detection of the contributions from both reacting groups and formed species to the NMR spectra, with a good accuracy.

On Fig. 1 are compared the ^1H MAS NMR spectra of ENR/DA blends before and after curing for 3 hours at 180 °C. Only signals related to ENR are resolved on the spectral range considered, according to the crystalline nature of DA at the temperature of experiment. Indexation of ENR protons and assignments of the signals are presented in Table 1. After curing, all or nearly all epoxy sites have been opened, as indicated by the decrease of the amplitude of the peak at 2.5 ppm. At this stage, one cannot discard the possibility that a weak fraction of the epoxy sites remains unreacted, due to the overlapping contribution at 2.2 ppm on the ^1H NMR spectrum. This point will be addressed in the following, through ^{13}C NMR spectroscopy. Moreover, a new signal, related to the hydroxyl groups resulting from the ring opening, appears at 6.1 ppm.

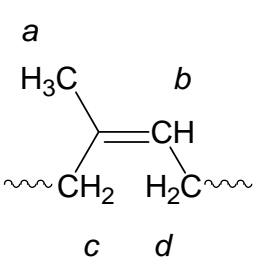
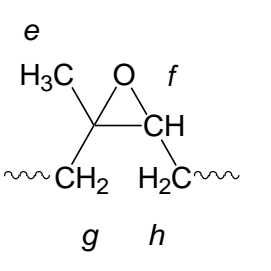
 <p>Diagram of an ENR double bond structure. The methyl group is labeled 'a', the vinyl proton is labeled 'b', the methylene protons are labeled 'c' and 'd'.</p>		 <p>Diagram of an ENR epoxy ring structure. The methyl group is labeled 'e', the ring proton is labeled 'f', the methylene protons are labeled 'g' and 'h'.</p>	
a	1.6	e	1.1
b	5.1	f	2.5
c, d	2.0	g, h	1.4-1.6

Table 1 Proton chemical shifts for ENR (δ in ppm) [17,22,23].

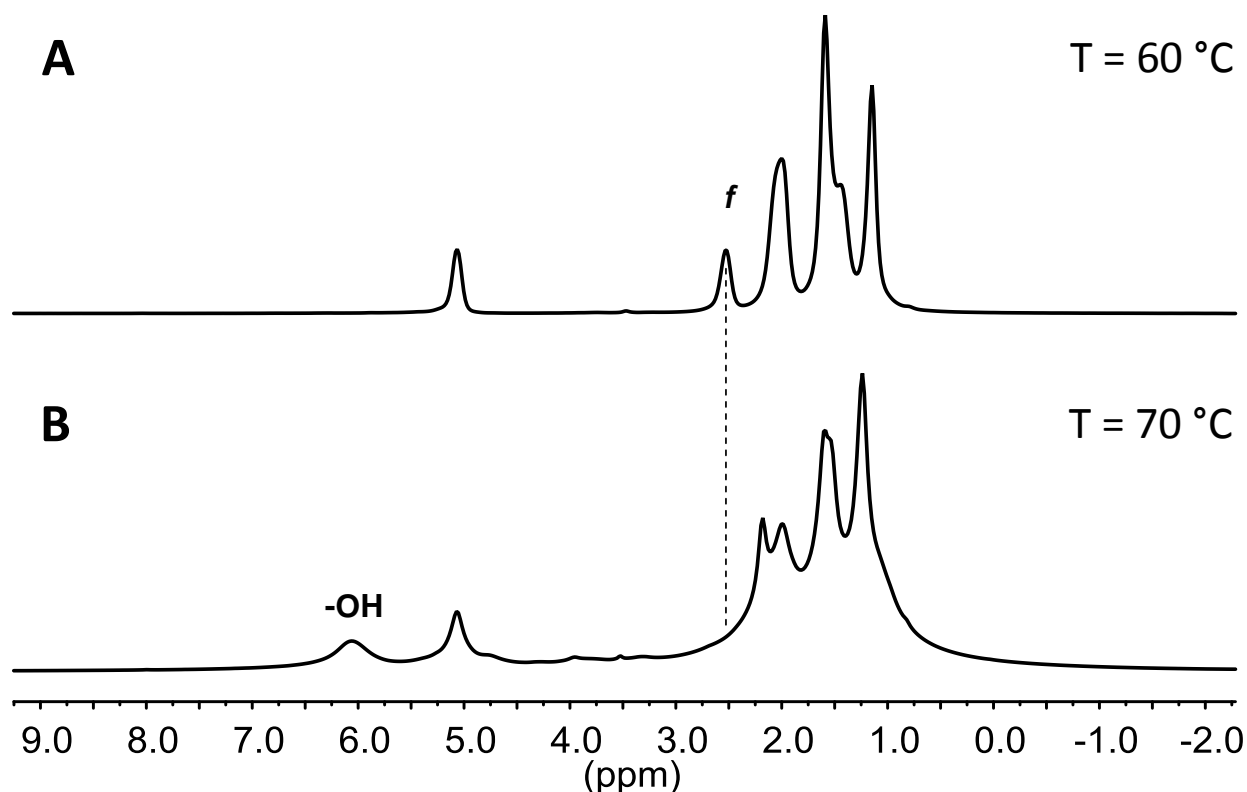


Fig. 1 Comparison of the ^1H MAS NMR spectra of ENR/DA blends (A) before and (B) after curing for 3 hours at $180\text{ }^\circ\text{C}$.

The solid-state ^{13}C NMR measurements were performed using either $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ cross-polarization or ^{13}C direct polarization. Cross-polarization enhances the contributions from the crystallized diacid compared to the ones from ENR, as its low mobility yields the $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ magnetization transfer more efficient. On the contrary, ^{13}C direct polarization highlights the carbon atoms related to ENR, due to the significant difference in the ^{13}C spin-lattice relaxation times $T_1(^{13}\text{C})$ of the carbons involved in both components, resulting from the contrast of their level of molecular mobility.

On Fig. 2 are compared the ^{13}C CP/MAS/DD spectra of ENR/DA blends before and after curing, in two spectral regions. In the 110-190 ppm, before curing, only the signal related to the carbonyl group of DA is observed at 181.3 ppm. The peak at 131.7 ppm corresponds to one of the two first-order spinning sidebands related to the latter. After curing for 3 hours at $180\text{ }^\circ\text{C}$, the peak assigned to the carboxylic function is still present, meaning that not all the DA was consumed. This is due to the blend formulation containing a very high concentration of DA for enhancing the detection of the groups involved by the crosslinking process. After curing, two new peaks emerge on the ^{13}C CP/MAS/DD spectrum, around 135 and 126 ppm,

assigned to the carbons on the double bonds of the ENR isoprene units. The increase of the amplitude of these signals is due to a higher $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ magnetization transfer efficiency as the elastomer matrix became more crosslinked. In the high-field part of the spectrum depicted in Fig. 2 (CH_2 area), before curing, the signals can be assigned to the five different CH_2 groups of the symmetric DA molecule. After curing, a new peak is detected at 30 ppm, which may be assigned to the inner methylene carbons of grafted dodecanedioic acid molecules, located 3 bonds, at least, away from the ester carbon. Indeed, when grafted to the ENR chains, the conformation of the diacid differs from the one in the crystallites and the fast exchange between trans and gauche conformations displayed by the inner methylene carbons gives rise to the observed contribution around 30 ppm [24].

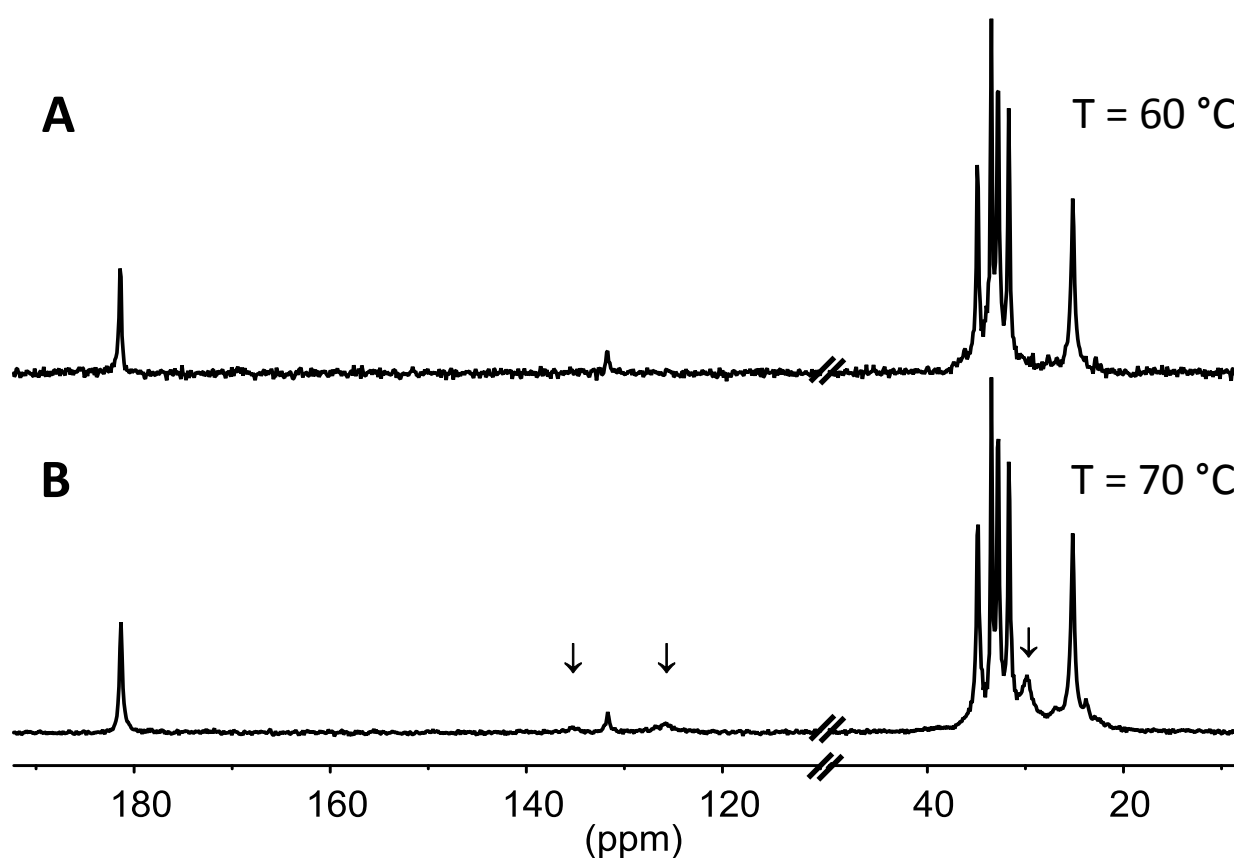


Fig. 2 Comparison of ^{13}C CP/MAS/DD spectra of ENR/DA blends (**A**) before and (**B**) after curing for 3 hours at $180\text{ }^\circ\text{C}$ (contact time $t_{\text{CP}} = 1\text{ ms}$). Two different spectral regions.

^{13}C direct polarization measurements are more informative about the elastomer matrix. On Fig. 3 are presented the ^{13}C DP/MAS/DD spectra of the blends before and after curing. The signals assigned to the carbons on the oxirane rings (at 64.1 and 60.4 ppm, Fig. 3A) have disappeared after curing for 3 hours at $180\text{ }^\circ\text{C}$, which substantiates the conclusions derived

from the ^1H NMR spectra: all the epoxy sites have been opened. As we know from $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ cross-polarization experiments that there is unreacted DA left at the end, the only possibility to account for the full opening of oxiranes is to consider that an appreciable extent of side reactions (furanisation, formation of ether crosslinks) occurs due to the long curing duration. The apparition of broad signals in the 70-90 ppm spectral region may be the signature of ring opening products, difficult to identify properly.

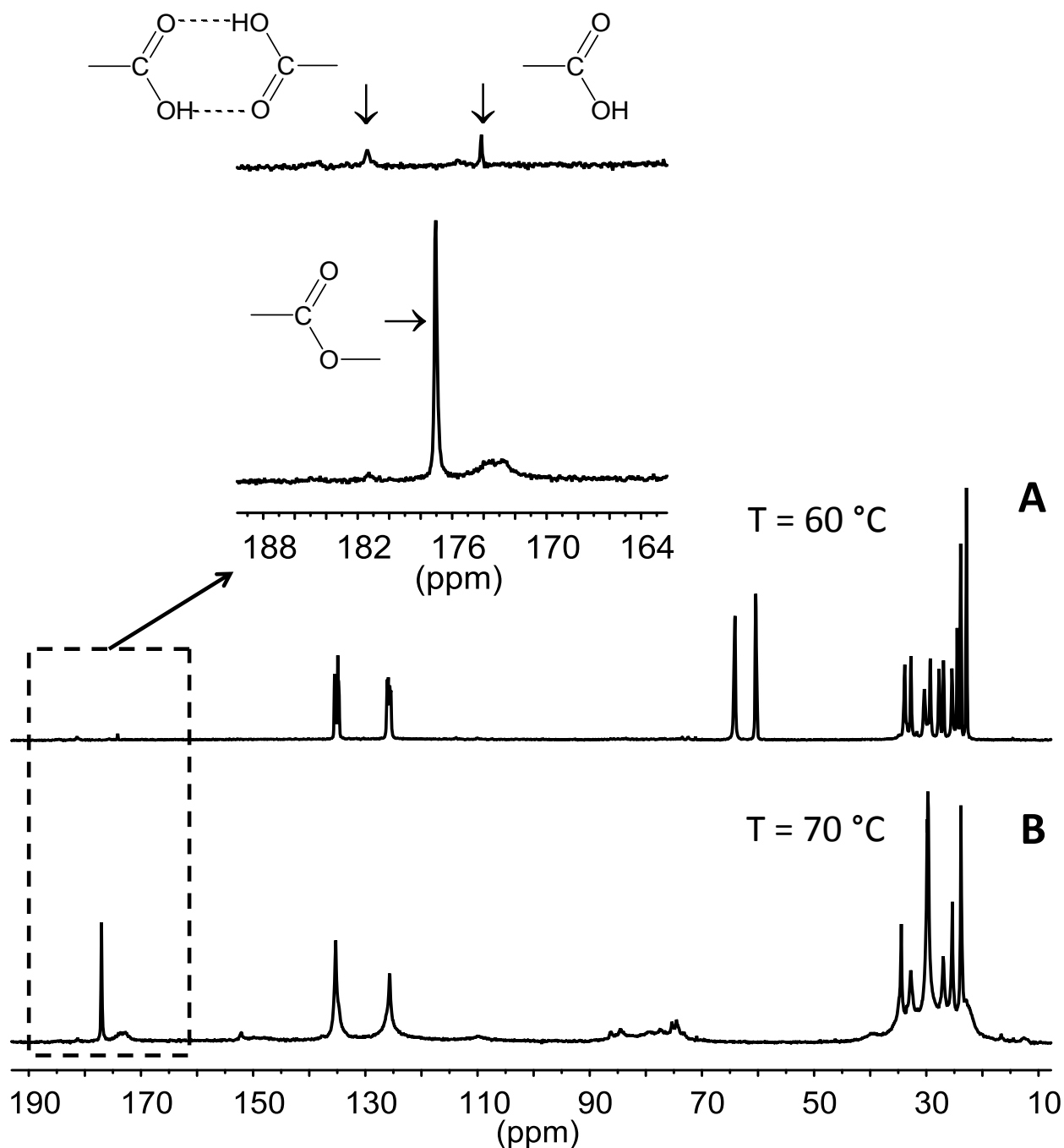


Fig. 3 Comparison of ^{13}C DP/MAS/DD spectra obtained on ENR/DA blends (A) before and (B) after curing for 3 hours at $180\text{ }^\circ\text{C}$.

A zoom in the carbonyl area (Fig. 3) shows before curing two small signals at 182 and 173 ppm, associated respectively to the dimeric and monomeric DA, as already reported for carboxylic acids [25]. Contrarily to solid bulk DA consisting solely of dimer, it is thought that blending with polar ENR may destabilize some of the dimeric species. After curing, the apparition of a sharp peak at 177 ppm unambiguously indicates a crosslinking *via* formation of O-C=O ester bonds. The broad signal at 173 ppm may be associated to the presence of dangling chains, bearing a free carboxylic acid at the end of the graft, in accordance with the uncompleted esterification reaction after 3 hours.

3.2. Reaction of ENR with DA in presence of DMI

In presence of DMI, the reaction of epoxidized natural rubber with carboxylic acids is tremendously accelerated [10]. However, the mechanism is not catalytic, since a large quantity of DMI is necessary to accelerate the reaction. Indeed, an equimolar amount of imidazole and carboxylic functions is required to optimize the rate of the reaction. This was interpreted as resulting from the formation of an imidazolium dicarboxylate (Fig. 4), previously highlighted by DSC experiments [10]. These observations prompted us to investigate the mechanism of the esterification reaction in presence of the accelerator. Solid-state NMR measurements were performed on ENR/DA blends, containing 200 % of DMI (molar % *vs* the diacid, *i.e.* one DMI molecule per acidic group).

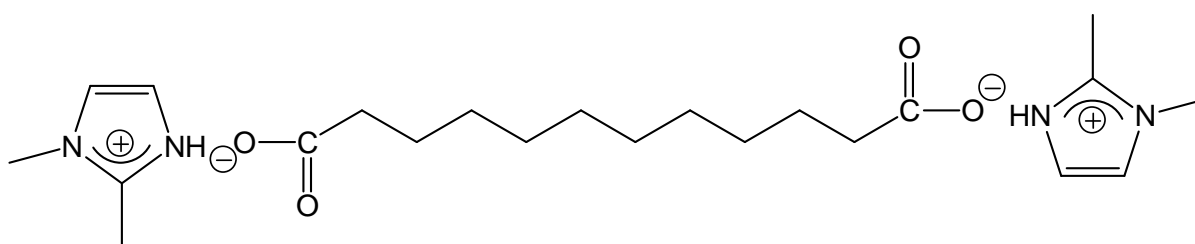


Fig. 4 An imidazolium dicarboxylate is proposed as a quantitative intermediary in the acceleration mechanism of crosslinking. m.p. ≈ 46 °C, as measured by DSC [10].

On Fig. 5 are compared the ^{13}C NMR DP/MAS/DD spectra of ENR/DA blends before curing, without and with DMI. Without DMI, only isoprene units (135.1 and 125.8 ppm) are essentially observed in the 110-190 ppm range (Fig. 5B). Crystallized DA is nearly not detected because it has a very low mobility, resulting in high values of the ^{13}C spin-lattice relaxation times compared to the ones of the ENR carbons. In presence of DMI (Fig. 5A), peaks related to the imidazole are observed (carbon α at 123.1 ppm, carbon β at 121.6 ppm,

and carbon γ at 144.9 ppm), along with the signal associated to the carbonyl group of DA (around 177 ppm). Besides, on the ^{13}C CP/MAS/DD spectrum (see ESI1, recorded under the same experimental conditions than the one obtained on the ENR/DA blend without DMI, before curing (Fig. 2A)), the contribution from the DA carbonyl carbon can hardly be observed. Both features indicate that DA is solubilised in the matrix.

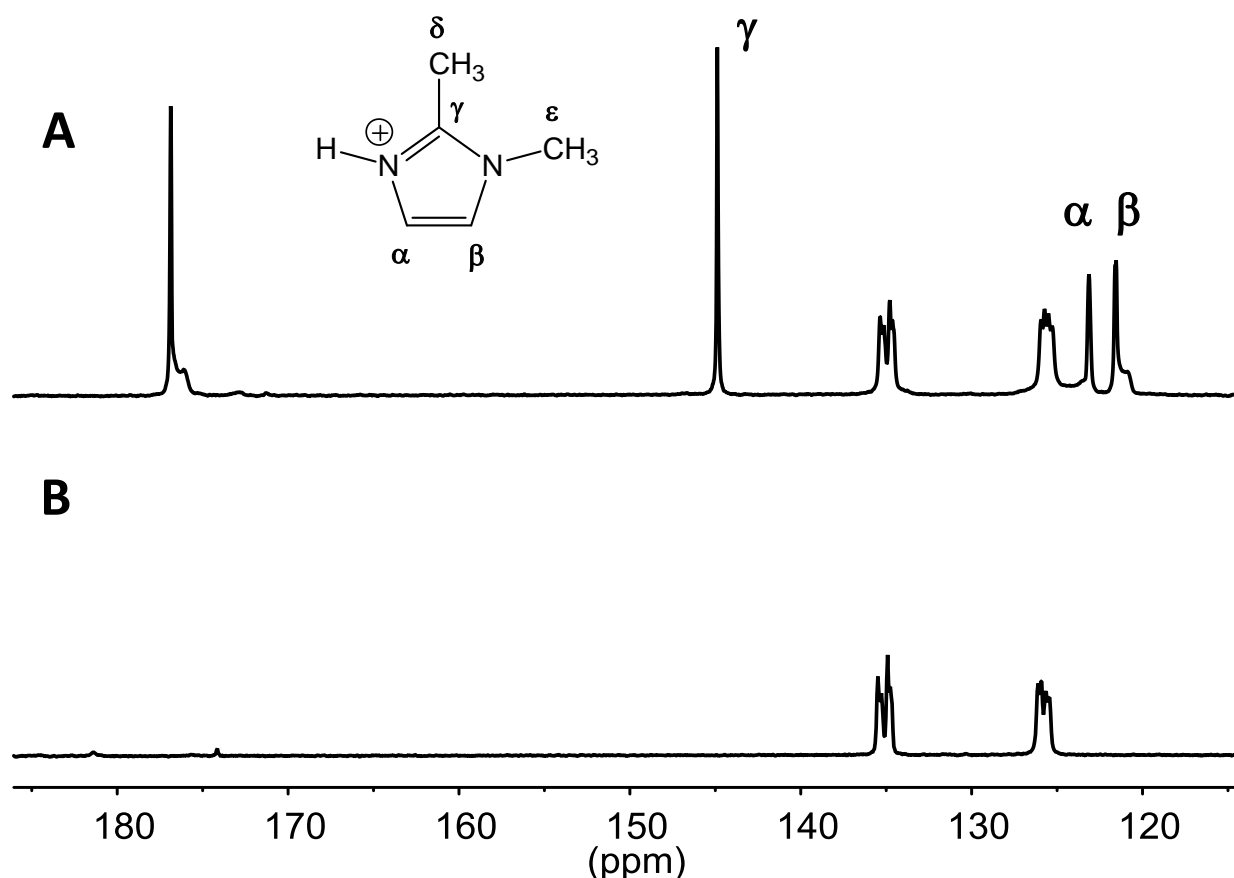


Fig. 5 Comparison of ^{13}C DP/MAS/DD NMR spectra of ENR/DA blends before curing with (A) and without (B) DMI. Both measurements were performed at 60 °C. Indexation of the carbons of protonated DMI is reported on (A).

The ^{13}C direct polarization (DP) spectrum of the ENR/DA/DMI blend may be compared to the $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ cross-polarization (CP) spectrum of the blend without DMI (Fig. 6). In presence of DMI, the signal of the carbonyl peak displays an upfield shift (around 4.6 ppm) compared to the $\text{C}=\text{O}$ contribution observed without accelerator. This shift is associated to the formation of the imidazolium dicarboxylate. This ionic species is soluble in the matrix which enhances the reactivity of the crosslinking agent. At the basis of the peaks related to the carboxylate and some of the imidazolium carbons, a shoulder is observed, which may be due

to different kinds of ionic species. The presence of these shoulders on both imidazolium and carboxylate signals provides support to an association of these two species. All carboxylic functions seem to be neutralized by the imidazole, as no peak associated to the carboxylic group can be observed using cross polarization experiment in blend with DMI.

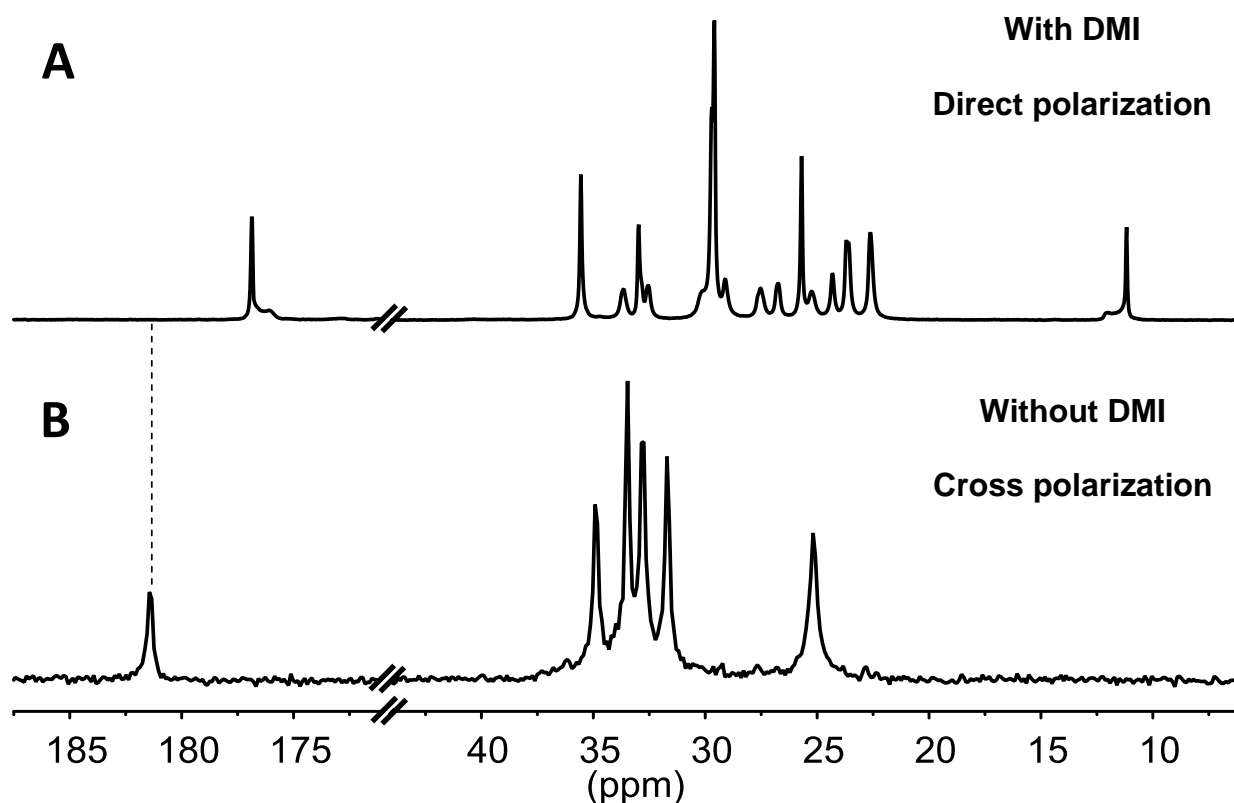


Fig. 6 Comparison of the ^{13}C NMR spectra obtained at 60 °C on ENR/DA blends before curing (**A**) with DMI, using ^{13}C DP/MAS/DD NMR experiment and (**B**) without DMI, using ^{13}C CP/MAS/DD experiment (contact time $t_{\text{CP}} = 1$ ms). The spectral region between 44 and 172 ppm is not included.

Fig. 7 compares the ^{13}C direct polarization spectra before and after curing ENR/DA/DMI blends for 20 minutes at 180 °C. DMI is still present in the blend after the crosslinking reaction, as indicated by the persistence of the peak related to the carbon γ (144.9 ppm, Fig. 7B) characteristic of the molecule. Yet, the chemical shifts of the peaks corresponding to the carbons β and δ display respectively an upfield and a downfield shift. The peak of the carbon α seems to have disappeared: it may overlap with the signal of the isoprene units, as a result of a downfield shift. This assumption is consistent with the fact that after curing, the area under the resonances at 125.6 ppm, measured on the ^{13}C DP/MAS/DD NMR spectrum of ENR/DA/DMI (Fig. 7B), becomes similar to the sum of the area under the resonances at

135.0 ppm and the one related to the carbon α , assumed to be nearly identical to the one that can be experimentally determined on the carbon β . Lastly, the position of the peak assigned to the carbon ε (Fig. 7B) is not modified after curing. These modifications of the ^{13}C chemical shifts of the DMI component suggest that the accelerator is still present in the cured material but not under the initial imidazolium form. Crosslinking of ENR consumed the carboxylic acids and dissociated the imidazolium dicarboxylate: DMI is not protonated anymore. This explains why the carbon α , close to the basic nitrogen, and the carbon δ , whose proton was in gauche interaction with the imidazolium proton (Fig. 5), give the most shifted signals after curing.

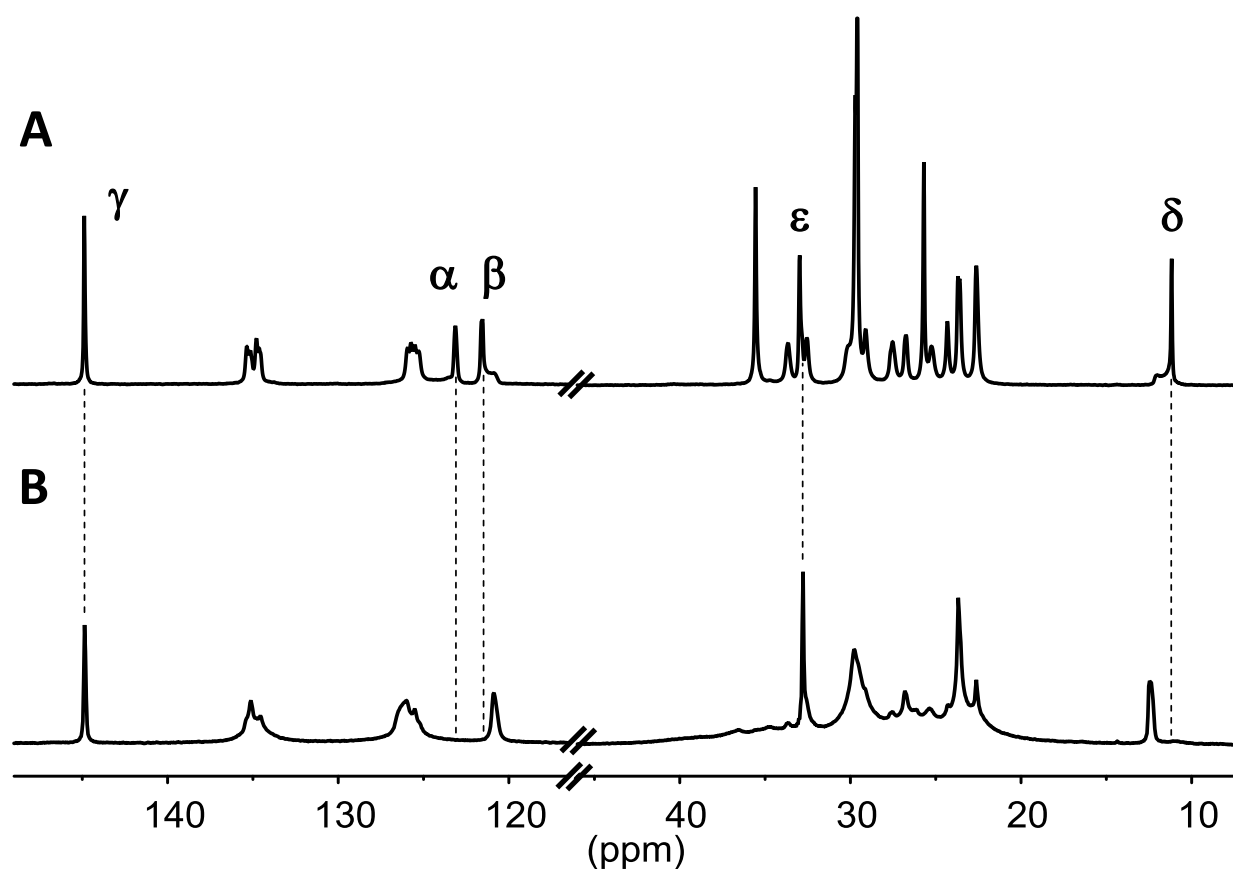


Fig. 7 Comparison of the ^{13}C DP/MAS/DD NMR spectra obtained on ENR/DA/DMI blends (A) before and (B) after curing for 20 minutes at 180 °C. The spectral region between 46 and 118 ppm is not included.

Fig. 8 compares the ^{13}C direct polarization spectra of blends cured with or without DMI in the area of carbonyl groups. The experiment assesses the same network as previously without DMI: the peak at 177.3 ppm is assigned to the ester links formed during the crosslinking reaction. Some residual carboxylate groups, could also contribute to the signal. The peak at 173.0 ppm related to pending carboxylic groups is more pronounced in presence of DMI.

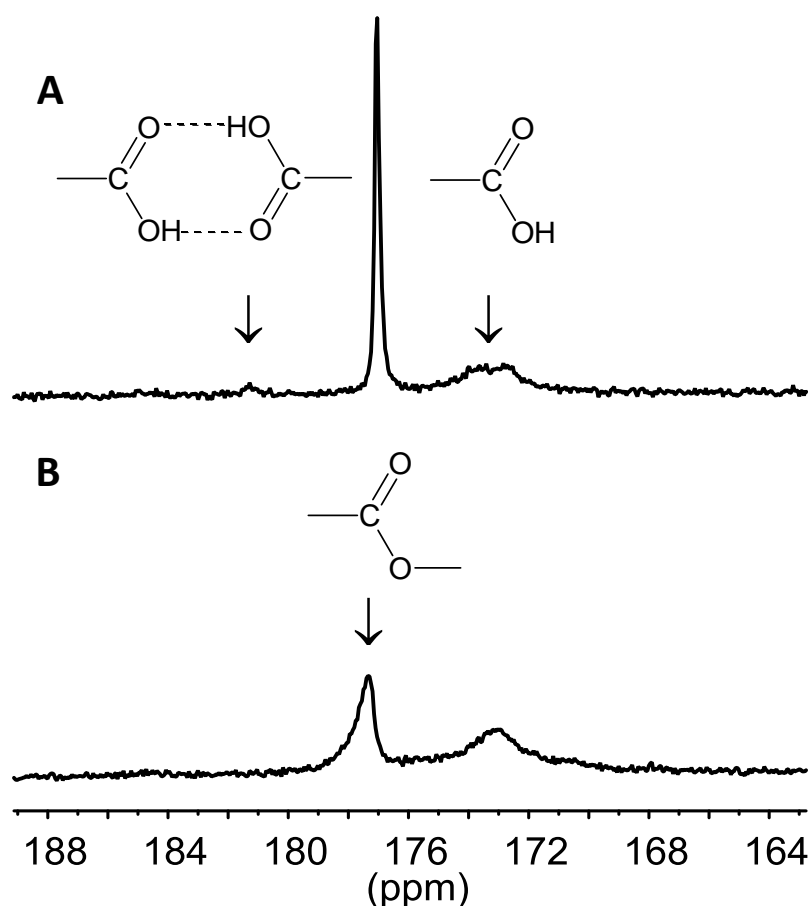


Fig. 8 Comparison of ^{13}C DP/MAS/DD NMR spectra obtained at 70 °C on cured ENR/DA blends (A) without DMI (cured for 3 hours at 180 °C) and (B) with DMI (cured for 20 minutes at 180 °C).

3.3. Investigation of crosslinking density by ^1H NMR double-quantum measurements

^1H NMR double-quantum (DQ) measurements give some insights into the crosslinking density (Fig. 9). The ^1H DQ build-up curves obtained on both ENR/DA and ENR/DA/DMI blends after curing present a plateau at 0.5, as expected for a permanent network. The faster growth of the normalized ^1H DQ signal for cured ENR/DA/DMI indicates that the average cross-link density is significantly higher in presence of the accelerator.

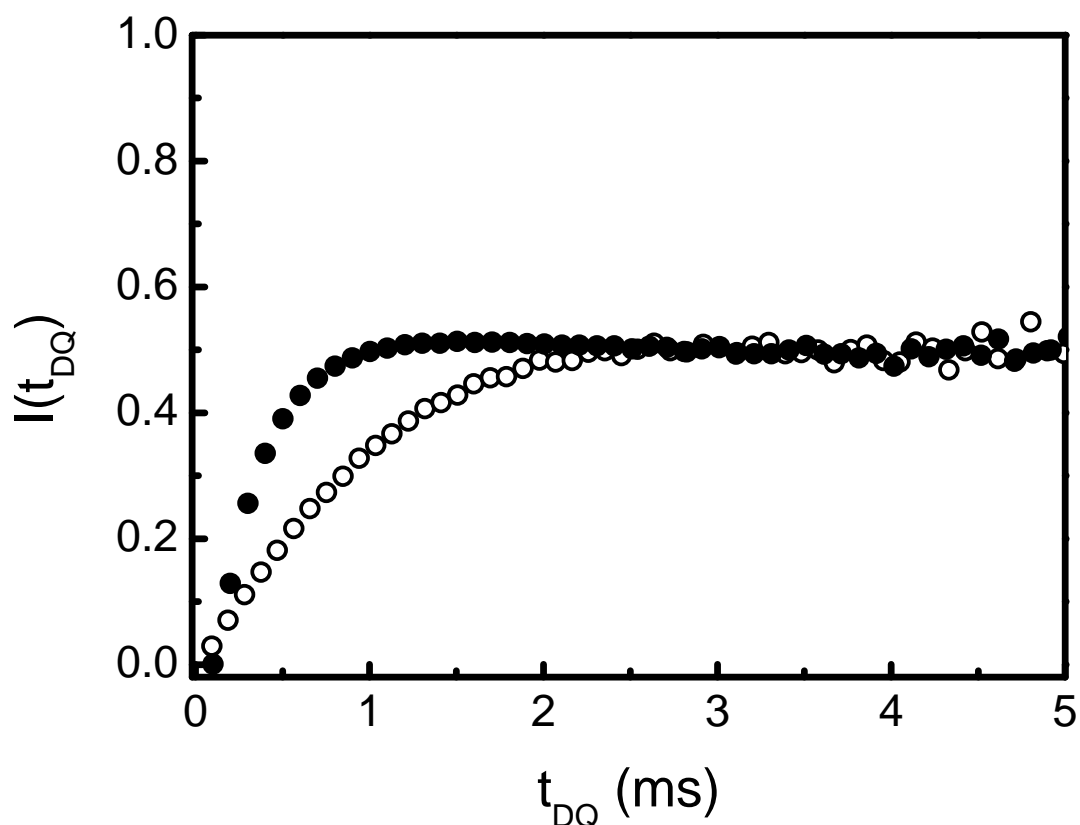


Fig. 9 Evolution of the normalized double-quantum intensity $I(DQ)$ with the excitation time t_{DQ} measured at 80 °C on cured ENR50/DA blends without DMI (open, cured for 3 hours at 180 °C) and with DMI (full, cured for 20 min at 180 °C).

3.4. Regioselectivity of the ring opening is explored using liquid epoxidized rubber

Without DMI, after curing for 3 hours at 180 °C, some unreacted carboxylic acid was still present. Yet, all the epoxy sites have been opened, suggesting that some undesirable side-reactions took place. Accelerating the crosslinking is beneficial for avoiding the thermal degradation of the elastomer matrix. In presence of DMI, some oxirane rings are still preserved after curing, as indicated by the presence of the signals at 64.0 and 60.3 ppm (Fig. 10). This feature suggests that accelerated samples undergo less chain modifications, which is coherent with the higher tensile strength of the cured materials measured in our previous work [10]. Products of the epoxy/acid reaction give rise to signals expected in the 70-90 ppm range. However the observed peaks are too large to identify the mechanism of the epoxy ring opening (Fig. 10). Attempts to improve the resolution of the solid-state spectra by changing the MAS spinning frequency or the temperature within a range preventing thermal degradation of the sample in the time scale of the NMR experiments were unsuccessful.

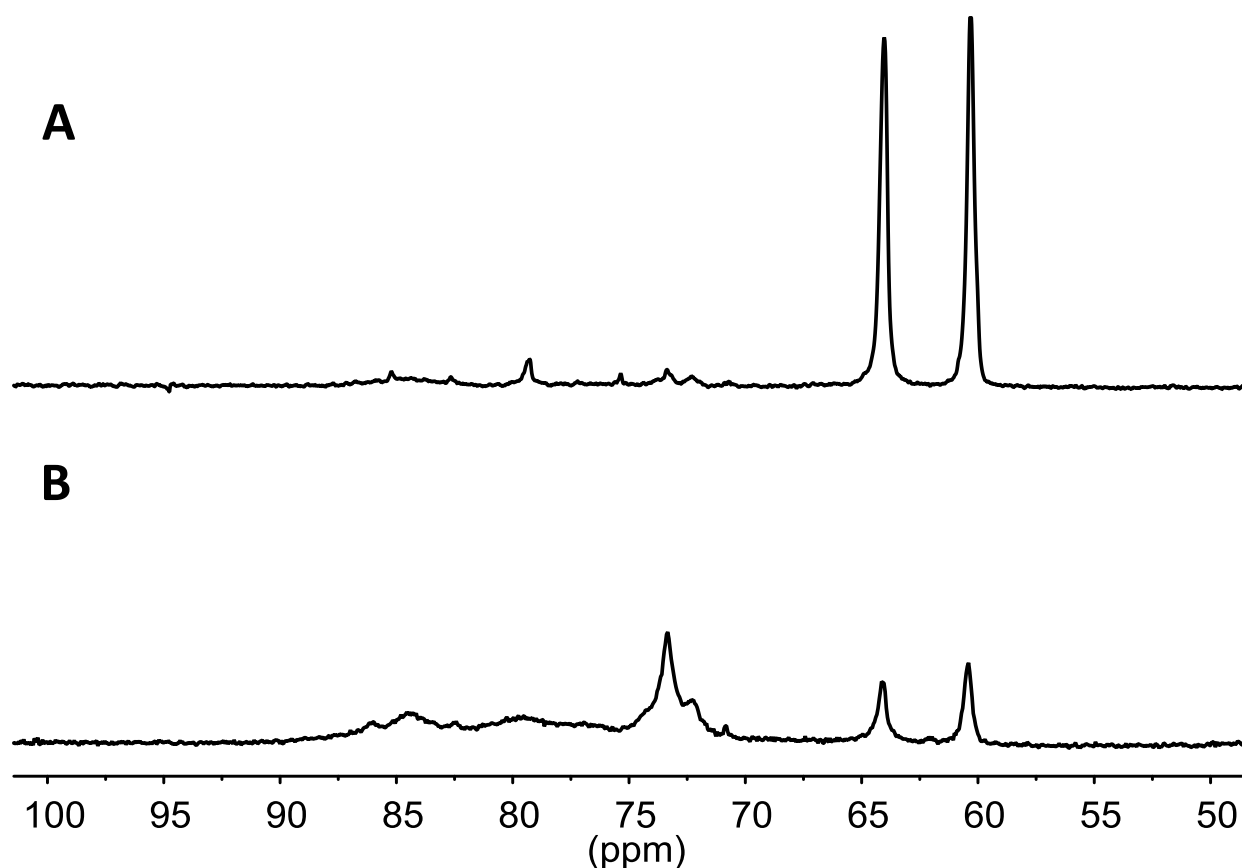


Fig. 10 Comparison of the ^{13}C DP/MAS/DD NMR spectra obtained on ENR50/DA blends with DMI (**A**) before and (**B**) after curing for 20 minutes at 180 °C.

An alternative way to enhance the resolution in this spectral range was to study model liquid epoxidized rubber (LER) displaying a higher level of molecular mobility. Natural rubber chains of low molecular mass (liquid *cis*-polyisoprene) were epoxidized using *m*-chloroperbenzoic acid to obtain a LER of 25 % epoxidation level. The esterification reaction of this LER was then performed using a monofunctional acid (lauric acid, LA) in presence of DMI. The proportions between reactants were the same as for crosslinked samples: one carboxylic acid for each epoxy site and one imidazole for each carboxylic function (*i.e.* 100 molar % DMI vs the diacid). The grafted rubber was soluble in chlorinated solvents, enabling solution NMR measurements.

On Fig. 11 are compared the ^{13}C solution NMR spectra measured on LER/LA/DMI blends before and after curing for 20 minutes at 180 °C. Before curing, the signals associated to the epoxy units are displayed at 64.8 (CH) and 61.2 ppm (C_q). On the cured sample, the peak at 64.8 ppm is still visible, leading to the same conclusion as from solid-state NMR measurements: some oxirane rings have been preserved during curing. The quaternary carbon

of the epoxy cycles is not detectable anymore, hidden in the noise. Two new peaks, associated to ring opening products, emerge at 79.5 and 74.7 ppm. Using a complementary technique (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer, DEPT 135), they were respectively assigned to a tertiary and a quaternary carbon. To identify which side of the unsymmetrical epoxy cycle was preferentially attacked by the carboxylic acid, NMR calculations were done using the MestReNova software. Signals expected from the two putative products are presented in Table 2. Considering the separation range between the two signals and more especially the respective order of tertiary and quaternary carbon peaks, it is thought that LA attacks preferentially at the less encumbered side of the epoxy cycle. This mechanism is coherent with a reaction operating in basic conditions.

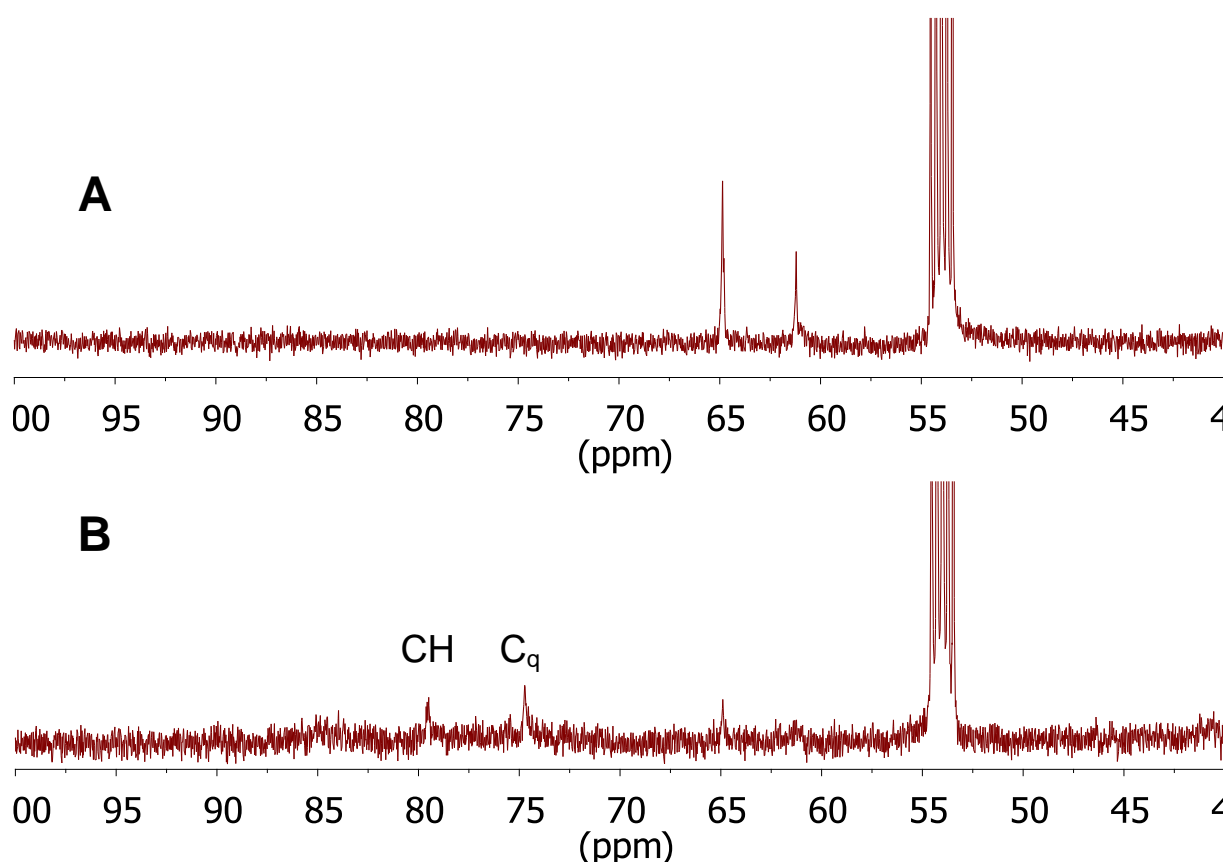


Fig. 11 Comparison of the ^{13}C NMR spectra of LER/LA/DMI blends (A) before and (B) after curing for 20 minutes at 180 °C (solvent: CD_2Cl_2).

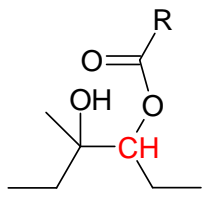
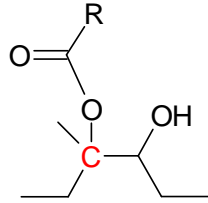
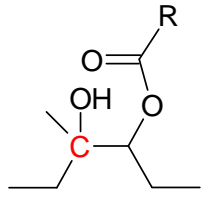
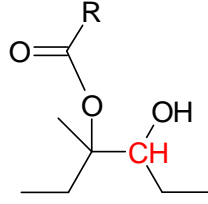
Basic conditions Opening of the epoxy sites at the less substituted side			Acidic conditions Opening of the epoxy sites at the more substituted side		
78.7 ppm		Tertiary carbon	84.0 ppm		Quaternary carbon
75.6 ppm		Quaternary carbon	73.5 ppm		Tertiary carbon

Table 2 NMR predictions for the two putative products obtained after ring opening.

4. Conclusions

We demonstrated by solid-state NMR measurements that dicarboxylic acids react with epoxidized natural rubber to form esters bonds between the elastomer chains. Accelerating the crosslinking reaction by adding DMI reduces side-reactions otherwise favoured by long curing times, especially opening of the oxiranes. DMI owes its efficiency to the formation of an imidazolium dicarboxylate that enables the solubilisation and the activation of the crosslinking agent. By the synthesis of model liquid epoxidized rubber and subsequent solution NMR study, we showed that the carboxylate formed in presence of DMI attacks preferentially at the less substituted side of the epoxy site. This is in accordance with mechanism associated to basic conditions.

Solid-state NMR is a powerful technique for studying rubbers that are difficult to analyze once they have been crosslinked. The results of this work open the door to other studies, especially concerning polar interactions and hydrogen bonding resulting from interactions between hydroxyl group, epoxy sites and pending grafts.

Acknowledgements

This work was funded by a Cifre grant Hutchinson/ANRT (M. P.). C. L. gratefully acknowledges Région Ile-de-France for its participation in the purchase of the solid-state NMR spectrometer. Anne-Claire Dumanois is warmly thanked for the GPC measurements.

Electronic Supplementary Information.

1. Solubilisation of DA by formation of a imidazolium dicarboxylate salt in presence of DMI

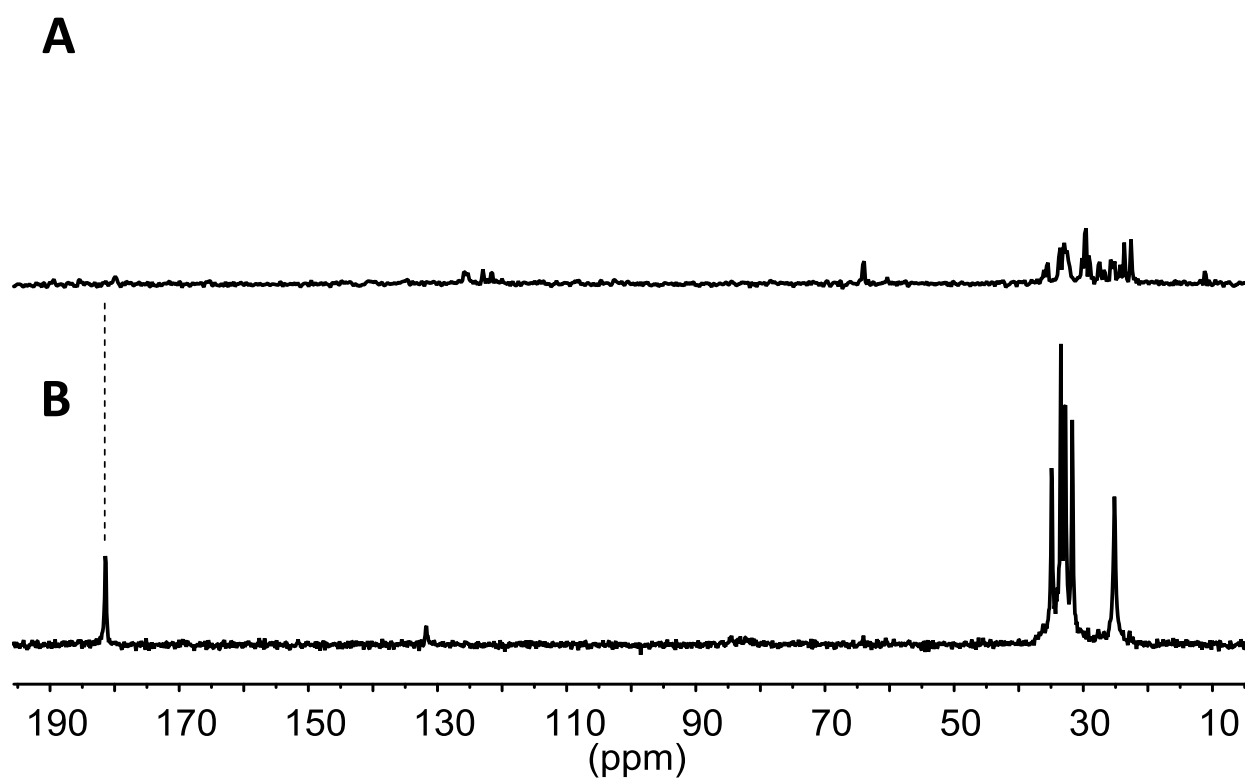


Figure ESI1: $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MAS/DD NMR spectra recorded under the same experimental conditions at 60 °C on both ENR/DA blends, before curing: (A) with DMI and (B) without DMI. For these experiments, the contact time was set to 1 ms.

2. Mechanism of the crosslinking reaction of ENR/DA blends without DMI studied *via* model molecules

The reaction between epoxidized natural rubber and carboxylic acids without DMI was studied on LER/LA systems as well. On Figure ESI2-1 are compared the ^1H NMR spectra measured in CD_2Cl_2 on LER/LA blends before and after curing for 3 hours at $180\text{ }^\circ\text{C}$. The analysis leads to the same conclusions as solid-state NMR experiments. At the end of the reaction, almost all epoxy sites have been opened, as suggested by the disappearance of the peak at 2.7 ppm related to the $-\text{CH}$ of the oxiranes (**f**). Products resulting from ring opening give several signals between 3 and 5 ppm that are hardly identifiable. The signal assigned to the proton of the carboxylic function at 11 ppm is no longer. All these spectral modifications result from the grafting of LA on LER *via* ester bonding.

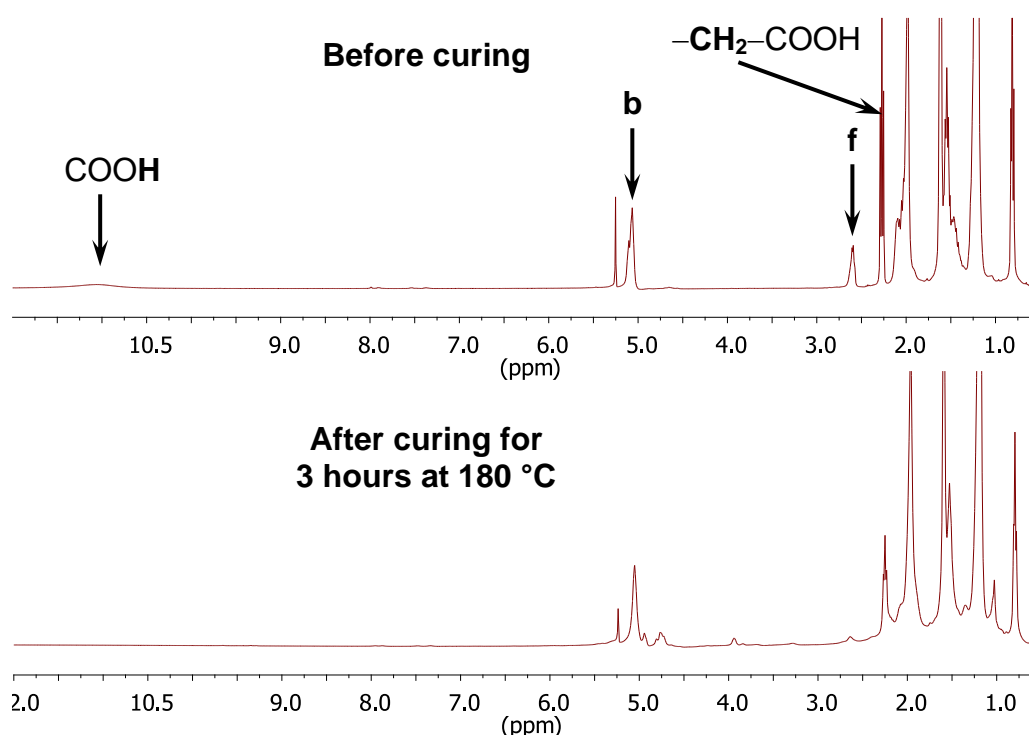


Figure ESI2-1: Comparison of the ^1H NMR spectra measured in CD_2Cl_2 on LER/LA blends before and after curing for 3 hours at $180\text{ }^\circ\text{C}$. **b** and **f** indexes refer to Table 1.

The ^{13}C NMR spectra presented on Figure ESI2-2 suggest again that all the epoxy sites have been opened after 3 hours at $180\text{ }^\circ\text{C}$, as the signals at 64.8 and 61.2 ppm assigned to the carbons of the oxiranes have disappeared. The peak at 180 ppm, related to the carbonyl group

of LA, is still visible, meaning that not all acid has been consumed, due to the large amount of LA introduced in the formulation to improve the detection threshold.

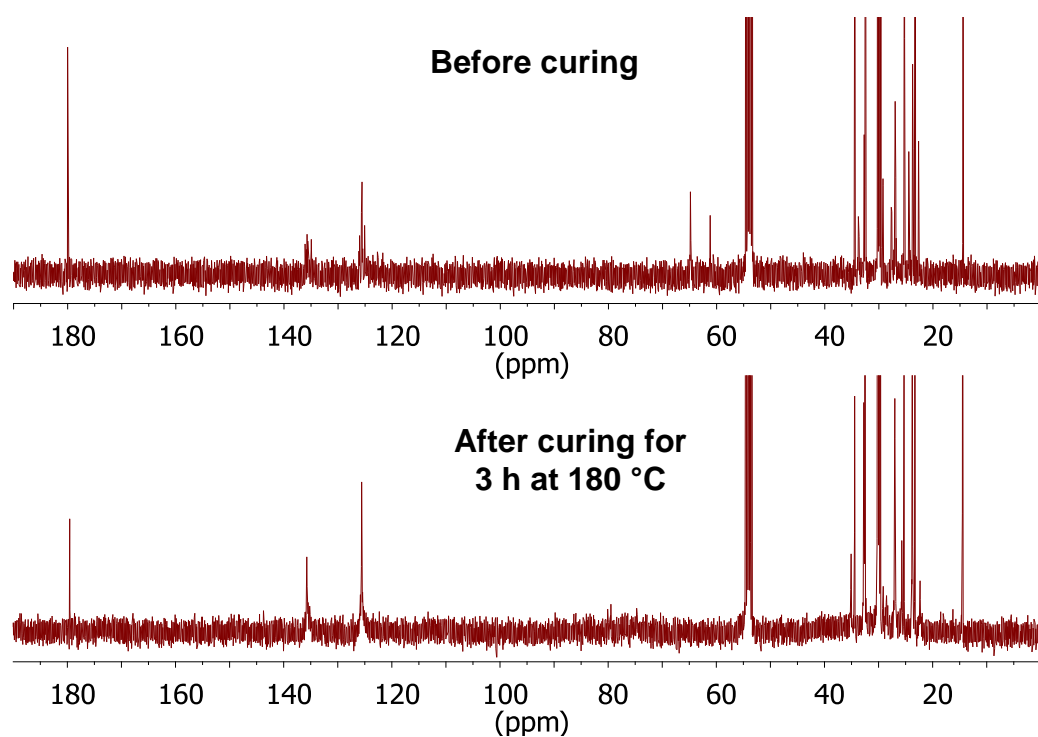


Figure ESI2-2: Comparison of the ^{13}C NMR spectra measured on a solution of LER/LA blends in CD_2Cl_2 before and after curing for 3 hours at $180\text{ }^\circ\text{C}$.

References

1. S. N. Gan and Z. A. Hamid, *Polymer*, 1997, **38**, 1953–1956.
2. I. R. Gelling, *Rubber Chem. Technol.*, 1985, **58**, 86–96.
3. C. K. L. Davies, S. V. Wolfe, I. R. Gelling and A. G. Thomas, *Polymer*, 1983, **24**, 107–113.
4. T. Johnson and S. Thomas, *Polymer*, 1999, **40**, 3223–3228.
5. A. N. Bibi, D. A. Boscott, T. Butt and R. S. Lehrle, *Eur. Polym J.*, 1988, **24**, 1127–1131.
6. S. N. Koklas, D. D. Sotiropoulou, J. K. Kallitsis and N. K. Kalfoglou, *Polymer*, 1991, **32**, 66–72.
7. I. R. Gelling and N. J. Morrison, *Rubber Chem. Technol.*, 1985, **58**, 243–257.
8. S. Varughese and D. K. Tripathy, *Polym. Degrad. Stabil.*, 1992, **38**, 7–14.
9. M. Pire, S. Norvez, I. Iliopoulos, B. Le Rossignol and L. Leibler, *Polymer*, 2010, **51**, 5903–5909.
10. M. Pire, S. Norvez, I. Iliopoulos, B. Le Rossignol and L. Leibler, *Polymer*, submitted.
11. M. Smith, M. B. Smith and J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6th Ed., Wiley-Interscience, 2007, p 518.
12. V. M. Litvinov, P. P. De, *Spectroscopy of Rubbers and Rubbery Materials*; Rapra Technology Ltd: Shawbury, U.K., 2002.
13. J. L. Koenig, *Accounts of Chemical Research*, 1999, **32**, 1–8.
14. K. Saalwächter, *Progr. NMR Spectrosc.*, 2007, **51**, 1–35.
15. M. C. S. Perera, U. S. Ishiaku and Z. A. M. Ishak, *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, **68**, 393–402.
16. M. C. S. Perera, U. S. Ishiaku and Z. A. M. Ishak, *Eur. Polym. J.*, 2001, **37**, 167–178.
17. A. Roychoudhury, P. P. De, N. K. Dutta, N. Roychoudhury, B. Haidar and A. Vidal, *Rubber Chem. Technol.*, 1993, **66**, 230–241.
18. A. Bielecki and D. P. Burum, *J. Magn. Reson.*, 1995, **A116**, 215–220.
19. D. H. Beebe, *Polymer*, 1978, **19**, 231–233.
20. C. C. Peng and V. Abetz, *Macromolecules*, 2005, **38**, 5575–5580.

21. A. Challioui, D. Derouet, A. Oulmidi and J. C. Brosse, *Polym. Int.*, 2004, **53**, 1052–1059.
22. J. H. Bradbury and M. C. S. Perera, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, **30**, 3347–3364.
23. T. Saito, W. Klinklai and S. Kawahara, *Polymer*, 2007, **48**, 750–757.
24. A. E. Tonelli, *NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection*; VCH Publishers: New York, U.S.A., 1989.
25. X.-P. Tang, G. Mogilevsky, H. Kulkarni and Y. Wu, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 18615–18623.

Chapitre 5

Chapitre 5

Modification du réseau

Dans les chapitres précédents, nous avons mis au point la réticulation du caoutchouc naturel époxydé par l'acide dodécanedioïque, ainsi que l'accélération de la réaction par l'ajout de 1,2-diméthylimidazole. Dans ce chapitre, nous allons modifier le réseau de différentes façons, pour tester la versatilité de notre système et éventuellement obtenir des matériaux présentant de nouvelles propriétés. Ce travail est divisé en trois études.

Nous avons tout d'abord modifié la nature de l'agent réticulant. L'acide dodécanedioïque a été remplacé par des polyéthylènes glycol diacides, de différente masse molaire. Nous avons testé l'influence de la longueur et de la polarité des ponts de réticulation sur la cinétique de réaction et sur les propriétés mécaniques des matériaux.

Nous avons montré précédemment que la réaction de réticulation est d'autant plus rapide que le taux d'époxydation de l'ENR est élevé. Nous avons voulu tirer parti de la différence de réactivité entre les ENRs, ainsi que de leur immiscibilité, pour créer des hétérogénéités de densité de réticulation au sein du réseau. Nous avons ainsi étudié la structure et les propriétés de mélanges d'ENR. Ce travail est présenté sous la forme d'un projet de Communication.

Enfin, dans les mélanges réalisés, les sites époxy sont toujours en excès par rapport aux fonctions carboxyliques introduites pour la réticulation. Des sites réactifs restent donc disponibles, que nous avons utilisés pour greffer des acides à longues chaînes cristallisables, et ainsi modifier les propriétés thermiques et mécaniques de nos matériaux.

1. Modification de la nature de l'agent réticulant

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié la réticulation du caoutchouc naturel époxydé par l'acide dodécanedioïque, et notamment l'accélération de cette réaction par la 1,2-diméthylimidazole. Le but du travail présenté ci-dessous est de sonder la versatilité de notre système en utilisant comme agents réticulants d'autres acides dicarboxyliques, de longueur et de nature différentes. Nous décrivons ici la réticulation de l'ENR par des diacides polyéthylènes glycol de différentes longueurs (cf. Figure 1). Ces espèces se différencient de l'acide dodécanedioïque par le fait que leur chaîne est plus polaire, qu'ils sont liquides, et que des ponts plus longs sont facilement accessibles.

Nous disposons de deux produits de masses différentes :

- le PEG250, de masse molaire moyenne 250g/mol, comporte entre 2 et 3 unités de répétition. Sa longueur est comparable à celle de l'acide dodécanedioïque.
- Le PEG600, de masse molaire moyenne 600g/mol, comporte entre 10 et 11 unités de répétition. Il est environ 3 fois plus long que l'acide dodécanedioïque.

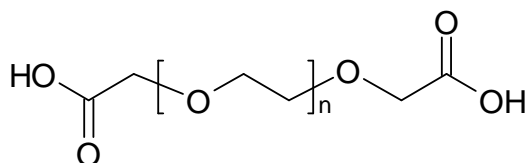


Figure 1 : Diacide polyéthylène glycol (PEG).

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à la réticulation de l'ENR25. Tous les tests ont été réalisés pour une proportion de diacide correspondant à $p=25$, établie précédemment comme étant optimale pour ENR25. Dans un premier temps, les matériaux ont été formulés sans DMI. La comparaison des propriétés cinétiques et mécaniques des différents mélanges a permis de déterminer l'influence de la polarité de la chaîne et de la longueur des ponts sur les propriétés des réseaux. Nous avons ensuite étudié l'effet de la 1,2-diméthylimidazole sur ce type de système.

1.1. Réticulation non-accélérée de l'ENR25 par le PEG diacide

La cinétique de réticulation en absence de DMI a été testée à 180 °C par rhéologie (cf. Figure 2). La réticulation par le PEG diacide est plus rapide et plus efficace qu'avec l'acide dodécanedioïque (DA), comme le montre l'augmentation de la pente à l'origine et de la valeur finale du module élastique G' . Ceci peut s'expliquer par une meilleure solubilité du PEG dans la matrice élastomère, due à son caractère polaire. D'autre part, le PEG étant liquide à température ambiante, la répartition dans la matrice de polymère lors de l'étape de mélangeage doit être plus homogène, et la diffusion pendant la réaction plus rapide. On peut d'ailleurs noter que le PEG250 réagit plus rapidement que le PEG600 : sa faible taille augmente sa diffusivité.

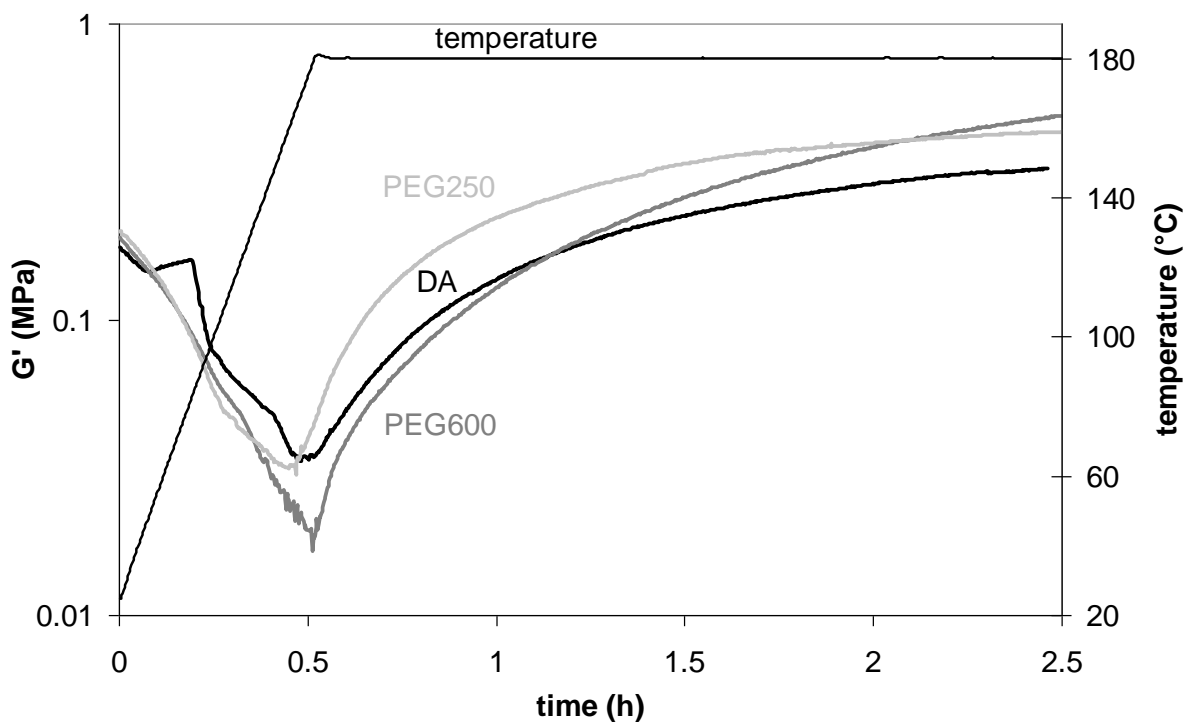


Figure 2 : Réticulation de l'ENR25 par DA (noir), PEG600 (gris foncé) et PEG250 (gris clair) dans le rhéomètre ARES. $T_{\max} = 180$ °C.

Les propriétés mécaniques des matériaux réticulés ont été testées par des expériences de traction (cf. Figure 3). Les mélanges ENR25/DA et ENR25/PEG600 ont été réticulés 3 heures à 180 °C, alors que le mélange ENR25/PEG250 n'a été réticulé qu'une heure et demie à la même température, le module ayant déjà atteint un plateau. Étonnamment, la longueur des

ponts n'influence pas les propriétés mécaniques : les mélanges ENR25/PEG600 et ENR25/PEG250 présentent des propriétés très voisines. En comparaison avec l'acide dodécanedioïque, les échantillons réticulés avec le PEG présentent des valeurs de modules plus élevées et une déformation à la rupture plus faible, ce qui est cohérent avec une réticulation plus efficace observée en rhéologie. Cependant, la contrainte à la rupture est du même ordre de grandeur dans tous les systèmes. Le long traitement thermique appliqué à tous les matériaux a certainement dégradé la matrice élastomère et nivelé les propriétés mécaniques.

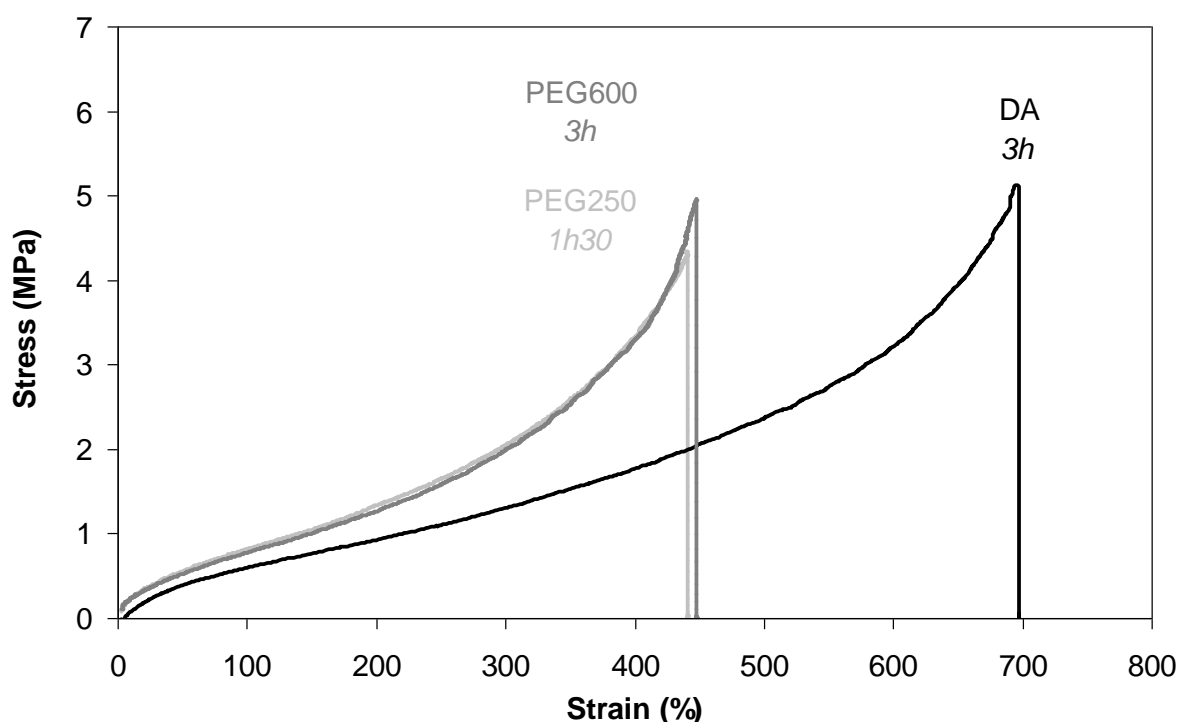


Figure 3 : Courbes contrainte-déformation pour ENR25 réticulé à 180 °C par DA (noir), PEG600 (gris foncé) et PEG250 (gris clair).

1.2. Réticulation de l'ENR25 par le PEG diacide en présence de DMI

Un avantage de la réticulation par des acides dicarboxyliques est que ce système est *a priori* beaucoup plus versatile que la vulcanisation au soufre : la nature des ponts du réseau peut être facilement modifiée en changeant la nature du diacide utilisé. Ce système de réticulation est encore plus intéressant si l'accélération par la DMI est transposable à des acides de nature différente. L'étude suivante teste les propriétés cinétiques et mécaniques des mélanges ENR25/PEG en présence de DMI. La cinétique de réticulation de l'ENR25 par les

trois agents réticulants (DA, PEG600 et PEG250) a été mesurée à 180 °C en présence de 100% de DMI (% molaire par rapport au diacide). Les résultats de rhéologie présentés sur la Figure 4 montrent que la DMI accélère la réticulation de l'ENR25 par les PEGs diacides. La vitesse de réticulation est sensiblement la même pour les trois diacides et le module élastique atteint un plateau en 30 minutes. Le PEG250 est légèrement plus réactif, comme observé précédemment pour les mélanges non accélérés. La valeur du module au plateau est légèrement supérieure pour les mélanges contenant du PEG.

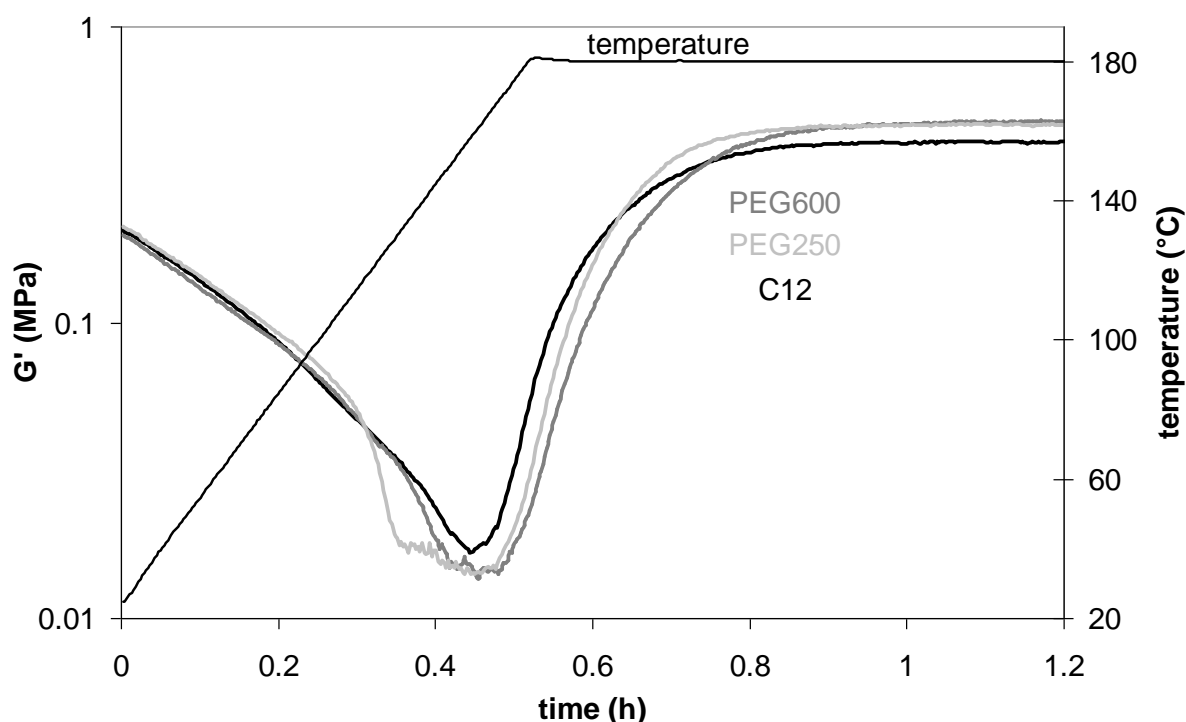


Figure 4 : Réticulation de l'ENR25 par DA (noir), PEG600 (gris foncé) et PEG250 (gris clair) dans le rhéomètre ARES, en présence de 100% de DMI. $T_{\max} = 180$ °C.

Les courbes contrainte-déformation des différents systèmes ont été mesurées (Figure 5). Pour le système ENR25/DA, nous avons vu précédemment que les propriétés mécaniques sont considérablement dégradées en présence de 100% de DMI, et que l'obtention de propriétés optimales nécessite une quantité équimolaire d'imidazoles et de fonctions carboxyliques (200% DMI). Ce phénomène a été attribué à une différence de solubilité des espèces intermédiaires formées. Pour les systèmes réticulés avec le PEG diacide, les expériences de traction révèlent un autre comportement. Pour les deux longueurs de chaînes, les propriétés à la rupture sont identiques que l'on soit ou non en présence de DMI. Seuls les modules intermédiaires sont plus faibles lorsque l'on ajoute l'accélérateur, sans doute à cause

d'un effet plastifiant de l'imidazole. Une explication possible de ce comportement est la meilleure solubilité intrinsèque du PEG diacide par son caractère polaire, qui est peu affectée par la présence de DMI. Cependant, la formation du carboxylate d'imidazolium reste une étape-clé pour l'accélération de la réaction de réticulation. En effet, aucun effet cinétique n'a pu être mis en évidence en présence d'autres bases comme KOH ou une amine tertiaire (N,N-diisopropyléthylamine).

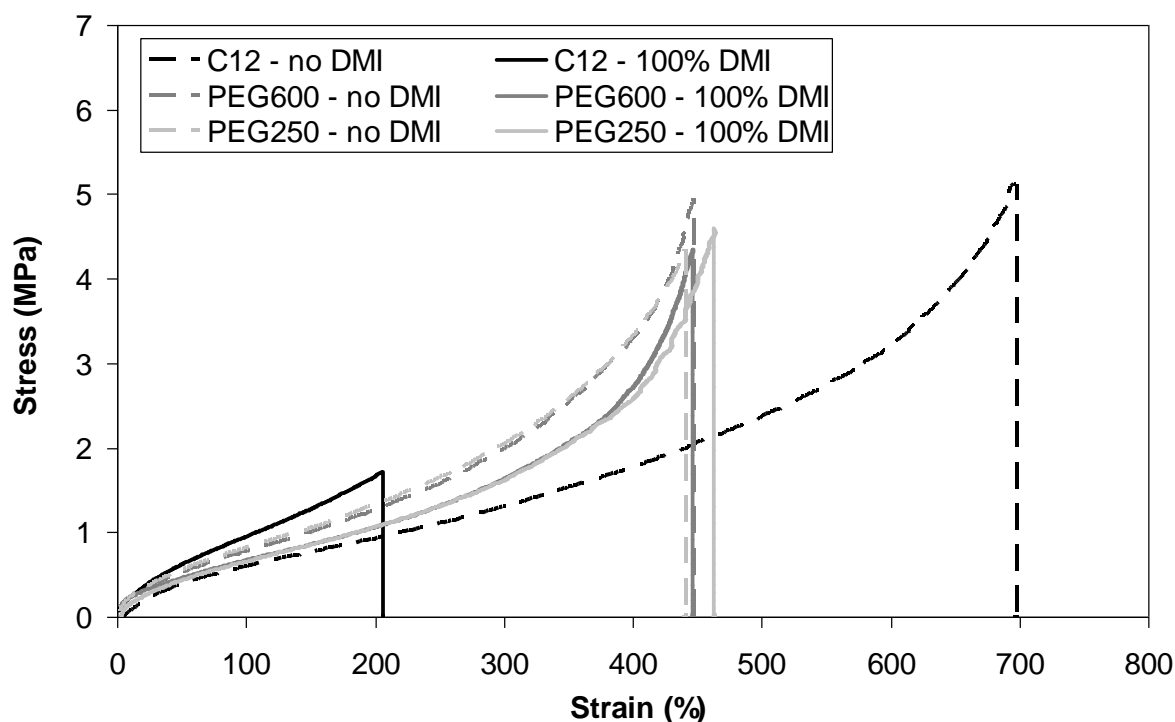


Figure 5 : Courbes contrainte-déformation pour les mélanges ENR25/DA (noir), ENR25/PEG600 (gris foncé) et ENR25/PEG250 (gris clair), réticulés 30 minutes à 180 °C en présence de 100% de DMI.

Cette étude a donc permis de montrer que le caoutchouc naturel époxydé peut être réticulé par des acides dicarboxyliques de différente nature. La réactivité des acides dépend de leur taille et de leur polarité. Cependant, l'ajout de DMI permet d'obtenir des cinétiques accélérées semblables. Le comportement en traction est gouverné par la nature des agents réticulants, alors que la longueur des ponts influe peu. Contrairement à la réticulation par l'acide dodécanedioïque, les systèmes ENR25/PEG présentent des propriétés mécaniques peu dépendantes de la quantité de DMI. C'est pour cette raison que, lors du développement industriel de la formulation, les essais ont principalement été menés sur des systèmes réticulés par le PEG diacide.

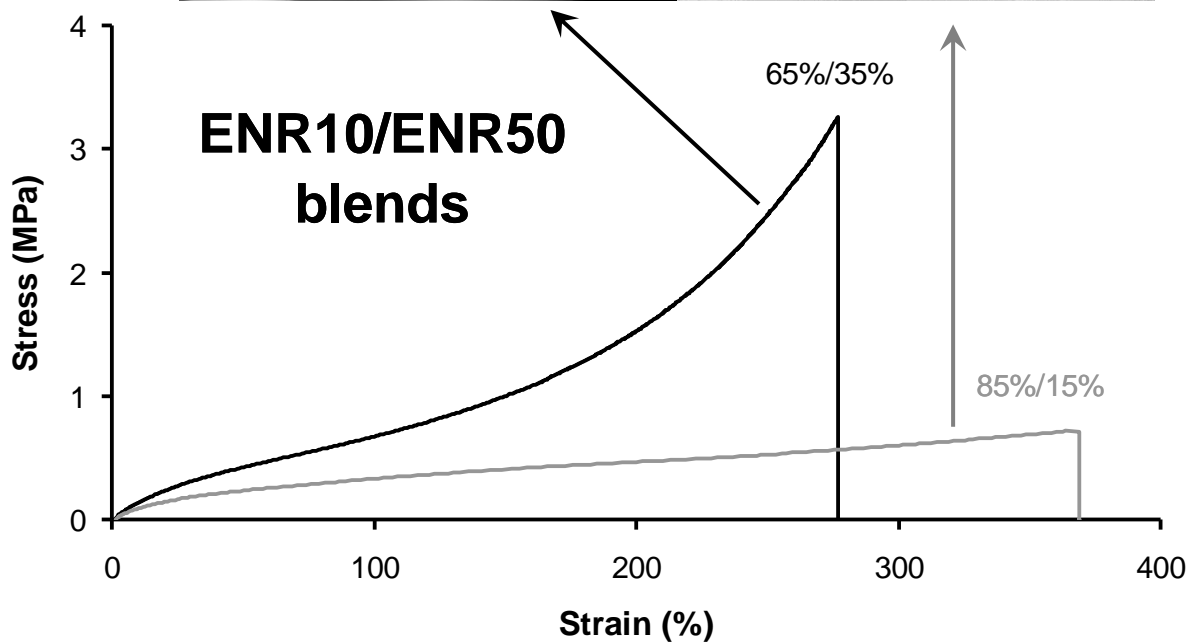
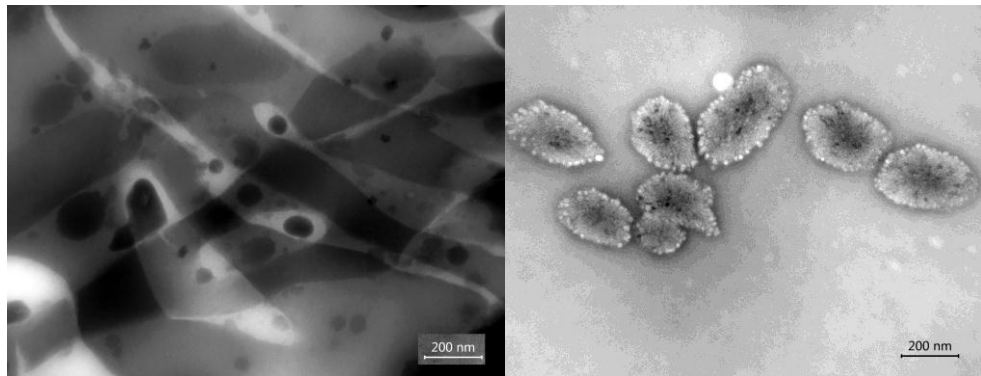
2. Hétérogénéités de densité de réticulation

Semi-Interpenetrating Network in Blends of Epoxidized Natural Rubbers

Myriam Pire^a, Lucie Imbernon^a, Sophie Norvez^a, Ilias Iliopoulos^a,
Benoît le Rossignol^b, Ludwik Leibler^a

^a *Matière Molle et Chimie, ESPCI ParisTech - CNRS, UMR-7167
10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France*

^b *Hutchinson SA Centre de Recherche, rue Gustave Nourry, BP31
45120 Chalette sur Loing Cedex, France*



Blending of elastomers is frequently used in the rubber industry to achieve desirable combinations in materials properties, processability and cost. One of the key factors to provide polymer blends with valuable mechanical properties is the control of their phase morphology. Since most polymers are thermodynamically immiscible, blend morphology is strongly affected by the chemical nature of the components and the composition ratio, as well as by the interfacial tension and the melt viscosity ratio. To improve poor mechanical performances associated with a macro-separated phase morphology and a low interfacial adhesion, blends can be compatibilized. Blend compatibilisation may be achieved using different strategies [1-3]. One is the addition of a premade copolymer during the melt mixing [4], one other is the reactive compatibilisation in which a block or graft copolymer is formed *in situ* at the interfacial regions by reaction of condensation between functional groups [5-7]. Recently, it was also reported that blend properties can be improved by the addition of small amount of peroxide during the melt blending or by electron beam irradiation [8]. Such a treatment triggers crosslinking or chain scission, yielding a more compatible blend by strengthening interfacial adhesion between the component polymers. For crosslinkable rubber blends, cure compatibility is another parameter which may be used to affect the morphology and hence, the mechanical properties of the cured materials.

Epoxidized natural rubber is a unique elastomer derived from natural rubber and retaining most of its properties, in particular high tensile properties and resistance to crack propagation up to 50 mol % epoxidation [9-11]. The polar epoxide groups distributed over the rubber chain provide the materials excellent properties such as oil resistance, low air permeability, good wet grip, high damping characteristics, as well as enhanced compatibility with polymers like polyamide or poly(vinyl chloride) [2,12-14]. Despite the dual functionality of ENR, double bonds and epoxy sites available for cross-linking, this rubber is generally vulcanized using sulphur, which preferentially reacts with the double bonds [15]. In an earlier work, we demonstrated ENR can be efficiently crosslinked using carboxylic diacids (DA), through opening of the oxirane rings [16,17]. In presence of an appropriate amount of 1,2-dimethylimidazole (DMI), the esterification reaction is tremendously accelerated. For instance, the curing of ENR25 at 180 °C is complete in 20 minutes in presence of DMI instead of 3 hours without the accelerator. The acceleration is more pronounced when the level of epoxidation increases. In presence of DMI, ENR50 is crosslinked in 12 min, much faster than ENR10 (Figure 1), a curing duration acceptable for industrial applications. However mechanical properties of crosslinked ENRs are degraded as the level of epoxidation

increases (Table 3). The hardness Shore A increases with increasing epoxide level, in parallel with a decrease of resilience. This evolution is rationalized by the glass transition temperature T_g of the elastomers, which increases gradually with increasing epoxidation level (≈ 1 °C per mol %). Resilience of ENR10 (75%) is very comparable to values obtained with sulphur-vulcanized natural rubber ($65 < \% \text{ resilience} < 85$ [18,19]). By mixing ENR50 with NR or ENR10, it was thus expected to obtain a quickly curable rubber having better mechanical properties than ENR50 alone. This work investigates whether use of the diacid-crosslinkable ENR10 may promote a reactive compatibilization of the ENR10/ENR50 rubber blend. Moreover, we report on the relationships between blend morphology and mechanical properties.

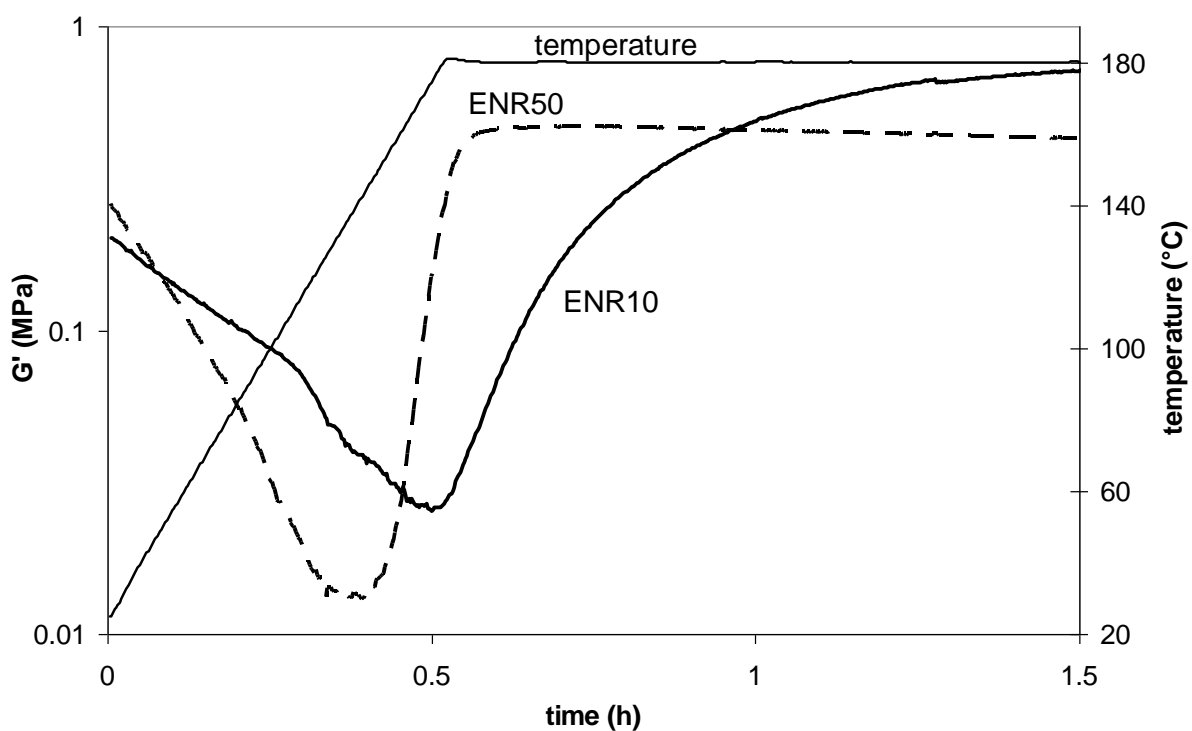


Figure 1. The crosslinking rate of ENR with DA (dodecanedioic acid) increases strongly with the level of epoxidation of the rubber. Same amount of DA in both cases.

	ENR10	ENR25	ENR50
Hardness Shore A	29	35	38
Resilience (%)	75	60	10
Elongation break (%)	660	690	400
T_g (°C)	- 55	- 43	- 24

Table 3. Effect of the epoxidation level on mechanical characteristics of the rubbers cured with dodecanedioic acid DA. Same amount of DA for the three blends [16].

Three different ratios ENR10/ENR50 were prepared (85/15; 65/35; 50/50 mol %). The intermediate ratio corresponds to the same average number of epoxy groups as in ENR25. A NR/ENR50 blend (65/35) was formulated for comparison. The amount of diacid in all cases corresponds in average to one DA molecule for 25 epoxy sites (one molecule per 100 monomers). All experimental details are available in the Supplementary Materials Section (ESI-1). The crosslinking kinetics of the three blends with DA, in presence of the accelerator (DMI), was followed by the evolution of elastic modulus G' when heating at 180 °C in an ARES rheometer (Figure 2a). During the heating ramp of temperature, G' first decreases due to softening of the rubber. At 180 °C, the sudden increase of G' shows the beginning of the crosslinking reaction. The rheograms feature two successive signals: a first sharp increase of G' within the first minutes, followed by a second smooth increase lasting over a few hours. Considering the difference of reactivity between ENR50 and ENR10 (Figure 1), the initial G' increase was attributed to the crosslinking of ENR50. This assumption is supported by the rate of the reaction which increases with the ENR50 ratio in the blends (Figure 2a). Figure 2b evaluates whether the terminal increase of G' could be attributed to a subsequent crosslinking of ENR10, by comparing with the NR/ENR50 blend. The related rheogram exhibits the same final increase of G' . Because NR does not contain any epoxy group, it cannot be crosslinking by carboxylic diacids. Therefore the slow final increase of G' has not to be attributed specifically to ENR10, but may be associated to evolution of the morphology, secondary reactions or degradations increasing the stiffness of the blend over time. This result raised questions about the occurrence or not of ENR10 crosslinking in the blend. DSC experiments of ENR10/ENR50, before and after curing, answer partially. These thermograms (Figure 3) feature two distinct T_g , -55 °C for ENR10 and -24 °C for ENR50, attesting the immiscibility of the two rubbers. After curing for 15 minutes at 180 °C (first plateau of G' in

the rheometer), only the T_g of ENR50 has increased, indicating that ENR50 was crosslinked, whereas ENR10 was not (or at least too slightly to influence the T_g of the rubber).

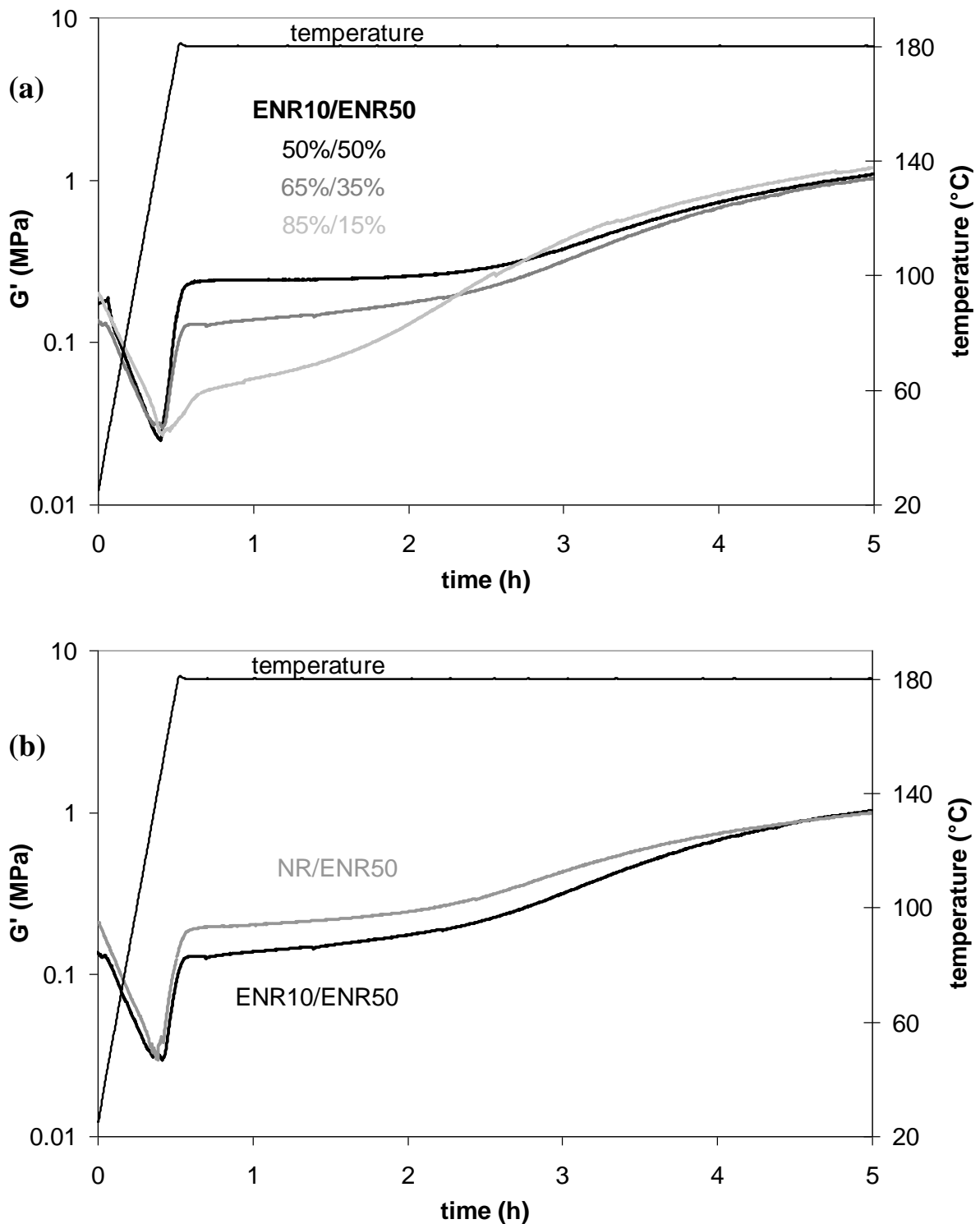


Figure 2. Crosslinking kinetics of the rubber/DA blend is followed in an ARES rheometer. $T_{max} = 180$ °C. (a) Evolution of the kinetics with the ratio ENR10/ENR50. (b) Comparison of crosslinking kinetics of ENR10/ENR50 and NR/ENR50 blends, (65/35), containing the same amount of DA.

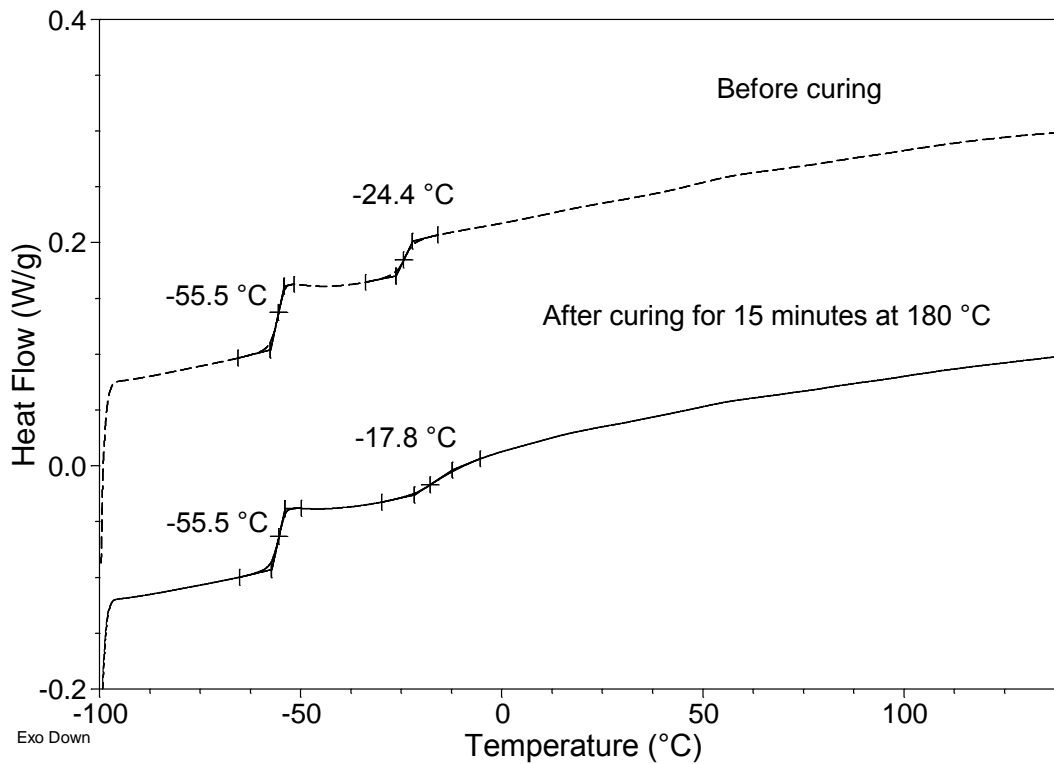


Figure 3. DSC thermograms ENR10/ENR50 (65/35) before and after curing for 15 min at 180 °C.

On Figure 4 are presented the stress–strain measurements on cured samples. The blend 85/15 shows a very low tensile strength, but the blends containing higher proportions of ENR50 (50/50 and 65/35) exhibit acceptable mechanical properties. Both samples exhibit a crosslinked elastomer behaviour, even though the crosslinked rubber is the minority phase. With only 35 % ENR50, the material is clearly crosslinked, suggesting that ENR50 forms its own continuous network swelled by the uncrosslinked ENR10.

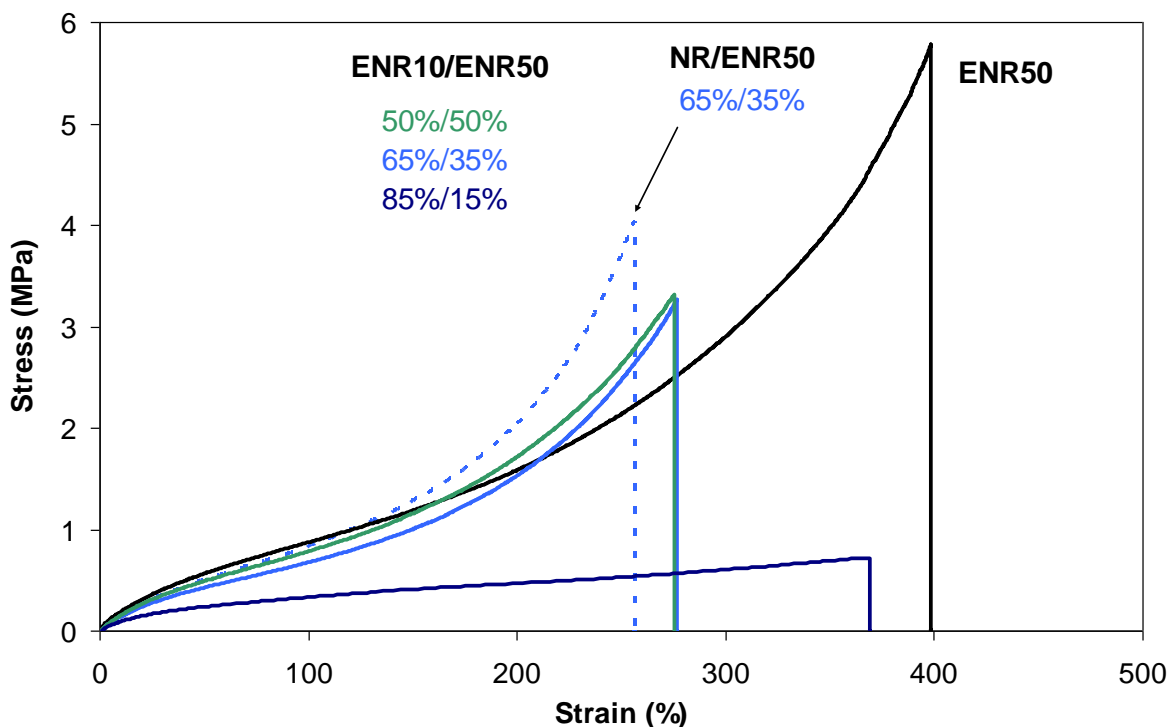


Figure 4. Stress–strain measurements for the different ENR10/ENR50 blends, as well as ENR50 alone, after a sample cure of 15 min in the press at 180 °C. The dashed line shows the mechanical behaviour of NR/ENR50 blend.

TEM observations on ultra-thin cuts of the blends confirmed this assumption (Figure 5). Figure 5A and 5B give an image of the (65/35) and (85/15) blends, respectively, at the same magnification. In the first case, the morphology looks like “co-continuous”, meaning that the domains of ENR50 are connected giving rise to a network. As the system is composed of a non crosslinked polymer entrapped in another polymer network, we are in presence of a so-called semi-interpenetrating network (semi-IPN)[20]. Even though the crosslinkable rubber is in minority, the ENR50 domains should be close enough to connect during the crosslinking process. This continuous morphology explains the elastomeric behavior of the blend. On the contrary, in the 85/15 blend, we observe nodules of ENR50 dispersed in the ENR10 matrix (Figure 5B). In this case, the amount of ENR50 is not sufficient for the nodules to connect, and the corresponding mechanical behaviour is the one of the non crosslinked ENR10. Increasing the ratio of ENR50 above 35 % (the 50/50 blend) does not improve the tensile properties, as if beyond a threshold value allowing the domain connection, the blend behaves as a network in a large range of compositions.

Besides, a zoom in the nodules of ENR50 in the 85/15 blend shows a crystalline texture, as if the carboxylic diacid was preferentially located in the ENR50 domains (Figure

5C). DSC experiments confirmed this assumption (Figure 6). For these experiments, DA was mixed at the same weight concentration (8 %) with the three ENRs, as well as with NR for comparison. The DSC traces of the resulting samples show two signals, the T_g characteristic of each rubber and the melting peak of the crystallized diacid. The melting point depression and the decrease of the peak area from pure NR to ENR50 are associated to the increasing solubility of the diacid in the rubber. By comparing with the peak area of pure diacid, it comes that the % solubility of DA in NR, ENR10, ENR25 and ENR50 may be estimated to be, 28, 36, 41 and 75 %, respectively. DA is thus much more soluble in ENR50 than in ENR10, explaining its preferred location in the ENR50 nodules, as observed on the TEM pictures. This is consistent with a favourable polar interaction between the acid groups of DA and the numerous oxirane rings distributed in ENR50. Such a cure mismatch was already described in dissimilar rubber blends, in which solubility difference and reactivity imbalance promoted the migration of the curatives across phase boundaries [21-23]. Here migration of the diacid in the more reactive moiety of the blend probably further accelerates the specific crosslinking of ENR50 at the expense of ENR10. Moreover the preferred location of DA in ENR50 leads to a swelling of this phase, forcing its proportion in weight in the blend, and hence its ability to connect to form a continuous phase. It explains also why DA molecules are crystallized inside the nodules of the 85/15 blend. The major part of the diacid, instead of being homogeneously distributed over the two rubbers, is concentrated inside the ENR50 domains which represent here only 15% of the total mass of the blend. The resulting confinement will certainly favour crystallization of the diacid chains.

As a matter of fact, the migration of the diacid out of the ENR10 phase yields a blend very similar to NR/ENR50. This latter blend was examined by TEM as well, and the pictures feature clearly the same kind of continuous morphology (Figure 5D). The corresponding stress-strain behaviour is also very similar to the one of the ENR10/ENR50 mixture (Figure 4). An original elastomeric behaviour emerges from these new semi-IPNs systems. The tensile properties related to the interconnected morphology are not intermediate between the ones of the separate constituents, but reveal a specific compartment that should be investigated further.

In summary, we have shown that the blend morphology of immiscible rubbers may dramatically change with the weight composition of the mixture. The formation of a semi-interpenetrating network developing in a non crosslinked majority phase is driven by the migration of the curatives into the more reactive part of the blend. Whereas depletion of

curatives in one phase is a drawback for reactive compatibilisation, it turns out that the swelling of the more reactive phase is beneficial for the formation of a semi-interpenetrating network. The next step would be taking advantage of this reaction, selective of one rubber phase, to develop full IPNs by dual crosslinking using sulphur/diacid mixtures.

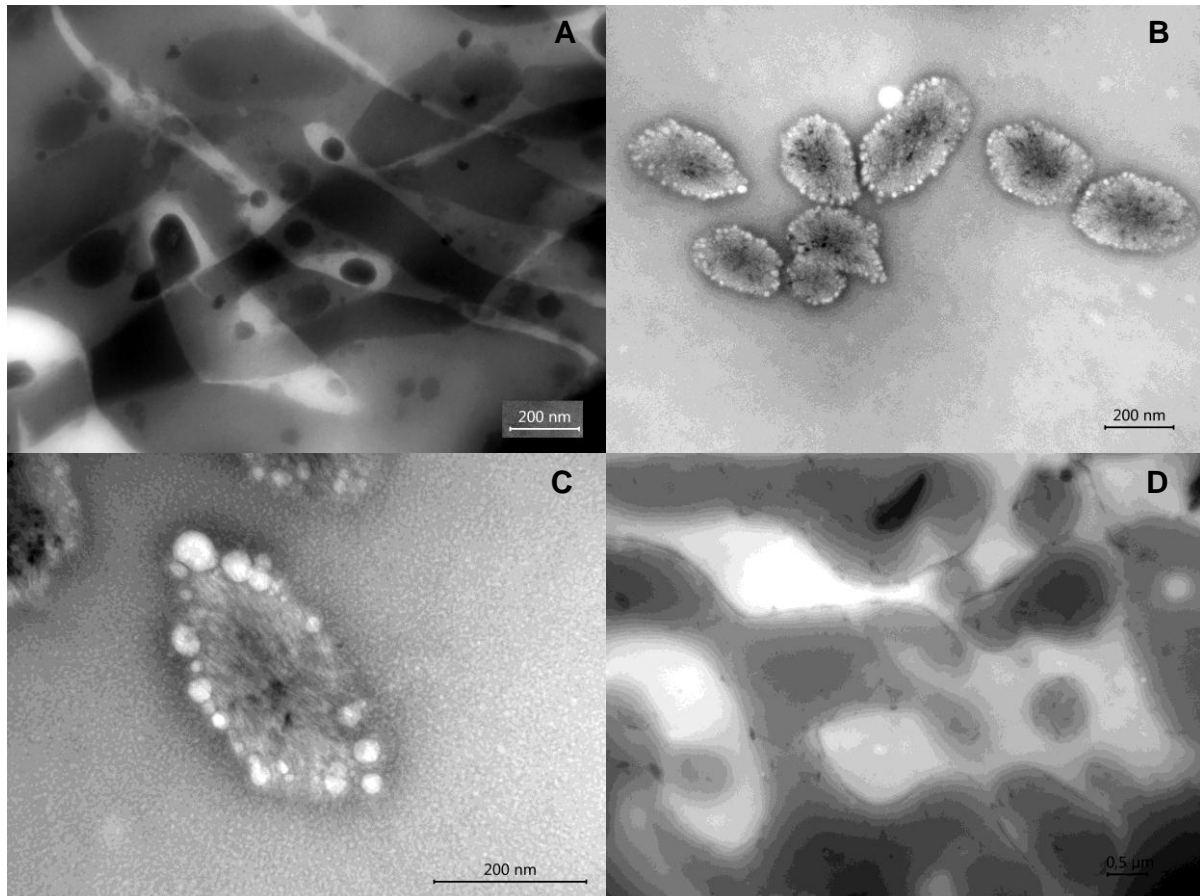


Figure 5. Transmission electron microscopy pictures of ENR50 in blend with ENR10 or NR, after curing. (A) 65/35 sample, network of ENR50 in ENR10; (B) 85/15 sample, nodules of ENR50 in a ENR10 matrix; (C) 85/15 sample, higher magnification showing crystalline features inside the nodules of ENR50; (D) 65/35 sample, network of ENR50 in NR.

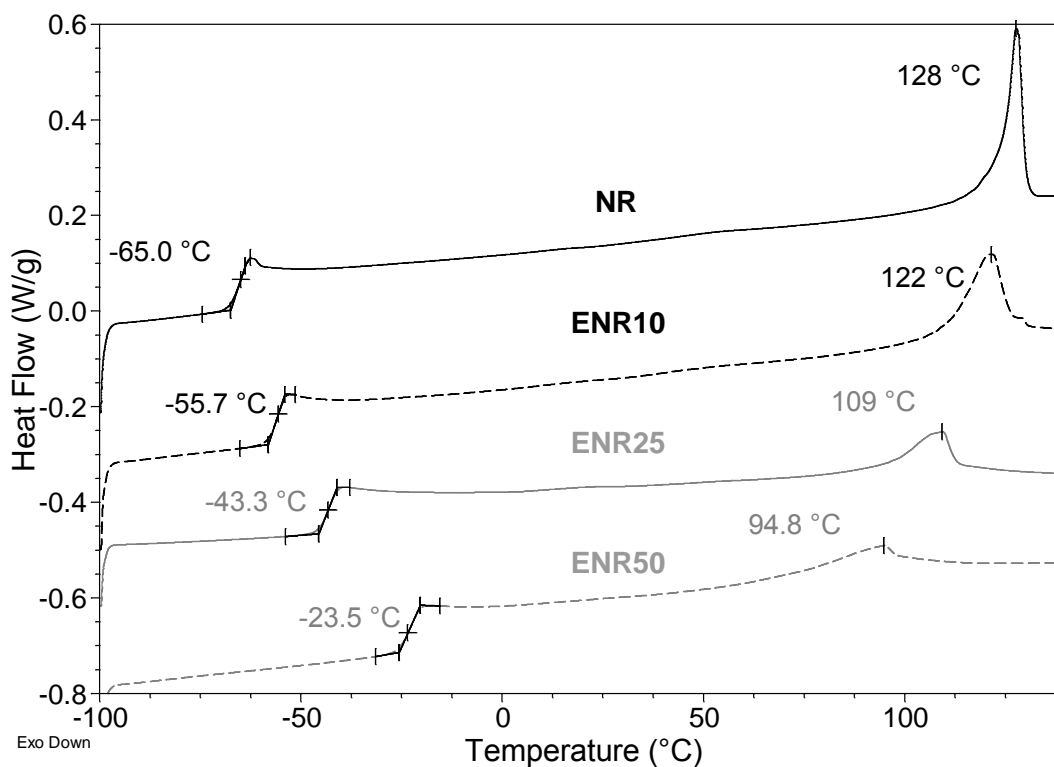


Figure 6. DSC thermograms of blends of rubber and dodecanedioic acid (DA), before curing. The solubility of DA in the matrix increases as the epoxidation level increases.

Acknowledgements. This work was funded by a Cifre grant Hutchinson/ANRT (Agence Nationale de la Recherche Scientifique, France)(M. P.). Julie Prévost is warmly thanked for her help in the sample preparation for TEM observations.

3. Ajout de greffons cristallisables

Crosslinked Crystallisable Epoxidized Natural Rubber

Crystallization of polycaprolactone was reported to enhance mechanical properties in ENR blends [24]. Since in our ENR/DA system, optimal mechanical properties are achieved for a low crosslinking density (one diacid molecule for 100 monomers), many epoxy sites remain unconsumed and available for grafting. We report here on parallel grafting of crystallizable chains (behenic acid, BA) during the crosslinking of ENR with dicarboxylic acids.

Blend ratios of ENR25/DA/BA/DMI mixtures (referred to as “dual blends” in the following) are compiled in Table 1. In a previous work, we optimized the epoxide/DA ratio to refine the mechanical properties of the cured elastomer [16]. For ENR25, the optimum ratio was found to be 1 diacid for 100 total monomer units of the polymer backbone. The crosslinker concentration chosen here corresponds to this optimum ratio. We also demonstrated that an equimolar amount of accelerator and carboxylic functions was required to obtain optimum kinetics and tensile properties of the resulting materials [17]. DMI concentration was thus adjusted here so that all the formulations contain the same amount of imidazole and –COOH units. Formulations with three different molar ratios $R = BA/DA$ were studied. A sample containing the same DA amount and no BA was used as a reference (Table 1).

<i>phr</i>	R=12.5	R=5	R=1	reference
ENR25	100	100	100	100
DA	3.2	3.2	3.2	3.2
BA	57.6	23.0	4.6	0
DMI	18.8	9.1	3.9	2.67
kaolin	37.6	18.2	7.8	5.34

Table 1: Dual blend compositions containing different proportions of behenic acid. DA: dodecanedioic acid; BA: behenic acid; DMI: 1,2-dimethylimidazole; phr: parts per hundred parts of rubber by weight; R: molar ratio BA/DA.

Figure 1 shows the evolution of elastic modulus, when heating at 180 °C in the ARES rheometer, for dual blends containing different proportions of BA. During the temperature ramp, G' first decreases due to the softening of ENR and melting of the additives. At 180 °C, the increase of G' shows the occurrence of cross-linking reaction. Kinetics is not modified by the addition of BA, as indicated by G' having initial slope unchanged. The final elastic modulus however decreases with increasing concentration of BA. Several explanations could be invoked: a change in rubber concentration, plasticization of the material due to melted BA chains, increase of the mass between crosslinking points. Another explanation could be the competition between both carboxylic acids: as proportion of BA increases, it becomes statistically more difficult for monoreacted diacid to meet available epoxy sites to form bridges.

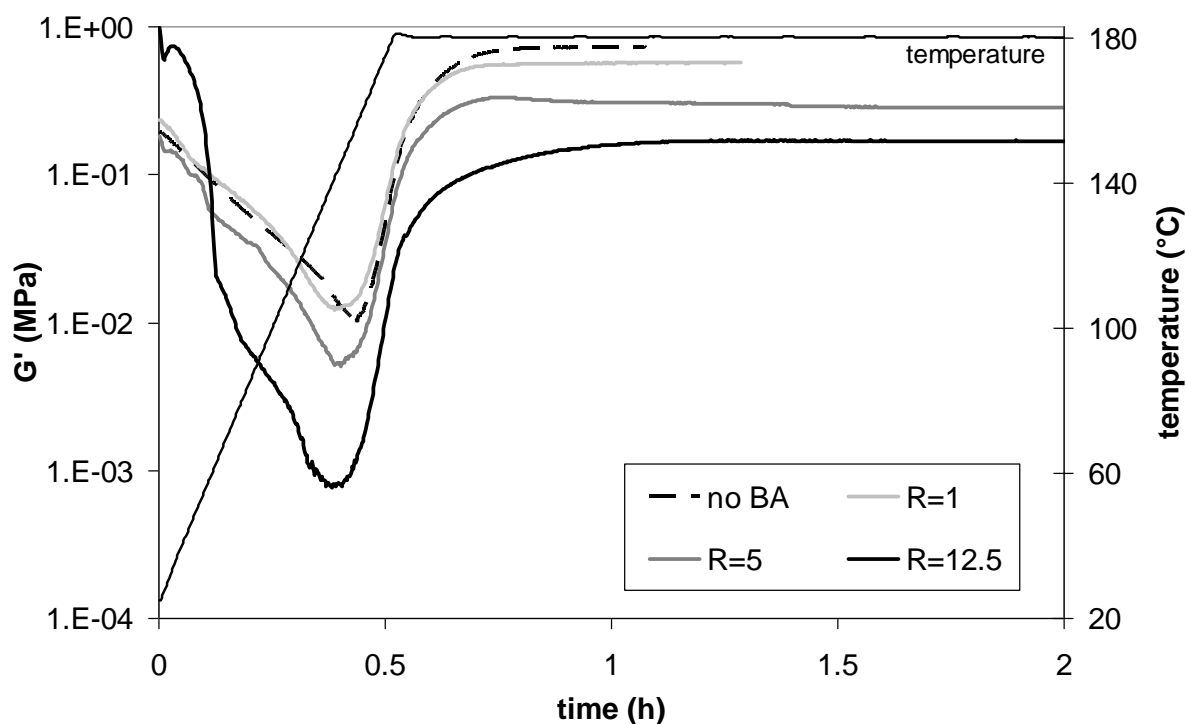


Figure 1: Influence of the proportion of BA on the cross-linking of dual blends in the ARES rheometer. $T_{max} = 180$ °C.

Thermal behaviour of the dual blends was studied by DSC. Curves for the uncured mixes are presented on Figure 2. We previously established that DMI accelerates the acid/epoxy reaction *via* the formation of an imidazolium carboxylate [17]. The formation of this intermediary was highlighted by DSC experiments: pure DA and DMI present well separated melting points (129 °C and 38 °C, respectively). When mixed, a single intermediate peak is

observed around 46 °C, attributed to the melting of the imidazolium dicarboxylate. The formation of this species is preserved in the ENR matrix, as seen on the thermogram of the reference blend (melting around 54 °C, Figure 2). By adding BA, the formation of several intermediate species is expected, resulting from the interaction DA/DMI, BA/DMI, or more complex structures involving DMI, BA and DA. For the blend R = 1, the melting peak is indeed large and occurs at lower temperature (around 40 °C). The blends R = 5 and R = 12.5, containing the highest BA proportions, feature several signals, in accordance with the formation of numerous species. The sharp peak at 60 °C could be associated to non associated crystallized BA.

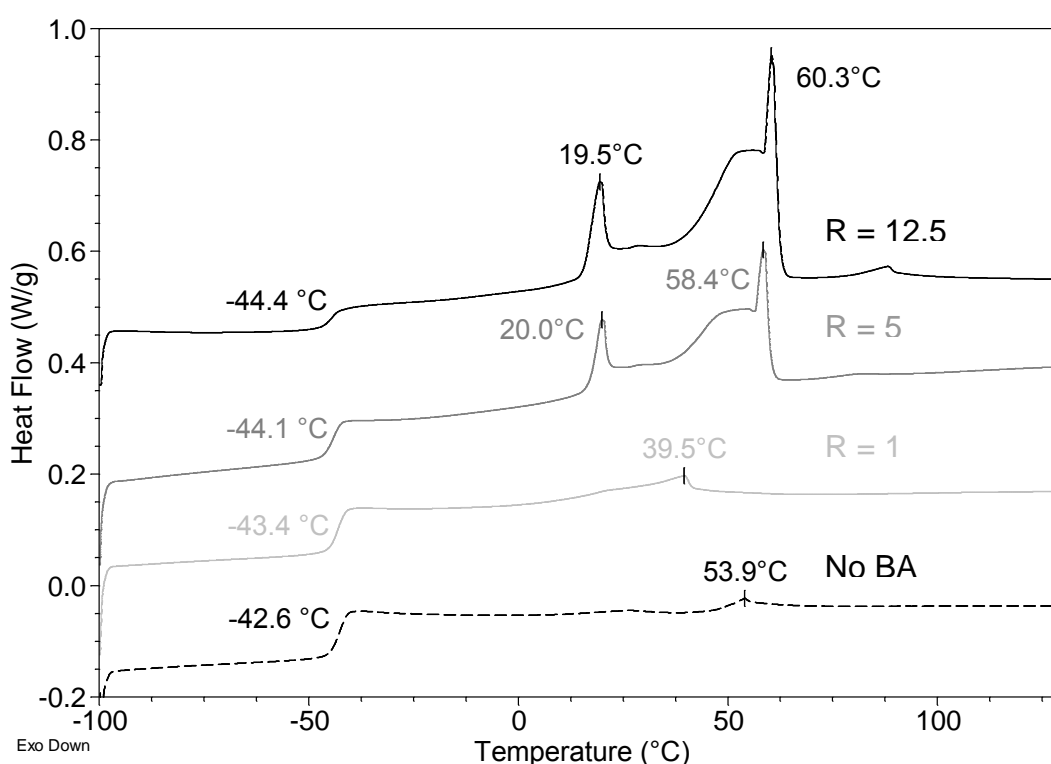


Figure 2: DSC curves of dual blends before curing.

Figure 3 shows the DSC curves after curing the dual blends at 180 °C during appropriate time (until G' reaches a plateau, based on Figure 1). Melting and crystallization are presented on Figure 3(a) and Figure 3(b), respectively. Without BA, the glass transition temperature is somewhat higher (+ 1 °C) after curing, due to formation of crosslinks reducing the chain mobility. For the lowest BA proportion (R = 1), the thermogram is very similar to the reference sample (no BA). The glass transition temperature decreases slightly, because of plasticization of the elastomer chains due to BA-grafts or to additional DMI. Crystallization

of grafted chains or residual free BA is not observed. This suggests BA chains effectively grafted on polymer chains, yet unable to crystallize in the matrix network. For higher BA proportions, a broad peak appears on the DSC trace, corresponding to crystallization and melting of the grafts. Alkyl side-chains are thus able to crystallize in the rubber network, as soon as their concentration is high enough to form clusters. It is easier to align the side-chains as the distance between grafts decreases. The phenomenon is more significant in the sample containing the highest BA proportion ($R = 12.5$). Even though the resolution of T_g is suppressed in this latter case, it appears clearly that the glass transition temperature here increases, as crystallization of the side-chains constrained the mobility of the main chain. The crystallization temperature and corresponding enthalpy increase with the grafting concentration. This may be related to the increased ability for the side chains in packing efficiently when the separation along the chain decreases. Dilution of the grafts requires larger distances for the side chains to diffuse through a highly hindered polymer to crystallize, and cooperative motion of the backbone so that the side chains can attain an adequate conformation for crystallization.

Influence of temperature on mechanical properties of the cured rubbers was investigated by DMA (Figure 4). Increasing concentration of BA causes an enlargement of the α relaxation, as seen on $\tan \delta$ curves. This is attributed to additional relaxation mechanisms involving grafted pending chains. In the case of $R = 12.5$, E' exhibits two transition: the first one (from -40 to 15 °C) corresponds to the polymer α relaxation process, the second one to the grafts melting. The melting occurs between 20 and 35 °C, approximately, in accordance with DSC observations. At temperatures higher than 50 °C, the respective values of E' for the three blends are consistent with the rheological measurements (Figure 1): the higher the proportion of BA, the lower the plateau of E' .

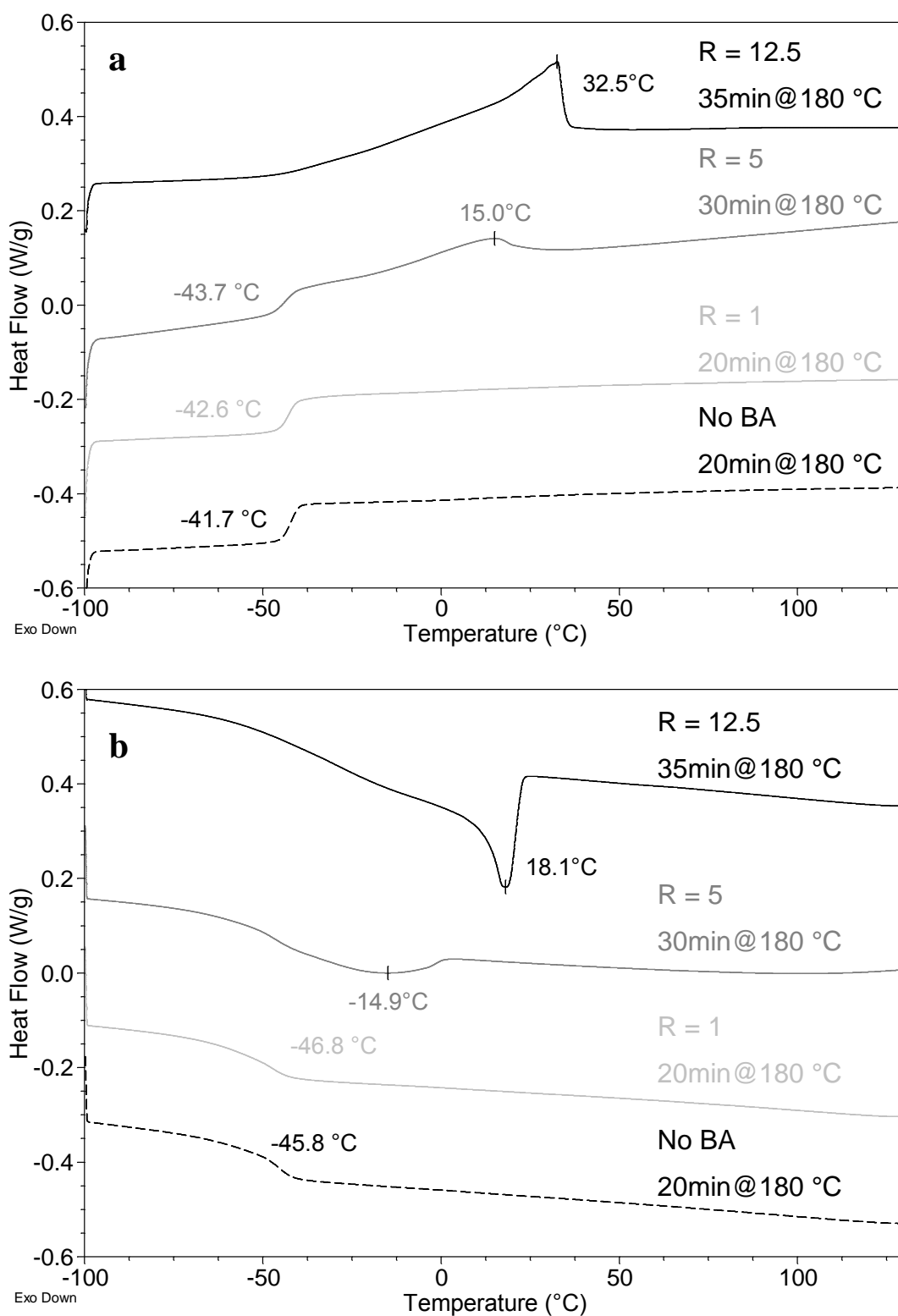


Figure 3: DSC curves of dual blends after curing at 180 °C: (a) melting; (b) crystallization.

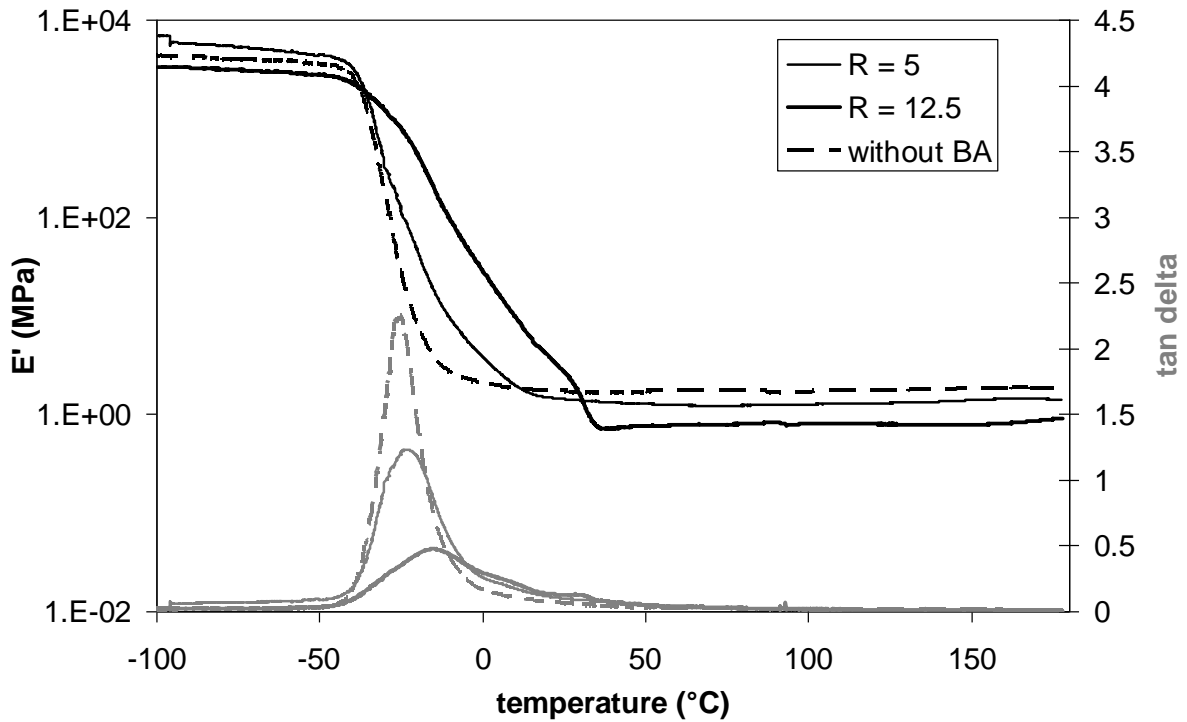


Figure 4: Effect of BA grafting on Young modulus and $\tan \delta$ of dual blend cured samples.

E' : elastic modulus.

Mechanical properties of cured rubbers were evaluated by stress–strain measurements at room temperature (Figure 5). The blend containing the lowest proportion of BA ($R = 1$) presents properties similar to the reference material. The elongation at break is slightly larger, which is coherent with a plasticized material of lower glass transition temperature. Blends containing the highest concentration of grafts present lower modulus, in agreement with the rheological measurements. Their mechanical properties are quite poor, due to the fact that in these conditions the grafted chains are melted, plasticizing the material instead of reinforcing the matrix. A high concentration of modification on the polymer chain can also prevent the strain–induced crystallization or create defects in the network decreasing the tensile strength.

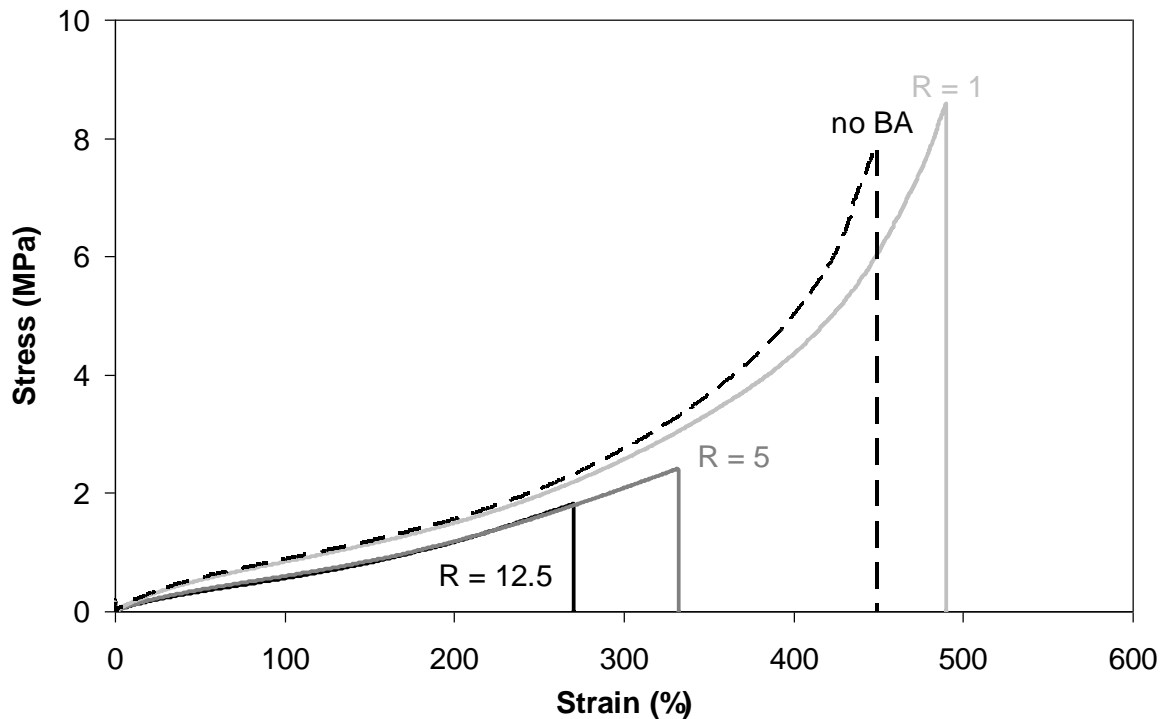


Figure 5: Strain–stress measurements at room temperature of dual blends, after cure at 180 °C.

These mechanical properties are thermo-sensitive. On Figure 6 are presented the stress–strain experiments performed on dual blends of different R ratios at three different temperatures: 4 °C, room temperature, and 70 °C. While for $R \leq 5$, stress–strain profiles of the blends appear similar at all temperatures (Figure 6(a)), the result is very different for the crystallisable sample $R = 12.5$ (Figure 6(b)). At 70 °C, the mechanical properties are degraded as grafted chains are melted. The measured modulus is lower compared to the other temperatures. At 4 °C, on the contrary, the grafted chains are able to form crystals in the elastomer matrix. The curve shape is strongly modified: the reinforcement effect of the crystallization increases the modulus and the break properties of the materials.

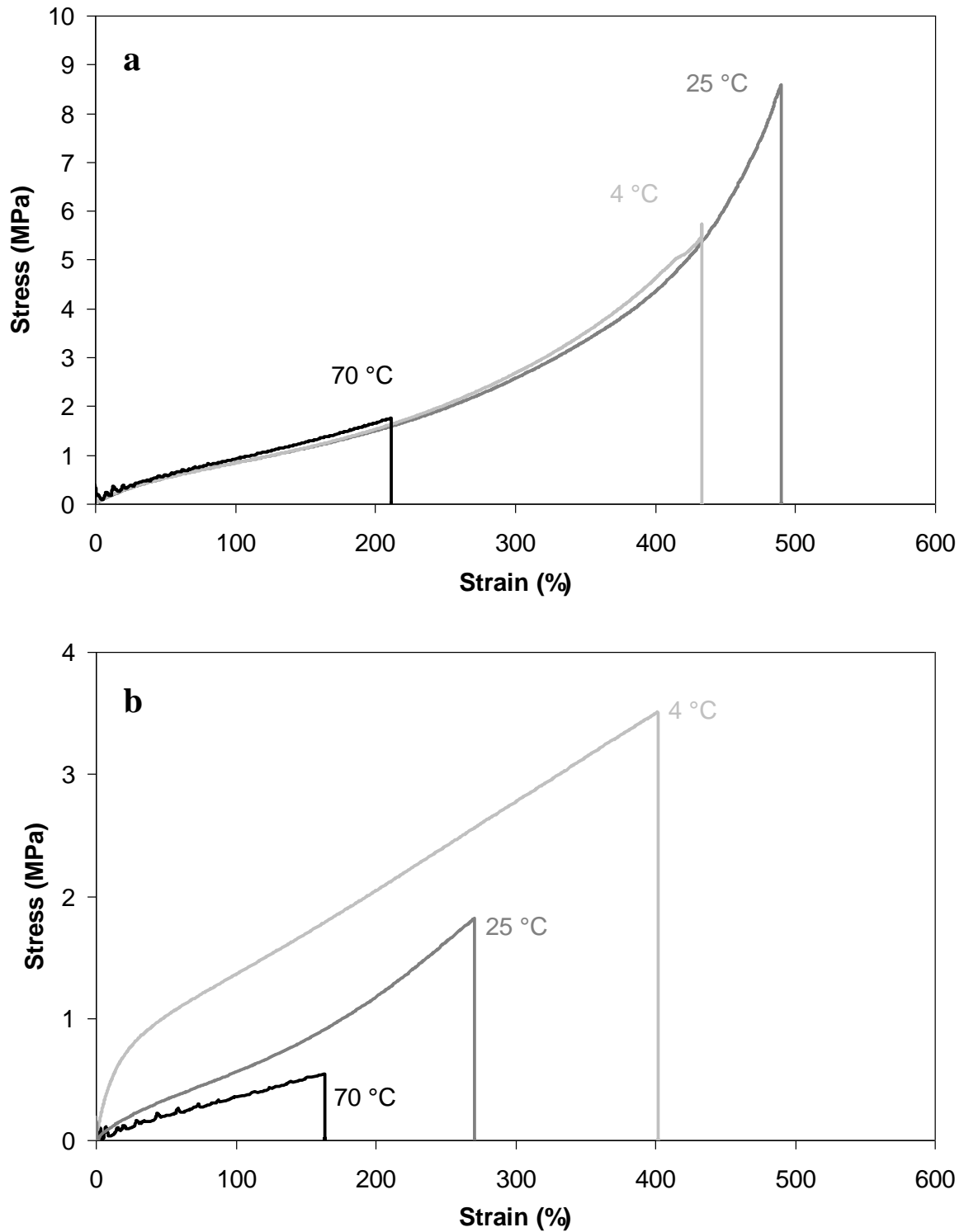


Figure 6: Influence of the temperature on strain-stress measurements of blend (a) R=1 cured for 20 minutes at 180 °C and (b) R=12.5 cured for 35 minutes at 180 °C.

We demonstrate here that crystallisable alkyl chains can be effectively grafted on epoxidized natural rubber during its curing by dodecanedioic acid, in presence of 1,2-dimethylimidazole as accelerator. The crystallization of the grafts in the rubber network is possible as soon as the alkyl chain concentration is high enough. The temperature and the enthalpy of the phenomenon can be monitored by the grafting density. The resulted materials present mechanical properties which are remarkably temperature-dependent.

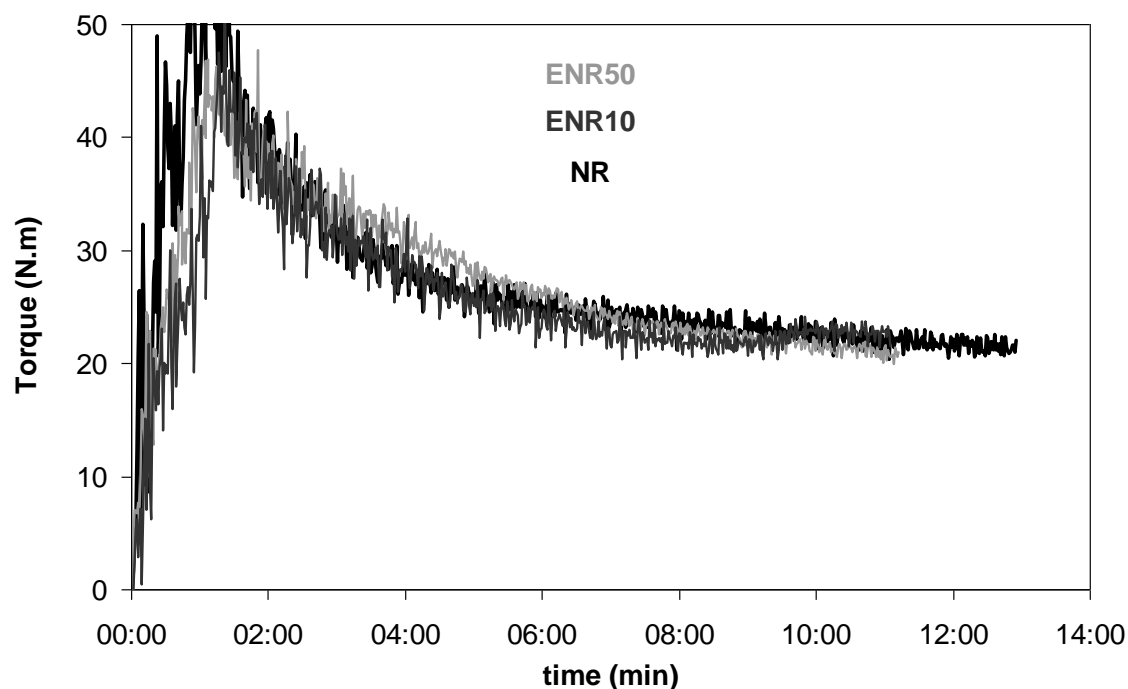
As any carboxylic function can be grafted on this epoxidized elastomer, we could introduce all kinds of pending chains of interest in the rubber network, like for instance liquid-crystalline moieties, hydrogen-bonding groups, photo-sensitive functions... We thus can envision creating materials sensitive to other stimuli than temperature or even materials having a reversible behaviour under stress.

Supplementary Materials: Experimental

Chemicals. ENR10, ENR25 and ENR50, containing, respectively, 10, 25 and 50 mol % epoxide groups, were supplied by the Tun Abdul Razak Research Centre (Malaysia). Natural rubber used is NR5CV. Dodecanedioic acid (DA, 99 %) was purchased from Acros and behenic acid (BA, $\geq 80\%$) from Fluka. The Sigma-Aldrich Co. provided 1,2-dimethylimidazole (DMI, 98 %). The kaolin used in the formulations with DMI was Polestar 200R.

Sample preparation. Mixtures of ENR, DA, DMI (200 mol% vs DA, *i.e.* all the acid functions may be neutralized) and possibly BA were made in a Haake Polydrive mixer equipped with cam rotors at 40 °C for about 12 to 25 minutes, depending on the amount of additives. During mixing the temperature increased to about 60-70 °C. DMI, liquid in the mixing conditions (mp: ≈ 38 °C), was premixed with kaolin (1:2 w/w), an inert filler, to facilitate its incorporation in rubber. After blending, samples were cured in a CARVER press under 8 tons pressure at 180 °C according to appropriate conditions of time.

For blend preparation, it was checked that the viscosities of both phases in the mixer (associated to the torque) were very comparable before curing.



Curing. The cross-linking kinetics was followed using a TA Instruments ARES rheometer, in plate–plate geometry (25-mm diameter) (1 Hz frequency, 0.1% strain). An axial force of 15 N was first applied to the sample to ensure a good contact between the material and the plates. The temperature was raised from 25 °C to 180 °C at 5 °C/min, and then the sample was left under oscillatory shear for curing.

Mechanical properties. Strain–stress behaviour was studied using an Instron machine with a crosshead speed of 500 mm/min, until break. Dumbbells of 25 mm of effective length and 4 mm of width were cut in a 1.5-mm thick cured rubber sheet. For each sample, five specimens were tested. Strain was followed using a video extensometer. For experiments at 70 °C, measurements were performed in a temperature-controlled furnace. Dumbbells were kept at 70 °C before testing. For experiments at 4 °C, dumbbells were first put in dry ice (-78 °C) during 3 hours to ensure that crystallization was complete, before temperature was equilibrated to 4 °C. They were then kept cold until testing at room temperature.

Hardness Shore A and resilience of the cured rubbers were measured according to the standards ISO 7619-1 and ISO 4662, respectively.

Dynamic Mechanical Analysis. Temperature evolution of Young modulus was measured on cured samples using a Q800 series TA Instruments Dynamical Mechanical Analyzer (DMA), in film tension configuration. Samples cut in a cured rubber sheet (1.5 mm thickness) were submitted to a 1 °C/min temperature ramp from -100 °C to 180 °C (1 Hz, 0.1% strain).

Differential scanning calorimetry. DSC measurements were performed using a Q1000 series TA Instrument under nitrogen flow. Samples (10 mg) encapsulated in hermetic pans were submitted to a first temperature ramp from 0 °C to 140 °C, and then samples underwent a cycle from 140 °C to -100 °C and from -100 °C to 180 °C, at a rate of 10 °C/min.

Transmission electron microscopy. Transmission Electron Microscopy (TEM) observations were performed with a CEM 902 Zeiss microscope operated under a voltage acceleration of 80 kV. Thin sections (50 nm) of the cured blends were cut at -100 °C using a Leica Ultracryomicrotome equipped with a diamond knife. The sections were stained by an aqueous solution of phosphotungstic acid ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$).

References

1. Bonner JP, Hope PS, in: "Polymer Blends and Alloys", Folkes MJ & Hope PS, Eds, Chapman & Hall, 1993, Chap 3.
2. Pagnoulle C, Koning C, Leemans L, Jérôme R. *Macromolecules* 2000;33:6275-6283.
3. Wang Yan Li D, Xie XM, Guo BH. *Polymer* 2011;52:191-200.
4. Macosko CW, Guegan P, Khandpur AK, Nakayama A, Marechal P, Inoue T. *Macromolecules* 1996;29:5590-5598.
5. Freluche M, Iliopoulos I, Flat JJ, Ruzette AV, Leibler L. *Polymer* 2005;46:6554-62.
6. Pernot H, Baumert M, Court F, Leibler L. *Nature Materials* 2002;1:54-58.
7. Gani L, Tencé-Girault S, Milléquant M, Bizet S, Leibler L. *Macromol Chem Phys* 2010;211:736-43.
8. Mishra JK, Chang YW, Kim W. *Polym Bull* 2011;66:673-681.
9. Gan SN, Hamid ZA. *Polymer* 1997;38:1953-1956.
10. Gelling IR. *Rubber Chem Technol* 1985;58:86-96.
11. Davies CKL, Wolfe SV, Gelling IR, Thomas AG. *Polymer* 1983;24:107-113.
12. Johnson T, Thomas S. *Polymer* 1999;40:3223-3228.
13. Bibi AN, Boscott DA, Butt T, Lehrle RS. *Eur Polym J* 1988;24:1127-1131.
14. Koklas SN, Sotiropoulou DD, Kallitsis JK, Kalfoglou NK. *Polymer* 1991;32:66-72.
15. Gelling IR, Morrison NJ. *Rubber Chem Technol* 1985;58:243-257.
16. Pire M, Norvez S, Iliopoulos I, Le Rossignol B, Leibler L. *Polymer* 2010;51:5903-5909.
17. Pire M, Norvez S, Iliopoulos I, Le Rossignol B, Leibler L. 2011, submitted
18. Arroyo M, López-Manchado MA, Herrero B. *Polymer* 2003;44:2447-2453.
19. Poh BT, Ismail H, Quah EH. *Polym Test* 2001;20:389-394.
20. Lipatov YS, Alekseeva TT. *Adv Polym Sc* 2007;208:1-227.
21. Guo R, Talma AG, Datta RN, Dierkes WK, Noordermeer JWM. *Eur Polym J* 2008;44:3890-3893.
22. Guo R, Talma AG, Datta RN, Dierkes WK, Noordermeer JWM. *Macromol Mater Eng* 2009;294:635-642.
23. Guo R, Talma AG, Datta RN, Dierkes WK, Noordermeer JWM. *Macromol Mater Eng* 2010;295:199-203.

24. Tsukahara Y, Yonemura T, Hashim AS, Kohjiya S, Kaeriyama K. J Mater Chem 1996;6:1865-70.

Chapitre 6

Chapitre 6

Développement industriel

Dans les chapitres précédents, nous avons mis au point la réticulation du caoutchouc naturel époxydé par les acides dicarboxyliques. Avec ce nouveau type de réseau, on souhaitait déplacer le compromis fatigue-vieillessement associé au mode de réticulation des caoutchoucs. L'objet de l'étude suivante est de mesurer la résistance au vieillissement et la tenue en fatigue de nos matériaux réticulés. Cependant, pour pouvoir comparer ces propriétés avec celles de matériaux existants, il était nécessaire de se tourner vers une formulation plus industrielle en ajoutant des charges et des antioxydants.

Nous avons tout d'abord étudié l'influence de l'addition de noir de carbone sur les propriétés de nos mélanges. Des essais avec différents types de particules ont permis d'optimiser la formulation. Nous avons ensuite conduit des tests de fatigue sur des échantillons chargés et comparé les résultats à des échantillons vulcanisés au soufre. Enfin, la dernière étape consistait à étudier le vieillissement de l'ENR réticulé par les diacides. Pour réellement connaître la résistance des ponts à la dégradation, il était indispensable de protéger la matrice élastomère, en ajoutant des antioxydants adaptés à nos mélanges. Une étude préliminaire de DSC sous O_2 a permis de sélectionner les molécules qui offraient la meilleure protection sans perturber le système de réticulation. Une fois la formulation optimisée, les mesures de vieillissement ont permis de comparer la réticulation par les diacides à celles par le soufre ou les peroxydes. Nous avons également comparé notre système au dernier matériau à base de caoutchouc naturel commercialisé par Hutchinson : le SHTC (Super Haute Tenue Chaleur). Les mélanges contenant du noir de carbone, ainsi que les mesures de fatigue et de vieillissement, ont été réalisés au Centre de Recherche d'Hutchinson, à Montargis.

1. Ajout de charges

1.1. Le noir de carbone

Pour les applications industrielles, les élastomères sont en général renforcés par des charges. Ces charges ont pour but d'améliorer les propriétés des pièces vulcanisées : modules, résistance à la rupture, résistance à l'abrasion, déchirement, dureté, etc. Par ailleurs, sur un plan économique, l'ajout des charges permet de diminuer le prix de revient de la pièce. Les deux types de charges les plus couramment utilisées sont le noir de carbone et la silice. Dans notre cas, nous nous sommes concentrés sur le renforcement par le noir de carbone (NC).

➤ *Fabrication et caractéristiques des noirs de carbone*

Les noirs de carbone sont généralement fabriqués par combustion incomplète d'hydrocarbures. Le procédé Furnace consiste à produire une flamme extrêmement chaude de gaz naturel (de l'ordre de 1300 °C) à l'intérieur d'un four. Un hydrocarbure est alors injecté dans cette flamme, et se décompose en formant du carbone et de l'hydrogène. La réaction est arrêtée par injection d'eau. Pour faciliter leur manipulation ultérieure, les NC sont ensuite granulés, soit par voie sèche, soit par voie humide.

Le NC se présente alors sous la forme de particules sphériques assemblées en agrégats indestructibles, résultant de la fusion des particules élémentaires à haute température. Ces assemblages constituent la structure primaire des NC. Le grand nombre de paramètres intervenant lors de la fabrication permet d'obtenir une gamme très étendue de noirs. On distingue notamment les noirs renforçants (HAF « High Abrasion Furnace », petites particules) des noirs semi-renforçants (SRF « Semi Reinforcing Furnace », grosses particules).

Les particules peuvent être classées suivant différents critères.

- La taille : les particules de carbone mesurent entre 10 et 500 nm.
- La surface spécifique : elle se mesure par adsorption d'azote (méthode BET). Elle est comprise entre 8 et 160 m²/g pour les noirs de carbone.
- La structure primaire : Indestructible, elle représente le degré d'association entre les particules élémentaires. Dû au procédé de fabrication, les NC se présentent toujours sous forme d'agrégats, branchés et irréguliers. Leur structure se mesure

par absorption de dibutyl phtalate (DBPA). Le test consiste à mesurer la quantité de DBPA qu'il faut ajouter au noir pour passer d'une poudre qui s'écoule à une pâte consistante.

- La structure secondaire : elle résulte de phénomènes d'attraction (forces de Van der Waals) entre les agrégats. Contrairement à la structure primaire, elle est susceptible d'être détruite lors du processus de mélangeage.
- L'activité de surface : des groupements carboxyliques et phénoliques, des quinones et des lactones, sont présents à la surface des noirs. Ils sont susceptibles d'interagir avec l'élastomère.

➤ *Propriétés des élastomères chargés : effet Payne et effet Mullins*

Les élastomères chargés présentent des propriétés mécaniques améliorées, qui dépendent notamment de l'interaction entre les charges et la matrice de polymère.

L'évolution du module élastique d'un élastomère chargé en fonction du taux de déformation fait apparaître un effet non-linéaire, appelé effet Payne [1]. Alors que la matrice présente un comportement linéaire aux faibles déformations (inférieures à 100%), l'introduction de charges conduit à un comportement non-linéaire, comme le montre la Figure 1. La valeur du module décroît avec l'amplitude de déformation. Cet effet, encore étudié, peut être interprété par des processus de désagglomération ou de rupture du réseau des charges. Le module de l'élastomère chargé peut alors s'exprimer comme le module de la matrice auquel s'ajoutent trois contributions : les liaisons fortes entre la matrice et les charges, l'effet hydrodynamique des charges et les interactions charge-charge. Lorsque l'on augmente la déformation, des processus de rupture du réseau de charge interviennent et éliminent cette dernière contribution. Cet effet est d'autant plus marqué que la fraction volumique de charges est importante. D'autres interprétations font également intervenir des mécanismes de désorption-adsorption de chaînes de polymères en surface de la charge, ainsi que de désenchevêtrements de la couche de polymère lié [2].

Les élastomères chargés présentent également une particularité dans leur comportement aux grandes déformations, appelé effet Mullins [3]. Une première extension d'un échantillon réticulé va entraîner une perte de rigidité pour les cycles suivants et une déformation résiduelle (cf. Figure 2). Ce phénomène s'explique par le fait que la présence de charges

impose des contraintes locales importantes, qui déforment les chaînes à la limite de leur extensibilité. Plusieurs modèles physiques ont été proposés pour expliquer ce comportement : rupture des chaînes reliant les agrégats de NC, glissement de chaînes adsorbées sur la surface des charges, rupture de clusters de charges [4].

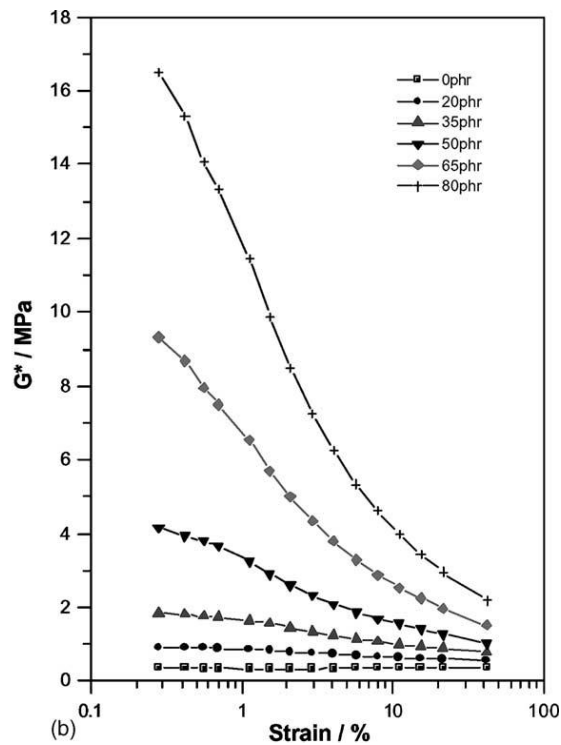


Figure 1 : Evolution du module de cisaillement en fonction de l'amplitude de déformation pour un échantillon de SBR réticulé au soufre, à différents taux de charge de NC. D'après [5].

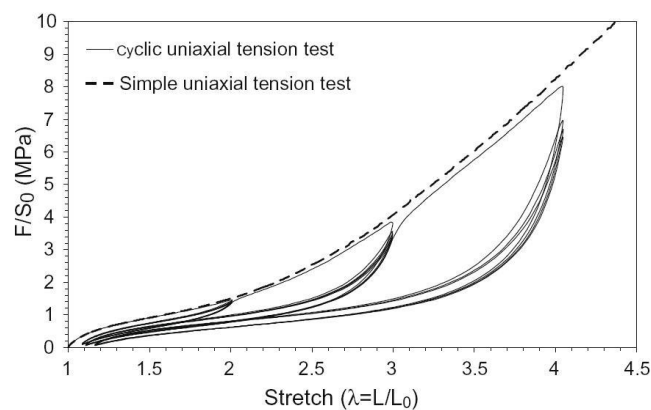


Figure 2 : Courbes contrainte-déformation pour un échantillon de SBR chargé avec 50 phr de NC, soumis à une expérience de tension uniaxiale simple (pointillés) ou à une expérience de tension uniaxiale cyclique en augmentant la déformation finale tous les 5 cycles (continu). D'après [4].

1.2. Influence de l'ajout de noir de carbone

L'influence de l'ajout de NC a été testée sur des échantillons réticulés soit par l'acide dodécanedioïque (DA, mélanges A-C), soit par le polyéthylène glycol diacide 600 (PEG600, mélanges D-F). Pour chaque agent réticulant, trois proportions de DMI ont été considérées : 100%, 200% et 400% molaire par rapport au diacide. Par souci de comparaison, les mêmes expériences ont été menées sur des échantillons réticulés au soufre (mélanges G et H). Les compositions des différents mélanges sont présentées dans le Tableau 1. Le NC choisi dans cette première approche est un noir peu renforçant (surface spécifique de l'ordre de 30 m²/g). Une huile aromatique (Plaxolène 25) est nécessaire à la mise en œuvre des mélanges chargés.

	A	B	C	D	E	F	G	H
NR							100	
ENR25	100	100	100	100	100	100		100
Noir de carbone SRF N772	20	20	20	20	20	20	20	20
Plaxolène 25	2	2	2	2	2	2	2	2
Acide dodécanedioïque (DA)	3.2	3.2	3.2					
Diacide PEG600				8.3	8.3	8.3		
1,2-diméthylimidazole	1.34	2.68	5.36	1.34	2.68	5.36		
Kaolin	2.68	5.36	10.72	2.68	5.36	10.72		
Soufre							3.5	3.5
ZnO							6	6
Acide stéarique							0.5	0.5
2-Mercaptobenzothiazole							0.5	0.5

Tableau 1 : Formulation des mélanges chargés étudiés. Toutes les quantités sont exprimées en phr (parts pour 100 g de gomme).

➤ *Influence sur la cinétique de réticulation*

Dans un premier temps, nous avons voulu évaluer l'influence de l'ajout de NC sur la cinétique de réticulation. Le Tableau 2 compare les résultats de rhéologie de deux mélanges ENR25/DA/DMI (200% molaire) : l'un non chargé, et l'autre chargé (mélange B), mesurés à 180 °C dans un rhéomètre MDR (Moving Die Rheometer). On constate que la présence de particules de carbone n'a aucun effet sur la cinétique de réticulation. Par contre, un phénomène de renforcement est observé sur le mélange chargé, comme en témoigne l'augmentation du couple mesuré (+ 35%). L'effet est similaire pour tous les autres mélanges.

	Sans noir de carbone	Avec 20 phr de noir de carbone (mélange B)
T25 (min)	5'40''	6'00''
T50 (min)	8'35''	9'00''
T90 (min)	16'35''	16'45''
T95 (min)	20'40''	19'50''
C _{max} (dN.m)	9.73	13.17

Tableau 2 : Influence de l'ajout de NC (SRF N772, 20 phr) sur la cinétique de réticulation d'un échantillon ENR25/DA/DMI contenant 200% molaire de DMI. Mesures dans un MDR à 180 °C. Tx = temps au bout duquel le couple a atteint x% de la valeur du couple au plateau.

L'influence de la proportion molaire de DMI (par rapport au diacide) sur la cinétique des différents mélanges est représentée sur la Figure 3 (a) pour l'acide dodécanedioïque et sur la Figure 3 (b) pour le PEG diacide. Comme auparavant pour les mélanges non chargés, la vitesse de réticulation augmente avec la proportion de DMI. Avec DA, elle est maximale pour 400% de DMI et le couple atteint dépend peu du taux d'accélérateur. Avec le PEG diacide, à proportion de DMI équivalente, la cinétique est plus lente et le couple atteint est plus faible, probablement à cause de la plus grande concentration en additifs liquides.

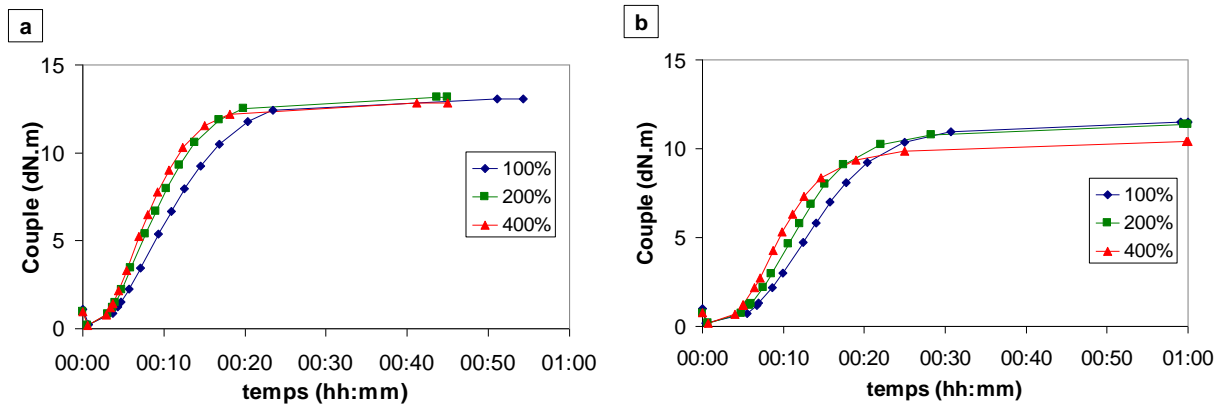


Figure 3 : Influence de la proportion molaire de DMI (% par rapport au diacide) sur la cinétique de réticulation des mélanges chargés. Réticulation par **(a)** l'acide dodécanedioïque ou **(b)** le PEG600 diacide.

➤ *Dispersion des charges*

Pour que le pouvoir renforçant des charges soit effectif, un paramètre-clé est la bonne dispersion des particules dans la matrice élastomère. La qualité de la dispersion des particules de noir de carbone a été évaluée par microscopie optique et par microscopie électronique à transmission. Deux échantillons ont été comparés : un échantillon d'ENR25 réticulé par l'acide dodécanedioïque, en présence de DMI (mélange A, réticulé 30 min à 180 °C) et un échantillon d'ENR25 réticulé au soufre (mélange H, réticulé 40 min à 140 °C).

A l'échelle du micromètre, observable en microscopie optique, le noir de carbone apparaît bien dispersé dans la matrice élastomère. Aucune différence n'est visible entre les deux types de réticulation (cf. Figure 4 **(a)** et **(b)**).

Les mêmes échantillons ont ensuite été observés en microscopie électronique en transmission (cf. Figure 5 et Figure 6), sans marquage. Dans les deux cas, les agrégats de NC sont répartis de façon homogène dans la matrice. Sur la Figure 6 **(a)**, on distingue clairement la structure primaire des charges (agrégats). Dans l'échantillon réticulé par le diacide, des éléments lamellaires apparaissent : ce sont les particules de kaolin, connues pour présenter des structures en feuillets [6]. Dans l'échantillon réticulé au soufre, les particules d'oxyde de zinc sont visibles (cristaux très contrastés). En zoomant (cf. Figure 6 **(b)**), on peut distinguer le zinc qui s'est solubilisé dans la matrice lors de la vulcanisation.

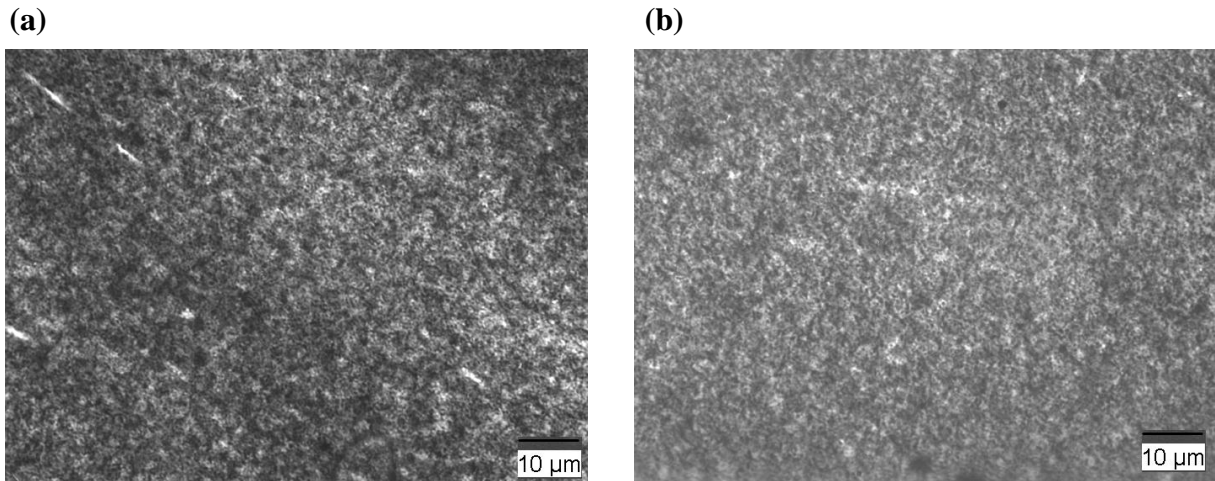


Figure 4 : Observation en microscopie optique de deux échantillons réticulés chargés : **(a)** ENR25/DA/DMI (mélange A) et **(b)** ENR25/S (mélange H).

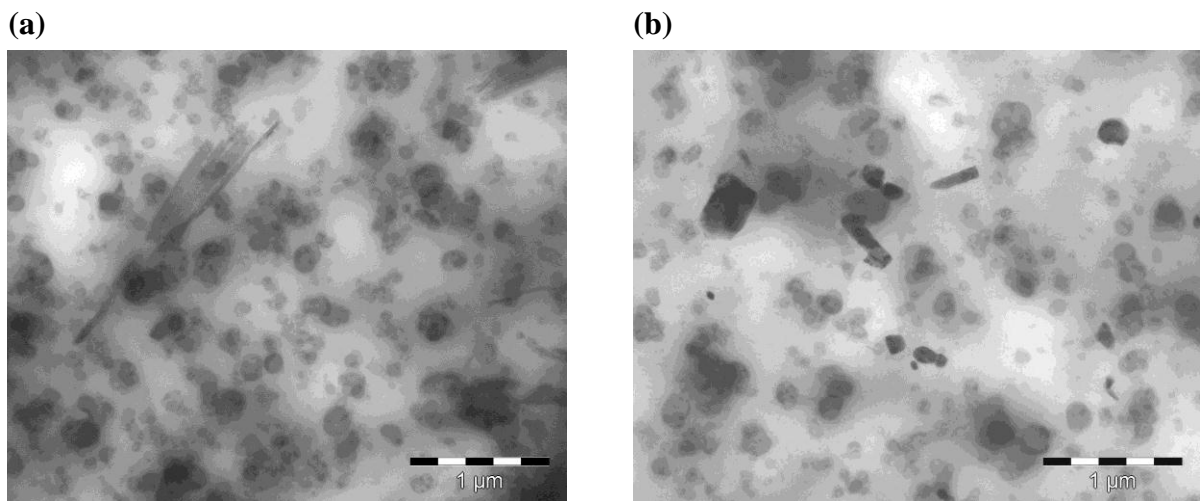


Figure 5 : Clichés de MET obtenus pour deux échantillons réticulés chargés : **(a)** ENR25/DA/DMI (mélange A) et **(b)** ENR25/S (mélange H).

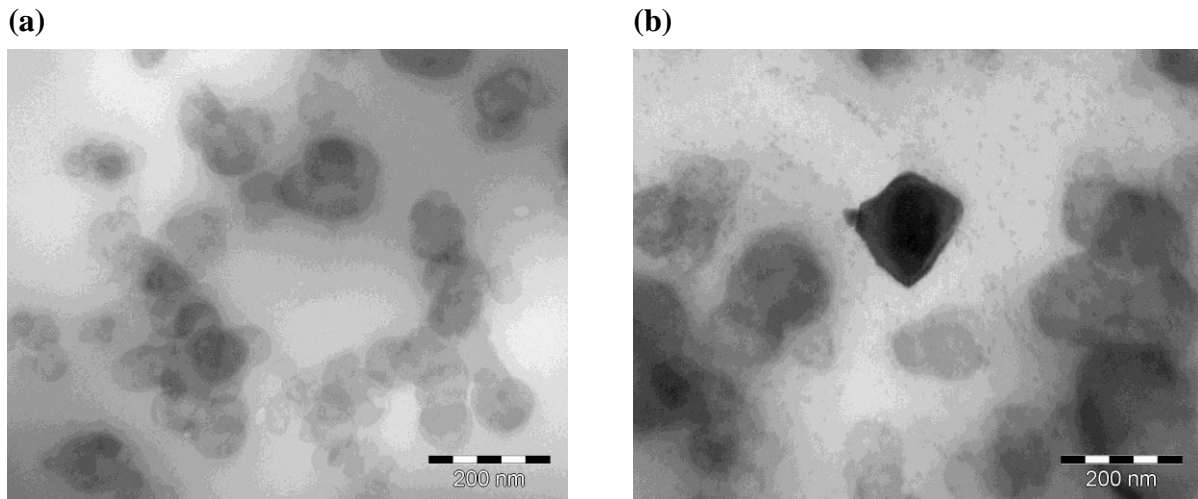


Figure 6 : Clichés de MET (zoom) obtenus pour deux échantillons réticulés chargés : **(a)** ENR25/DA/DMI (mélange A) et **(b)** ENR25/S (mélange H).

➤ *Influence sur les propriétés mécaniques*

Les échantillons ont été réticulés à 180 °C dans le cas des diacides et 160 °C dans le cas du soufre pendant le temps adéquat (T95) puis soumis à des essais de traction. Les résultats sont résumés sur la Figure 7. Pour les échantillons réticulés par le PEG600, l'addition de NC a un effet de renforcement très prononcé : la contrainte à la rupture passe de 5 MPa (cf. Chap.5) à plus de 20 MPa. Les propriétés mécaniques de ces mélanges sont alors pratiquement équivalentes à celles des mélanges vulcanisés au soufre. Les valeurs de contrainte et d'élongation à la rupture dépendent très peu de la quantité de DMI introduite, comme dans le cas des échantillons non chargés. Pour les échantillons réticulés par l'acide dodécanedioïque, les propriétés à la rupture dépendent fortement du taux de DMI. Les meilleures caractéristiques sont obtenues avec 400% de DMI : dans ce cas, le matériau présente des propriétés équivalentes à celles du mélange réticulé par le PEG600.

D'autres propriétés (le rebond, le déchirement, la dureté) ont été mesurées sur ces mélanges réticulés renforcés. Les techniques expérimentales sont décrites dans l'annexe 1 et les résultats sont résumés dans le Tableau 3. Les mélanges réticulés par les diacides présentent de bonnes propriétés de résilience : les valeurs de rebond sont meilleures que pour l'échantillon ENR25+S. L'échantillon NR+S est le mélange le moins amorti, le caoutchouc naturel présentant une T_g plus basse que l'ENR25. Les mélanges réticulés par le PEG diacide

sont moins durs que ceux réticulés par DA, probablement à cause du caractère liquide du PEG. En déchirement, les échantillons réticulés par les acides dicarboxyliques présentent de plus faibles valeurs que les échantillons vulcanisés au soufre. Si l'on compare les deux mélanges réticulés par le soufre, NR présente une nouvelle fois les meilleures caractéristiques. Ces différences pourraient s'expliquer par des cinétiques de cristallisation sous contrainte différentes ou une différence entre les températures de transition vitreuse.

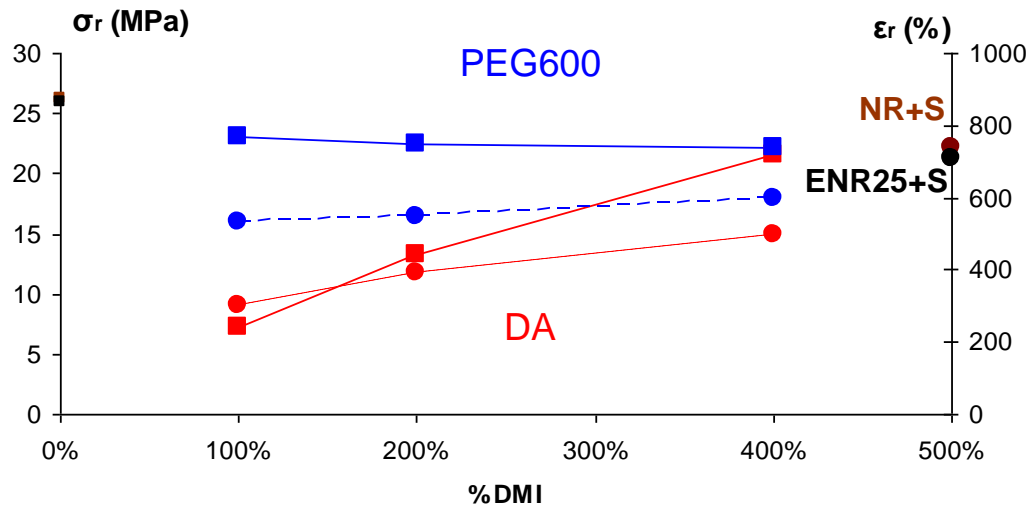


Figure 7 : Contrainte σ_r (■) et élongation ϵ_r (●) à la rupture des échantillons chargés (20 phr de NC).

	DMI	Rebond	Dureté (shore A ; 3 sec)	Déchirement (N/mm)
ENR25+DA	100%	62	51	8.6
	200%	58	50	8.1
	400%	64	52	8.0
ENR25+PEG600	100%	61	43	7.3
	200%	60	42	7.6
	400%	57	41	7.0
NR+S		73	40	19.4
ENR25+S		47	43	11.3

Tableau 3 : Mesures de rebond, dureté et déchirement pour les échantillons chargés réticulés.

1.3. Optimisation de la formulation

Nous avons cherché à optimiser les propriétés de nos matériaux en changeant le type et la quantité de NC, ainsi que la quantité d'huile. Le mélange de base pour tous ces tests est un mélange d'ENR25 réticulé avec le PEG diacide 600, en présence de DMI (400% molaire par rapport au diacide). Deux types de noir ont été mélangés : le noir N772, peu renforçant, utilisé dans les formulations précédentes et le noir N330, renforçant. Les compositions en noir et en huile pour les différentes formulations testées sont détaillées dans le Tableau 4.

(phr)	A	B	C	D	E
Noir HAF N330 (renforçant)		48	48		34
Noir SRF N772 (peu renforçant)	20	20	20	20	10
Plaxolène 25 (huile)	2	2	6	6	2

Tableau 4 : Formulations en NC et en huile pour les différents mélanges ENR25+PEG600+DMI(400%).

La cinétique de réticulation de ces différents mélanges a été testée dans un MDR à 180 °C. La modification de la formulation en charges ou en huile n'a pas d'effet sur la vitesse de réaction : le T95 des 5 compositions est similaire (compris entre 24'50'' et 27'20''). Les principales propriétés mécaniques des mélanges sont présentées sur la Figure 8. Les mélanges les plus renforcés (mélanges B et C) gagnent en déchirement mais perdent en allongement et en contrainte à la rupture. L'échantillon D, qui est peu renforcé et contient beaucoup d'huile, est plastifié par rapport au mélange de référence : l'allongement à la rupture augmente au détriment de la contrainte et du déchirement. Enfin, le mélange E présente un bon compromis : le coupage des deux noirs de carbone permet de gagner en déchirement tout en conservant un bon niveau de propriétés à la rupture. C'est cette formulation qui sera retenue pour les essais de vieillissement (cf. Chap 6.3.3.1).

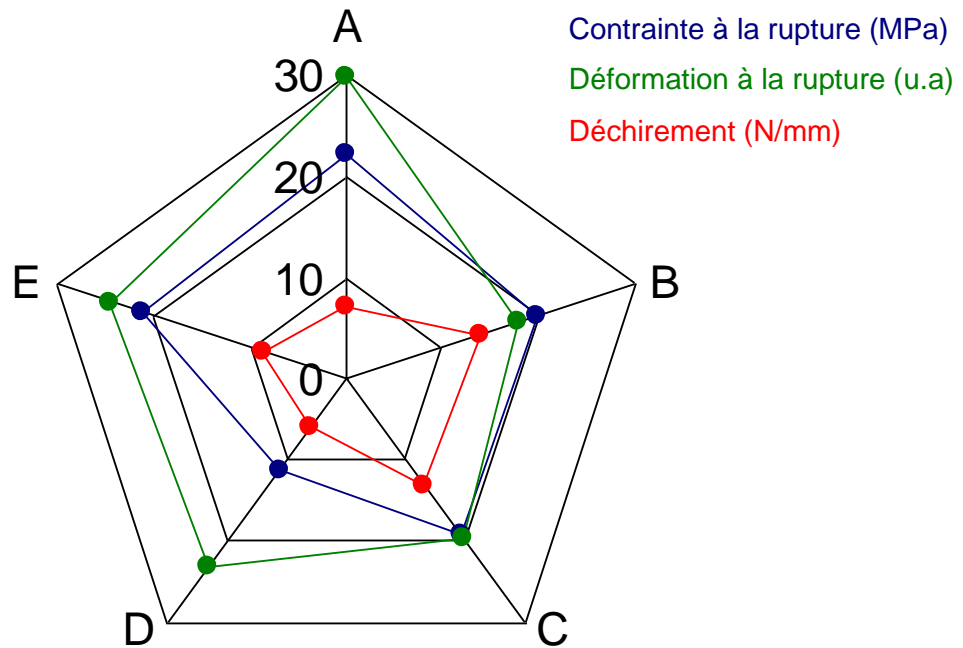


Figure 8 : Diagramme d'optimisation des principales propriétés mécaniques des mélanges réticulés renforcés (A-E): contrainte à la rupture (en bleu), élongation à la rupture (en vert) et déchirement (en rouge).

2. La tenue en fatigue

2.1. Présentation des essais de fatigue

Les mesures de fatigue sont des essais de traction ou de traction-compression à déformation ou contrainte imposée. Lors de l'expérience, on mesure le nombre de cycles avant la rupture de l'échantillon et éventuellement l'évolution de l'effort. Ce type d'expériences peut être mené sur des éprouvettes haltères ou sur des éprouvettes dites « diabolos ». Ces dernières étant des éprouvettes massives, elles sont plus représentatives de l'ensemble du matériau. Dans certains cas, on peut même tester une pièce entière. Différents niveaux de déformation peuvent être imposés et une caméra peut être mise en place pour filmer la propagation des fissures dans le matériau.

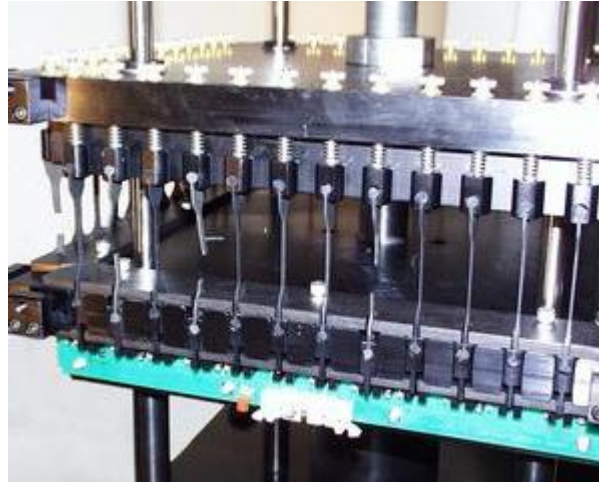


Figure 9 : Banc de fatigue pour des éprouvettes haltères.

Dans notre cas, l'expérience a été réalisée sur des éprouvettes haltères (cf. Figure 9). Six éprouvettes d'une même formulation ont été mises en parallèle et soumises à une déformation de 100%, à la fréquence de 1.8 Hz. L'inconvénient du montage utilisé est que l'on ne mesure pas les efforts au cours de l'expérience : en cas de fluage de l'éprouvette, celle-ci n'est plus sollicitée et la mesure est faussée. A intervalles réguliers, on mesure donc la longueur des éprouvettes, pour quantifier le fluage. Au-delà de 10% de fluage, on considère que l'expérience n'est plus significative.

Les tests de fatigue permettent d'évaluer le nombre de cycles que peut supporter une éprouvette avant la rupture. Ils sont présentés sous forme de diagrammes de Weibull (cf. annexe 2).

2.2. Résultats et comparaison avec des systèmes classiques de réticulation

Les tests de fatigue ont été conduits sur les formulations données dans le Tableau 1. La comparaison de ces différents mélanges permet d'étudier l'influence de la nature du diacide et de la quantité de DMI introduite, et de comparer avec des systèmes classiques de vulcanisation au soufre. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 5. Les mélanges réticulés par les diacides présentent des propriétés en fatigue équivalentes aux matériaux vulcanisés par le soufre ($\approx 100\ 000$ cycles à la rupture). La nature de l'agent réticulant a peu d'effet sur les propriétés en fatigue. La seule différence réside dans l'influence de la quantité

de DMI : alors que le résultat est peu dépendant de la proportion d'accélérateur dans le cas de DA, la résistance à la fatigue semble augmenter avec la quantité de DMI dans le cas du PEG600.

	DMI	Fatigue (nombre de cycles)
ENR25+DA	100%	100 000
	200%	89 500
	400%	101 500
ENR25+PEG600	100%	104 000
	200%	131 000
	400%	151 000
NR+S		91 000
ENR25+S		103 500

Tableau 5 : Résultats des essais de fatigue réalisés sur différents mélanges réticulés. Déformation imposée = 100% ; fréquence = 1.8 Hz.

La réticulation du caoutchouc naturel époxydé par les acides dicarboxyliques permet d'obtenir de bonnes propriétés en fatigue, équivalentes à celles de mélanges vulcanisés. Dans la suite de notre travail, nous allons donc étudier le comportement en vieillissement de ce type de réseau.

3. La résistance au vieillissement

Le but de l'étude présentée ici est de mesurer la résistance au vieillissement de l'ENR réticulé par les diacides et de comparer les résultats aux systèmes de réticulation classiques (soufre et peroxyde). Pour mesurer l'influence de la dégradation des ponts de réticulation, il convient de protéger la chaîne élastomère par l'ajout d'agents protecteurs. Sans antioxydants, tous les résultats seraient nivelés par l'oxydation de la matrice. Après un rappel sur le mode d'action des différentes espèces protectrices, nous verrons comment sélectionner les

antioxydants les plus adaptés à notre système de réticulation, notamment grâce à des expériences de DSC sous atmosphère d'oxygène. Des essais de vieillissement seront alors réalisés sur la formulation optimisée et permettront de situer la réticulation par les acides dicarboxyliques par rapport à la vulcanisation et à la réticulation par le peroxyde. Les performances de ce système seront également comparées à celles du dernier produit commercial de la gamme « caoutchouc naturel » d'Hutchinson : le SHTC (ou Super Haute Tenue Chaleur).

3.1. Les agents protecteurs

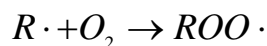
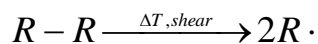
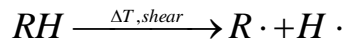
Les élastomères peuvent être dégradés sous l'action de l'oxygène, de l'ozone, de la lumière, de la température... L'ajout de certaines espèces chimiques permet de protéger la gomme contre la thermo-oxydation et l'attaque de l'ozone pour que le matériau conserve de bonnes propriétés dans les conditions de son utilisation. La dégradation par l'oxygène et par l'ozone implique différents mécanismes chimiques qui vont avoir des conséquences diverses sur les propriétés des polymères. L'attaque par l'ozone est essentiellement un phénomène de surface, qui va provoquer une décoloration et l'apparition de fissures dans le matériau. La dégradation par l'oxygène peut générer deux phénomènes qui vont avoir des effets antagonistes. Des scissions de chaînes se produisent lors de l'oxydation des diènes, qui vont causer une baisse du module de l'échantillon. Parallèlement, des mécanismes de réticulation peuvent avoir lieu, qui vont contribuer à un durcissement du matériau. Suivant les conditions et le type d'élastomère concerné, l'un ou l'autre de ces effets va être prédominant. Un agent protecteur peut être efficace pour un type d'élastomère et complètement inefficace, voire nuisible, dans le cas d'un autre matériau. Il convient donc, pour le formateur, de prendre en compte la spécificité du polymère utilisé, le mode d'action des différentes espèces protectrices, et leurs éventuelles interactions avec le système de vulcanisation.

➤ *Les antioxydants*

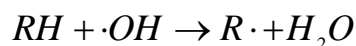
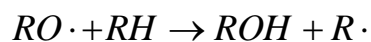
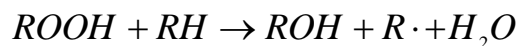
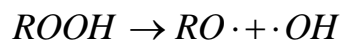
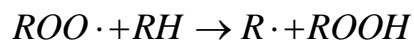
L'oxydation des polymères est généralement décrite par le schéma réactionnel proposé par Bolland (cf. Figure 10) [7]. Le processus d'oxydation est initié par l'apparition de radicaux libres $R\bullet$. Ces derniers se forment par clivage de liaisons C-C ou C-H, sous l'action de la température ou de forces de cisaillement. Ils réagissent rapidement avec l'oxygène pour

former des peroxydes $ROO\bullet$, qui sont directement responsables de la dégradation. Ces molécules peuvent capter un hydrogène d'une autre chaîne de polymère pour former un hydroperoxyde $ROOH$. Cette espèce peut alors se scinder en deux nouveaux radicaux $RO\bullet$ et $\bullet OH$, qui vont propager la réaction dans le matériau. La formation de radicaux libres dans le polymère peut à la fois entraîner des scissions de chaînes et des réactions de réticulation.

Initiation



Propagation



Terminaison

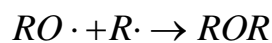
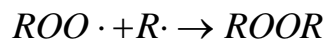


Figure 10 : Mécanisme d'oxydation des polymères proposé par Bolland (RH = élastomère hydrocarboné). D'après [9].

Pour interrompre le processus d'oxydation, on ajoute des espèces antioxydantes à la formulation. Il existe divers types d'antioxydants, qui sont capables d'intervenir à différentes étapes du mécanisme de dégradation [8,9].

- Les antioxydants primaires sont des piègeurs de radicaux : ils vont réagir rapidement avec $R\bullet$ ou $ROO\bullet$ pour stopper le processus d'oxydation. Il existe des espèces donneuses d'électrons, comme les phénols substitués, qui réagissant avec $ROO\bullet$, forment un radical stable. Les accepteurs d'électrons vont réagir avec $R\bullet$. Certains agents peuvent être à la fois donneur et accepteur d'électrons : c'est le cas des hydroquinones ou des amines encombrées qui vont réagir avec $ROO\bullet$ pour former respectivement une benzoquinone ou un radical

nitroxyde. Ces deux espèces formées peuvent alors jouer le rôle d'accepteurs d'électrons et piéger $R\bullet$.

– Les antioxydants secondaires ou préventifs vont réagir avec les hydroperoxydes (ROOH) pour former un alcool et une molécule d'agent oxydée. Les molécules les plus couramment utilisées sont les phosphites et les composés à base de soufre.

– Certaines espèces chimiques qui absorbent la lumière peuvent également être ajoutées pour limiter la photo-oxydation provoquée par la lumière UV. L'énergie absorbée doit être dissipée selon un procédé qui ne produit pas de radicaux libres ou de sites actifs. Les charges qui augmentent l'opacité du matériau, comme le noir de carbone, permettent de protéger la gomme contre les phénomènes d'oxydation catalysés par le rayonnement UV.

➤ *Les antiozonants*

L'ozone O_3 est un allotrope du dioxygène, réactif vis-à-vis des composés éthyléniques (ozonation). Il est reconnu que ce composé, même à très faible concentration (quelques ppm), peut causer des dégâts sévères, notamment des fissures, sur les pièces d'élastomères.

Le craquelage par l'ozone est une réaction électrophile : l'ozone attaque préférentiellement les zones riches en électrons, comme les doubles liaisons éthyléniques. Le mécanisme de réaction de l'ozone avec la double liaison d'un diène est présenté sur la Figure 11 [9]. La première étape consiste en une cyclo-addition de l'ozone sur la double liaison, qui conduit à la formation d'un ozonide primaire. Cette espèce va alors donner naissance à un aldéhyde ou une cétone et à un zwitterion. Dans le cas du caoutchouc naturel, le zwitterion se formera préférentiellement du côté du groupement méthyle, qui le stabilise par son caractère électro-donneur. Les aldéhydes et les fragments zwitterions peuvent ensuite se recombiner pour former des ozonides ou des peroxydes polymériques. Ces espèces instables provoqueront alors des scissions de chaînes.

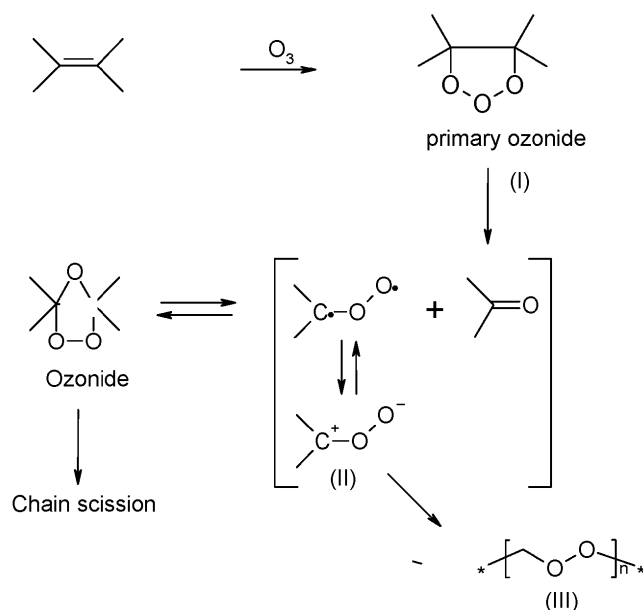


Figure 11 : Attaque de l’ozone sur les doubles liaisons. D’après [9].

Pour protéger les élastomères insaturés contre l’attaque de l’ozone, plusieurs stratégies peuvent être adoptées suivant que l’on travaille en conditions statiques ou dynamiques [10].

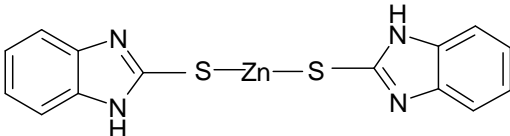
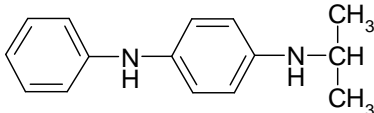
Pour une protection en conditions statiques, la méthode la plus courante consiste à ajouter de la cire, constituée d’un mélange de paraffines. Cette cire étant non miscible avec le polymère, elle va migrer vers la surface et ainsi former une barrière physique contre l’attaque de l’ozone. La protection est d’autant plus efficace que le film formé en surface est épais. L’épaisseur du film va dépendre à la fois de la solubilité et de la vitesse de diffusion de la cire, deux paramètres qui sont fonction de la température. Suivant la température d’utilisation, deux types de cires peuvent être employés. La cire paraffinique est principalement constituée de chaînes alcanes linéaires de faible masse (350-420 g/mol). Elle est hautement cristallisable et forme de larges cristaux dont la température de fusion est comprise entre 38 et 74 °C. Ce type de cire offre la meilleure protection à basse température (< 40 °C). Diminuer la température va diminuer la solubilité des alcanes dans la matrice, qui vont alors former une barrière physique de protection contre l’ozone. Cependant ces molécules sont suffisamment petites pour pouvoir diffuser dans l’élastomère, même à basse température. A haute température, leur solubilité va devenir trop importante pour assurer la formation d’un film suffisamment épais à la surface. Dans ce cas, on utilise des cires microcristallines. Elles sont constituées de résidus du pétrole à haut poids moléculaire (490-800 g/mol). A cause de leurs structures branchées, elles forment de petits cristaux irréguliers qui fondent dans la gamme de température 57-100 °C. Ce type de cire est inefficace à basse température, à cause d’une trop

faible mobilité de ces longues chaînes. En général, un mélange des deux types de cires est ajouté en formulation, dans le but d'obtenir des matériaux performants sur une large gamme de température.

En conditions dynamiques, c'est-à-dire lorsque l'échantillon est soumis à une déformation cyclique, la barrière physique de protection contre l'ozone, formée par la couche de paraffine, cesse d'être efficace. En effet, la surface est renouvelée en permanence et des doubles liaisons sont toujours accessibles à l'attaque de l'ozone. L'ajout d'espèces antiozonantes va alors permettre de protéger la matrice élastomère. Les agents de protection contre l'ozone les plus largement utilisés dans l'industrie sont les alkyl-aryl-*p*-phénylènediamines, parfois utilisées conjointement avec des oligomères de triméthylquinoline. Ces molécules migrent vers la surface et, grâce à leur forte réactivité avec l'ozone, le piègent avant qu'il puisse réagir avec les doubles liaisons de l'élastomère. Un film flexible, formé des produits de la réaction des antiozonants avec l'ozone, va également se déposer à la surface de l'élastomère et offrir une protection supplémentaire. La réactivité des paraphénylène-diamines est fonction de la densité électronique de l'atome d'azote qui dépend de la nature des substituants.

➤ *Agents de protection testés*

Nous avons testé des agents de protection couramment utilisés dans des matériaux à base de caoutchouc naturel. Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 6.

	Nom	Formule	Propriétés physiques
A	Zinc-2-mercaptobenzimidazole		m. p.: > 300 °C
B	N-Isopropyl-N'-Phenyl- <i>p</i> -phenylene Diamine (IPPD)		m.p.: ≈ 75-80 °C b.p.: 220 °C à 1.33 kPa

C	2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinoline, polymerized (Flectol TMQ)		m.p. > 83 °C
D	Octylated Diphenylamine (Rhenofit OCD)		m.p.: ≈ 85 °C
E	2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-tert-butyl-phenol) (Vulkanox BKF)		m.p.: ≈ 124 °C
F	Zinc-2-mercaptotoluimidazole (ZMTI)		m. p. > 300 °C

Tableau 6 : Agents de protection testés.

3.2. La sélection des antioxydants

3.2.1. Influence des antioxydants sur les propriétés cinétiques et mécaniques

Dans un premier temps, nous avons évalué l'influence des antioxydants sur les propriétés cinétiques et mécaniques des mélanges. Les différents antioxydants ont été introduits à hauteur de 2 phr dans des échantillons chargés d'ENR25, réticulés avec le PEG diacide en présence de DMI (400% molaire par rapport au diacide). Un mélange sans antioxydant (mélange A) a également été formulé afin de servir de référence. Les formulations étudiées sont données dans le Tableau 7.

	A	B	C	D	E	F
ENR25	100	100	100	100	100	100
Noir SRF N772	20	20	20	20	20	20
Plaxolène 25	2	2	2	2	2	2
IPPD		2				
Flectol TMQ			2			
OCD				2		
Vulkanox BKF					2	
ZMTI						2
Kaolin	10.72	10.72	10.72	10.72	10.72	10.72
DMI	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36	5.36
PEG600	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3

Tableau 7 : Formulation des mélanges contenant les différents antioxydants.

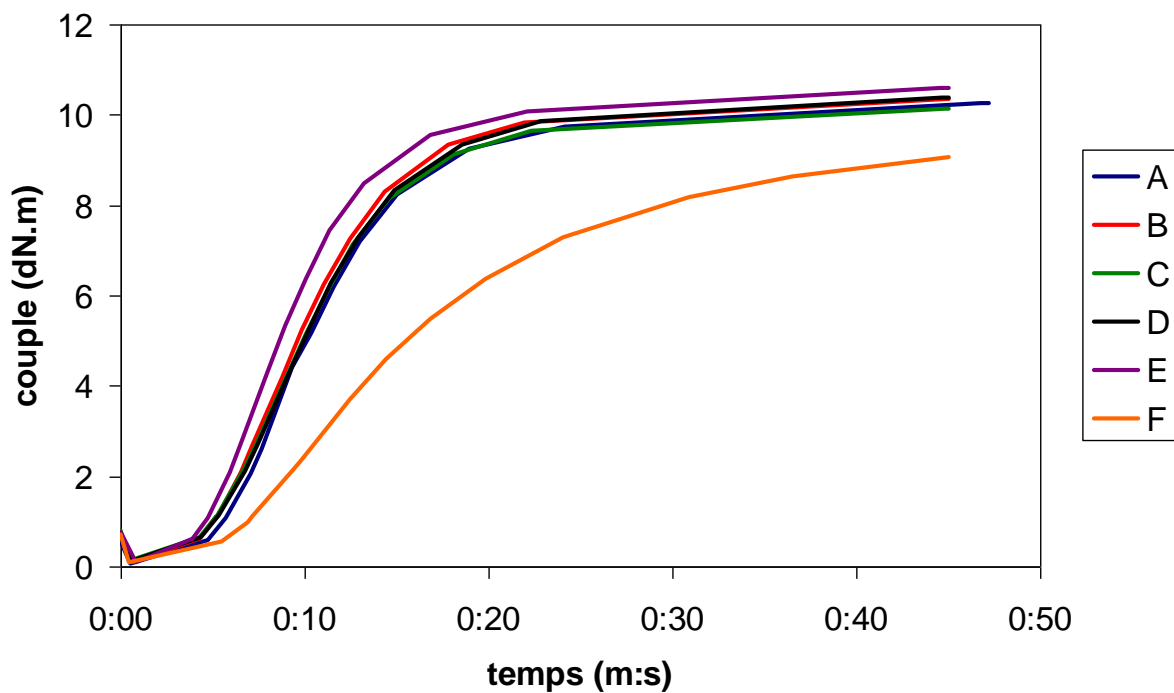


Figure 12 : Influence des différents antioxydants sur la cinétique de réticulation à 180 °C (mesures en MDR).

La cinétique de ces différents mélanges a été suivie par rhéologie en MDR à 180 °C (cf. Figure 12). On peut noter que l'antioxydant introduit dans le mélange F (ZMTI) ralentit la réaction de réticulation. En effet, cet antioxydant contenant du zinc, le diacide va se complexer de manière très stable avec le métal, comme observé précédemment en présence de $Zn(acac)_2$. Une proportion de l'agent réticulant n'est donc plus disponible pour la réaction de réticulation : la cinétique est ralentie et le couple final diminue. Les autres antioxydants n'ont pas d'influence néfaste sur la vitesse de réticulation. Celle-ci est même légèrement plus rapide en présence de Vulkanox (mélange E).

Les différents mélanges ont ensuite été réticulés sous presse à 180 °C. Le temps de cuisson choisi est celui au bout duquel le couple a atteint 95% de sa valeur finale (T95). Il varie ici entre 22 et 36 min. Les propriétés mécaniques ont ensuite été testées en traction. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 8.

	A	B	C	D	E	F
σ_r (MPa)	13.6	15.9	19.0	17.3	16.7	17.5
ε_r (%)	500	530	560	530	550	630
Module 50% (MPa)	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6
Module 100% (MPa)	1.0	1.1	1.0	1.1	1.1	0.9
Module 200% (MPa)	1.9	2.2	1.9	2.1	2.1	1.6
Module 300% (MPa)	3.9	4.2	3.8	4.2	3.9	2.9

Tableau 8 : Influence des différents antioxydants sur les propriétés mécaniques des mélanges réticulés à 180 °C.

La contrainte à la rupture est légèrement améliorée en présence d'antioxydants, ce qui peut s'expliquer par une meilleure protection des chaînes de polymère lors de la réticulation à chaud. Les mélanges contenant les différents agents protecteurs présentent des propriétés mécaniques similaires. Seul le mélange F présente des modules intermédiaires plus faibles et une déformation à la rupture plus grande. Ceci s'explique par une densité de réticulation plus faible (couple final moins important en rhéologie).

3.2.2. Mesures du temps d'induction à l'oxydation

➤ Principe de la DSC sous O_2

Les études de vieillissement sont des expériences longues et coûteuses en énergie. Nous avons donc cherché à effectuer une première sélection parmi les antioxydants à notre disposition, *via* une analyse thermique par DSC. La technique employée ici consiste à soumettre un échantillon de polymère à un traitement isotherme sous une atmosphère oxydante, jusqu'à mesurer un exotherme d'oxydation. A partir de ce point, on peut calculer le temps d'induction à l'oxydation (OIT) et donc évaluer la résistance d'un polymère à l'oxydation ou l'efficacité des antioxydants ajoutés [11]. Cette expérience, nouvelle au laboratoire, a nécessité d'adapter l'appareil de DSC avec une circulation de dioxygène. En pratique, un échantillon réticulé est placé en creuset ouvert dans la DSC. Il est soumis à une rampe de température rapide (20 °C/min) sous flux de gaz inerte (azote) jusqu'à atteindre la température désirée. Une fois que la température est stabilisée, on bascule sous flux d'oxygène et l'expérience démarre (cf. Figure 13). La température d'oxydation choisie a une grande importance. Une température trop basse allonge considérablement les temps d'expériences. Cependant, une température trop élevée peut modifier le système (évaporation des antioxydants par exemple). Il faut également garder à l'esprit que l'extrapolation, à partir d'une expérience à température élevée, du comportement à la température d'utilisation peut mener à des conclusions impropres, à cause d'un changement d'état de l'un des composés par exemple. Ceci est évidemment valable pour toute expérience de vieillissement accéléré. Si toutes ces remarques sont prises en compte pour l'interprétation des résultats, la mesure du temps d'induction d'oxydation par DSC peut se révéler être un outil précieux pour la comparaison de systèmes d'antioxydants.

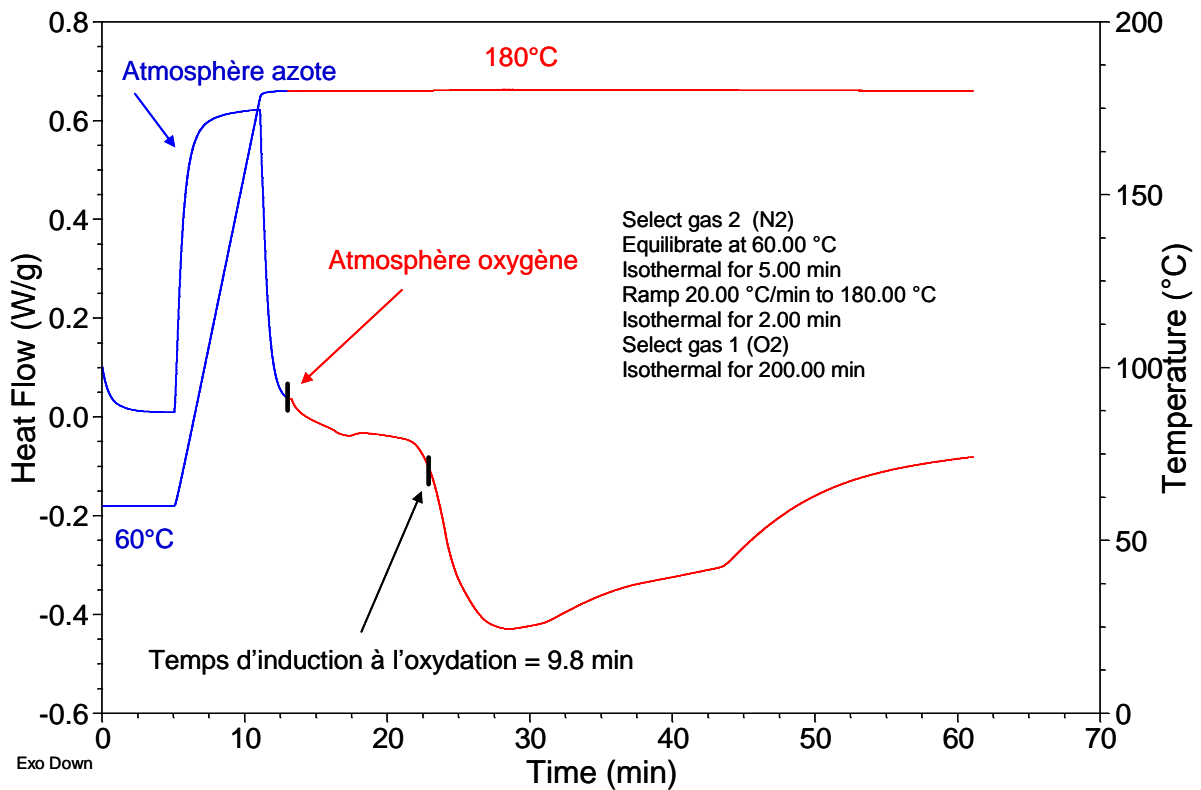


Figure 13 : Principe de la mesure du temps d'induction à l'oxydation par DSC sur un échantillon de NR.

➤ *Influence du taux d'époxydation sur la résistance à l'oxydation*

Le but de cette étude préliminaire est d'analyser l'influence du taux d'époxydation des ENRs sur la résistance à l'oxydation. Il est connu que l'ENR réticulé au soufre présente de mauvaises propriétés en vieillissement, à cause de réactions d'ouverture de cycles catalysés par des produits acides issus de la vulcanisation [12]. Cependant, peu d'études ont été réalisées sur les ENRs non réticulés. Des essais de thermogravimétrie ont montré que la dégradation thermique (sous azote) des ENRs est une réaction en une seule étape [13]. La température de dégradation thermique, ainsi que l'énergie d'activation du processus, augmentent avec le taux d'époxydation de la gomme [14]. Les ENRs les plus époxydés sont donc les plus stables thermiquement. La dégradation thermo-oxydative (en présence d'oxygène) est un processus beaucoup plus complexe, qui fait intervenir plusieurs réactions. Dans le caoutchouc naturel, les sites réactifs pour l'oxydation sont les doubles liaisons. La réaction avec l'oxygène de l'air donne naissance à des hydroperoxydes, des carbonyles et des hydroxydes. L'oxydation des ENRs produit le même type de composés, mais elle implique à

la fois les doubles liaisons et les sites époxy [15]. Le taux d'oxydation augmente avec la température et le processus est supposé être auto-catalytique.

Les temps d'induction à l'oxydation de NR, ENR10, ENR25 et ENR50 ont été mesurés sous une atmosphère d'O₂ à 180 °C. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 14 et les résultats sont résumés dans le Tableau 9. Le caoutchouc naturel est très sensible à l'oxydation et les processus mis en jeu sont complexes et semblent comporter plusieurs étapes. Le mécanisme d'oxydation d'ENR10 est très semblable à NR. En revanche, les résultats obtenus avec ENR25 et ENR50 montrent que la sensibilité à l'oxydation diminue avec le taux d'époxydation : le temps d'induction est allongé (surtout pour ENR50) et l'exotherme d'oxydation a une amplitude plus faible.

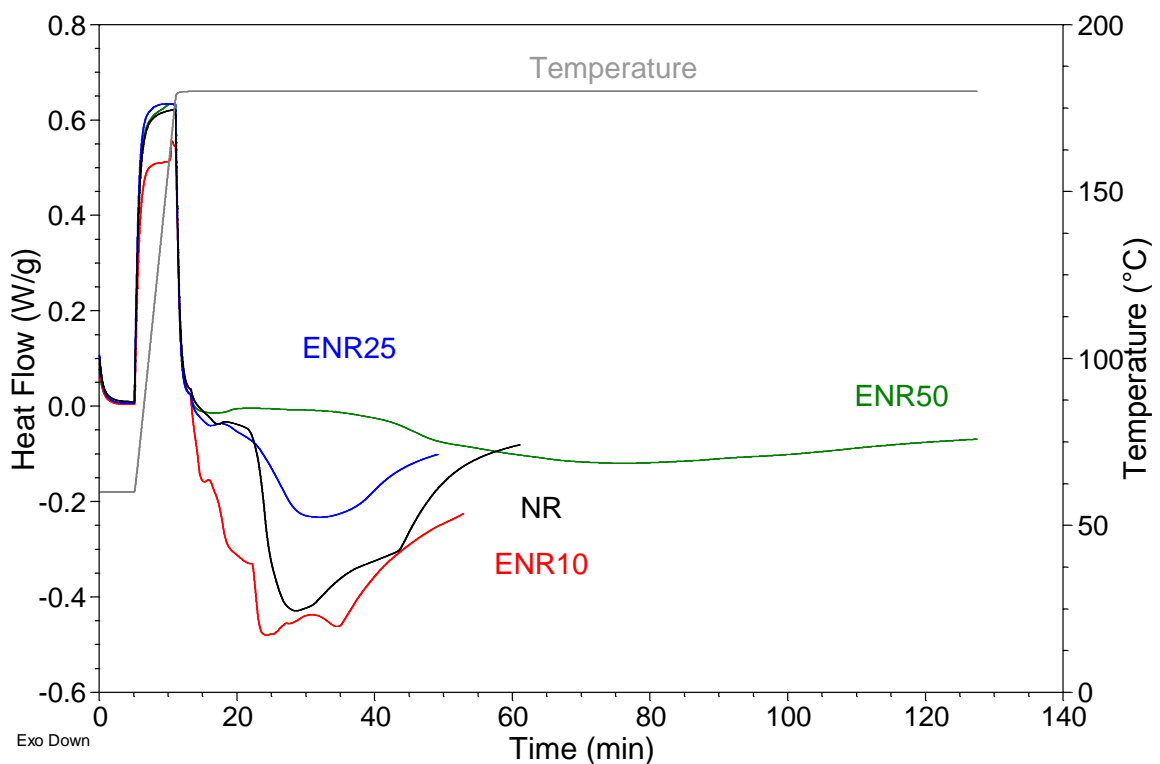


Figure 14 : Influence du taux d'époxydation sur le temps d'induction à l'oxydation à 180 °C.

	OIT (min)
NR	9.8
ENR10	1.3
ENR25	15.5
ENR50	27.2

Tableau 9 : Temps d'induction à l'oxydation pour les différentes gommés, mesurées sous O₂ à 180 °C.

➤ *Mesure de l'efficacité des différents antioxydants*

Nous avons utilisé la technique de DSC sous O₂ pour évaluer l'efficacité respective des divers antioxydants. Un test de référence a tout d'abord été effectué sur ENR25. Nous avons comparé la résistance à l'oxydation à 180 °C de la gomme seule et de la gomme contenant 3 phr d'un antioxydant classique : le 2-mercaptobenzimidazole de zinc (cf. Tableau 6, molécule **A**). La Figure 15 montre que le temps d'induction à l'oxydation est allongé en présence d'antioxydant et que le pic d'oxydation a une forme mieux définie.

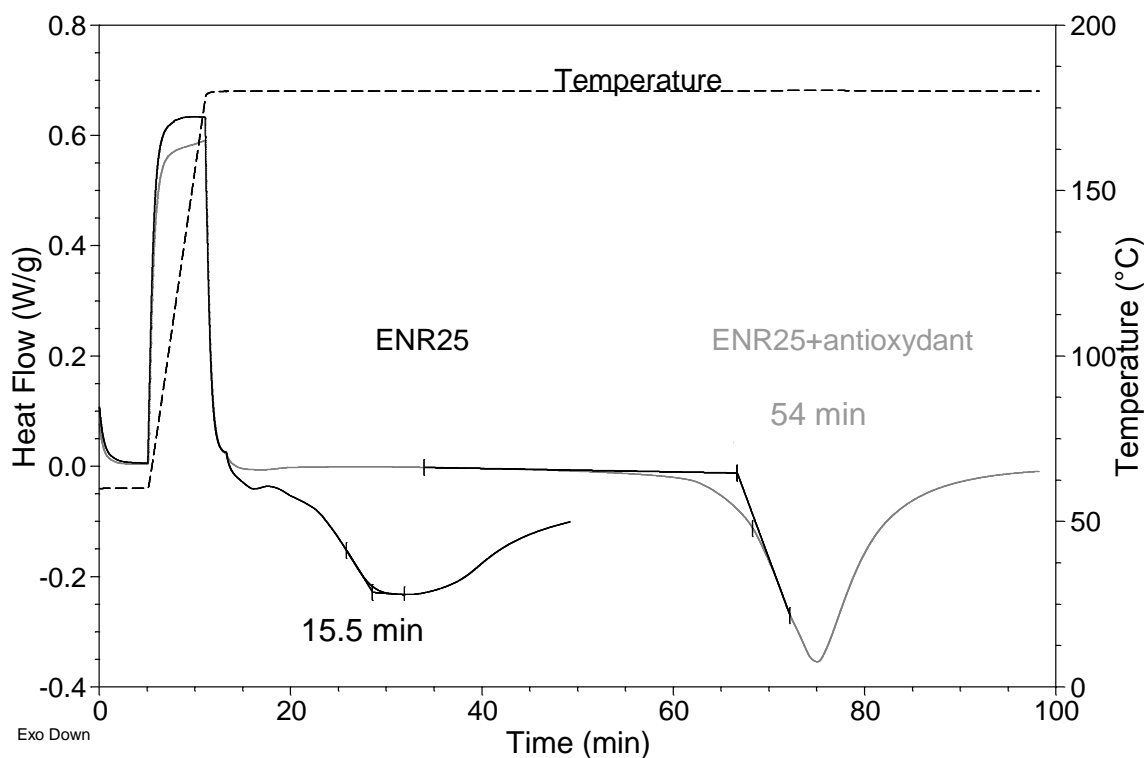


Figure 15 : Influence de l'ajout d'antioxydant (Zn-2-mercaptobenzimidazole, 3 phr) sur le temps d'induction à l'oxydation d'ENR25, à 180 °C.

La Figure 16 présente les courbes d'oxydation sous O₂ des mélanges réticulés en présence des différents antioxydants, ainsi que les courbes pour le mélange sans antioxydant et pour ENR25 seul (non réticulé). Les expériences ont été réalisées à 160 °C afin que les temps d'oxydation soient suffisamment longs pour pouvoir être correctement mesurés et pour éviter l'évaporation de certains agents de protection. A cette température, l'oxydation d'ENR25 est retardée par rapport à l'expérience précédente menée à 180 °C. Le mélange A (non protégé) présente une résistance à l'oxydation diminuée par rapport à la gomme seule. Le processus de dégradation a déjà commencé lors de la réticulation à 180 °C. Le mélange F montre également une oxydation rapide. Rappelons que l'antioxydant contenu dans cette formulation interagit avec les diacides en formant un complexe de zinc. Cette complexation perturbe la réaction de réticulation, mais doit également diminuer le pouvoir antioxydant du zinc-2-mercaptotoluimidazole. Parmi les autres agents protecteurs, les plus efficaces semblent être l'IPPD (mélange B) et le Vulkanox (mélange E). Sur l'échelle de temps de l'expérience (150 minutes), aucun exotherme n'est observé pour ces deux espèces. L'essai a été répété sur une durée plus longue (650 minutes, soit plus de 10 heures). La Figure 17 montre que le temps d'induction à l'oxydation pour le Vulkanox est de l'ordre de 250 minutes, et que celui de l'IPPD est supérieur à 500 minutes. Ce sont donc ces deux agents protecteurs qui seront retenus pour des études de vieillissement. L'IPPD étant un antiozonant et le Vulkanox un antioxydant, les deux molécules ont une action complémentaire et seront donc ajoutées conjointement aux mélanges.

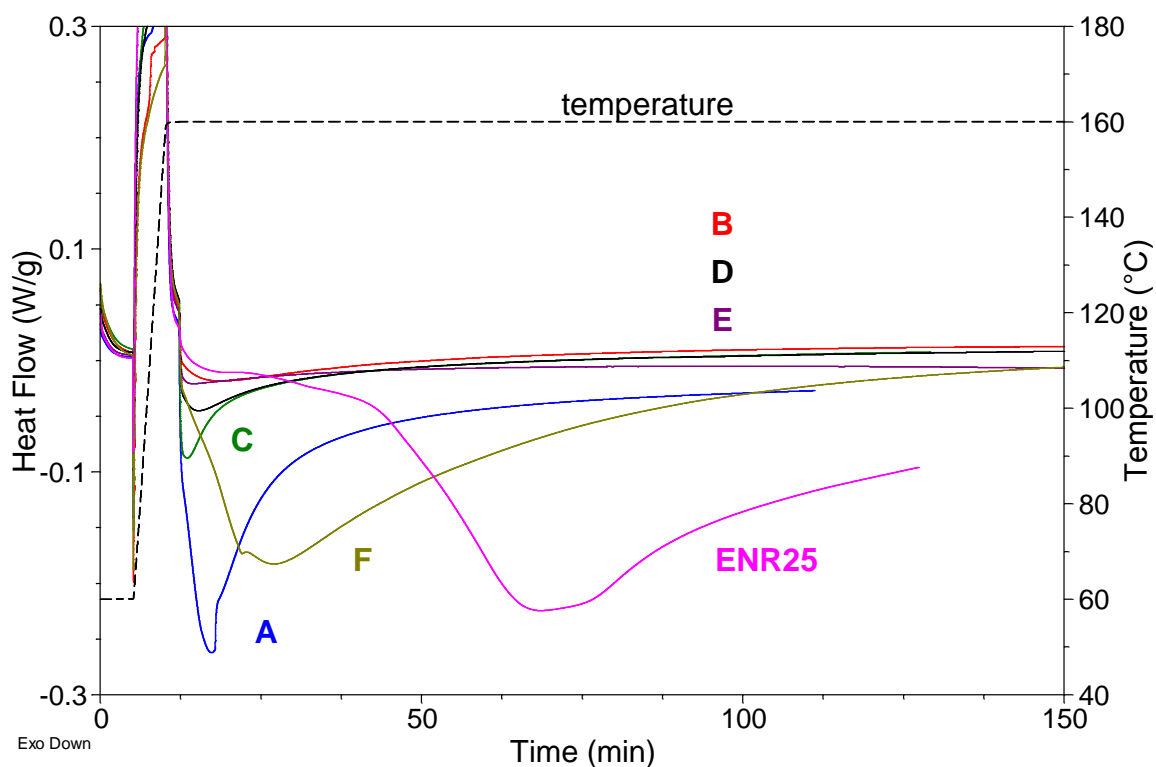


Figure 16 : Comparaison du temps d'induction à l'oxydation à 160 °C des mélanges réticulés à 180 °C, en présence des antioxydants du Tableau 6. Mélange A : mélange réticulé non protégé.

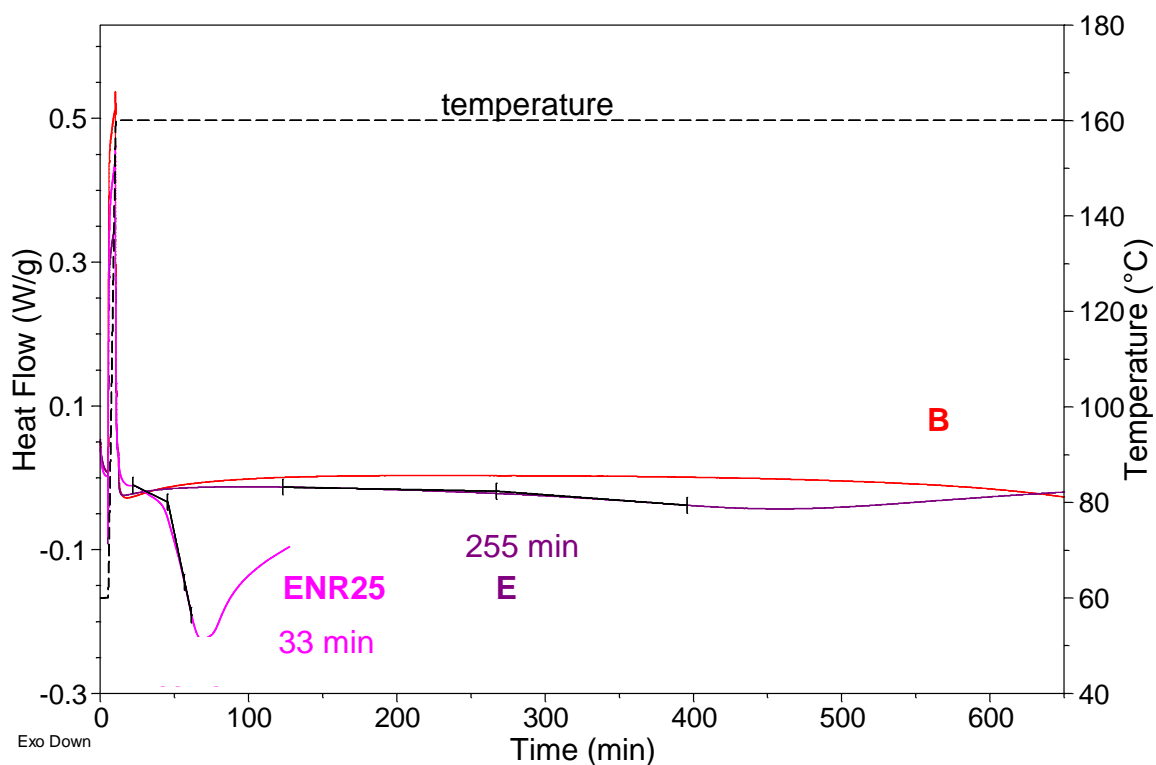


Figure 17 : Comparaison du temps d'induction à l'oxydation à 160 °C des mélanges B (IPPD) et E (Vulkanox) réticulés à 180 °C, et de l'ENR25.

3.3. Essais de vieillissement

Les essais de vieillissement consistent à faire vieillir à l'air des échantillons en étuve, pendant différents temps et à différentes températures, puis à mesurer la dégradation de leurs propriétés mécaniques. Dans notre cas, les éprouvettes ont été vieilles à 100 et 115 °C, pendant 24, 72 et 168 heures.

Les études préliminaires de DSC sous oxygène nous ont permis de sélectionner deux agents protecteurs : l'IPPD, connue pour protéger les élastomères contre l'attaque de l'ozone, et le Vulkanox, qui est un antioxydant. Dans un premier temps, des essais de vieillissement ont été effectués sur des systèmes contenant ces deux molécules. L'étude a été menée en parallèle sur des systèmes réticulés par le soufre, le peroxyde et les diacides.

Par la suite, ce système de protection a été comparé avec celui spécialement mis au point par Hutchinson pour son caoutchouc naturel résistant à haute température : le SHTC.

3.3.1. Comparaison avec des systèmes de réticulation classiques

Des essais de vieillissement ont été menés sur cinq mélanges (cf. Tableau 10) : un mélange d'ENR25 réticulé par le PEG diacide (mélange A), deux mélanges réticulés au soufre (ENR25 : mélange B ; NR : mélange D), et deux mélanges réticulés au peroxyde (ENR25 : mélange C ; NR : mélange E). Tous ces mélanges sont chargés avec le coupage de noirs qui a été optimisé précédemment (cf. Chap.6.1.3) et contiennent le système de protection IPPD+Vulkanox (1 phr de chaque antioxydant). Le mélange A a été réticulé à 180 °C, alors que les autres mélanges ont été cuits à 160 °C. Les propriétés mécaniques initiales de ces formulations sont données dans l'annexe 3.

Les différents matériaux ont été vieillis pendant 24, 72 et 168 heures, à deux températures : 100 et 115 °C. Après vieillissement, les propriétés en traction ont été mesurées. La Figure 18 montre l'évolution de l'allongement et de la résistance à la rupture, en fonction du temps de vieillissement à 115 °C. Les propriétés initiales des mélanges au soufre (B,D) sont supérieures à celles des autres mélanges. En terme d'élongation à la rupture (cf. Figure 18 **(a)**), les matériaux réticulés au peroxyde(C,E) évoluent moins que ceux vulcanisés au soufre. L'échantillon réticulé par les diacides (**A**) présente un comportement intermédiaire, avec une décroissance initiale similaire aux mélanges contenant du soufre mais une meilleure

tenue dans le temps. Si l'on considère maintenant l'évolution de la contrainte à la rupture (cf. Figure 18 (b)), on constate que les systèmes ENR/soufre (B) et NR/péroxyde (E) sont ceux qui évoluent le plus. Cependant, les mélanges au soufre conservent une contrainte à la rupture supérieure à celles des mélanges au peroxyde. Notre système réticulé par un diacide (A) présente un comportement intermédiaire entre les deux types de réticulation.

La Figure 19 présente l'évolution des propriétés mécaniques pour un vieillissement à 100 °C. Globalement, les différents systèmes se comportent mieux à 100 °C qu'à 115 °C, mais les mêmes tendances se profilent.

	A	B	C	D	E
ENR25	100	100	100		
NR				100	100
HAF N330	34	34	34	34	34
SRF N772	10	10	10	10	10
Plaxolène 25	2	2	2	2	2
Vulkanox BKF	1	1	1	1	1
IPPD	1	1	1	1	1
DMI	2.68				
PEG600	8.3				
ZnO		5		5	
Acide stéarique		1.5		1.5	
Soufre		0.7		0.7	
Accélérateurs		4		4	
Péroxyde de dicumyle			5		5

Tableau 10 : Formulation des mélanges testés en vieillissement.

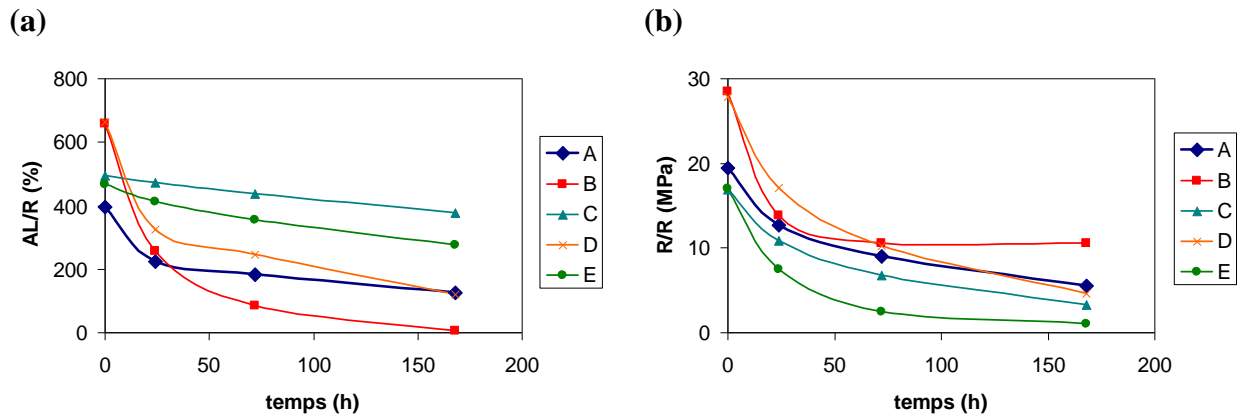


Figure 18 : Evolution de l'allongement à la rupture (a) et de la contrainte à la rupture (b) en fonction du temps de vieillissement à 115 °C.

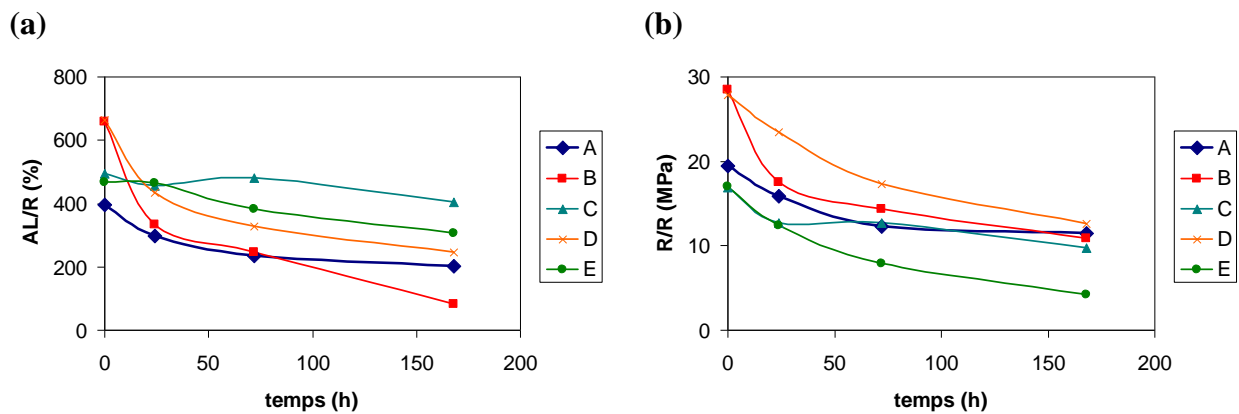


Figure 19 : Evolution de l'allongement à la rupture (a) et de la contrainte à la rupture (b) en fonction du temps de vieillissement à 100 °C.

Les transformations subies par le réseau de réticulation au cours du vieillissement peuvent être évaluées en suivant l'évolution du module des échantillons. La Figure 20 représente le module à 100% de déformation (mesuré lors des expériences de traction) des échantillons vieillis pendant différentes durées à 100 °C. Les modules des échantillons réticulés au peroxyde (C,E) sont quasi-constants, ce qui indique une grande stabilité des ponts formés dans ces réseaux (liaisons C–C). Une légère diminution est observée aux temps courts, probablement due à des scissions de chaînes. Dans les systèmes vulcanisés au soufre (B,D), les coupures de chaînes et la réversion (dégradation des ponts polysulfures) sont en compétition avec des réactions de réticulation parasites dues à l'oxydation. Ici, la sur-réticulation est le processus prédominant, comme en témoigne la forte augmentation du module. Le phénomène est plus marqué avec l'ENR : ceci est dû aux produits secondaires

acides, issus de la vulcanisation, qui continuent à réagir avec les sites époxy [12]. Le système réticulé par le PEG diacide subit également une sur-réticulation. Cependant, l'effet est plus faible que pour les réseaux au soufre. Les ponts esters formés dans ces réseaux présentent donc une stabilité intermédiaire entre les ponts sulfures et les ponts carbone-carbone.

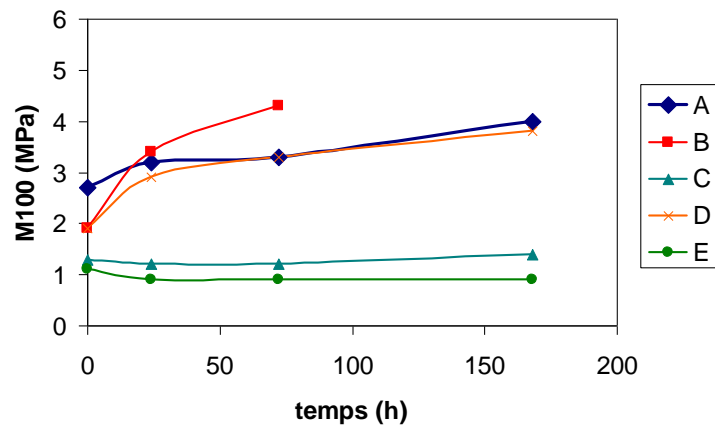


Figure 20 : Evolution du module à 100% de déformation pour les différents systèmes vieillissants à 100 °C.

En conclusion, l'ENR réticulé par les diacides présente en vieillissement un comportement intermédiaire aux deux systèmes classiques de réticulation : soufre et peroxyde. Or, nous avons montré précédemment qu'en endurance, le système « diacide » était équivalent au soufre. Notre système présente donc un compromis intéressant entre les vulcanisations au soufre et au peroxyde. Cependant, le temps et la température de réticulation de cette formulation restent trop élevés : elle nécessite encore 20 min à 180 °C alors qu'en série on vulcanise 5 à 10 min à 150 °C.

3.3.2. Vieillissement avec un système de protection SHTC

Hutchinson cherche sans cesse à améliorer ses produits à base de caoutchouc naturel. Le dernier matériau commercial s'appelle SHTC (Super Haute Tenue Chaleur). En effet, il présente une tenue en vieillissement améliorée : il a les mêmes propriétés à 115 °C qu'un mélange au soufre EV à 100 °C. Il est également plus résilient et plus résistant en fatigue. Ce mélange de caoutchouc naturel doit sa meilleure tenue au vieillissement à un système de vulcanisation spécifique, basé sur le soufre, couplé à un système de protection approprié.

L'objectif de l'étude présentée ici est double : comparer le système ENR/diacide au produit SHTC et tester le système de protection SHTC dans la formulation ENR/diacide, pour tenter d'améliorer la résistance thermique. Dans ce but, trois mélanges sont comparés (cf. Tableau 11) : un mélange ENR/diacide contenant le système de protection IPPD+Vulcanox (A), un mélange ENR/diacide contenant le kit de protection SHTC (B), et un mélange NR SHTC (C).

	A	B	C
ENR25	100	100	
NR			100
HAF N330	34	34	34
SRF N772	10	10	10
Plaxolène 25	2	2	2
Vulkanox BKF	1		
IPPD	1		
		Système de protection SHTC	Système de protection SHTC
DMI	2.68	2.68	
PEG600	8.3	8.3	
			Système de vulcanisation SHTC

Tableau 11 : Formulations des mélanges pour l'étude SHTC.

Le Tableau 12 présente les propriétés initiales de ces trois mélanges. La comparaison des mélanges A et B permet d'évaluer l'impact du système de protection SHTC sur les propriétés d'ENR réticulé par le PEG diacide. La rhéométrie à 180 °C montre que le système de protection SHTC retarde la réaction de réticulation dans ces mélanges : cet effet est dû à la présence de composés à base de zinc. Il a déjà été évoqué précédemment que le zinc est capable de complexer fortement les molécules de diacides, ce qui les rend inactives pour la

réticulation. Cela explique que la réaction soit retardée, mais aussi que le couple maximal du mélange B soit plus faible. Par ailleurs, les propriétés en traction confirment que le mélange B est plus faiblement réticulé : l'allongement à la rupture est plus important et les modules plus faibles. Le mélange C est plus rapide à réticuler et possède de meilleures propriétés mécaniques, notamment en déchirement. Il est comparable en terme de couple et de dureté à l'échantillon A.

	A	B	C
C_{\max} (dN.m) à 180 °C	18.3	14.6	
C_{\max} (dN.m) à 160 °C			18.0
T95 (min) à 180 °C	22'35''	38'35''	
T95 (min) à 160°C			10'20''
Dureté Shore A (3 sec)	60	55	60
Déchirement delft (N.mm)	12.4	13.9	55.0
Résistance rupture (MPa)	18.6	17	24.7
Allongement rupture (%)	349	411	532
M50 (MPa)	1.5	1.2	1.4
M100 (MPa)	3.1	2.2	2.4
M200 (MPa)	8.7	5.8	6.0
M300 (MPa)	15.2	10.5	10.7

Tableau 12 : Propriétés initiales des mélanges de l'étude SHTC.

Les trois échantillons réticulés ont été vieillis sous air pendant 24, 72 et 168 heures, à 100 et 115 °C. Après vieillissement, ils ont été soumis à des tests de traction. Seuls les résultats des expériences à 115 °C sont présentés ici, les tendances étant les mêmes à 100 °C avec une évolution plus lente. La Figure 21 (a) montre l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 115 °C. Les mélanges A et B présentent un comportement similaire. Le système SHTC possède de meilleures propriétés, mais son évolution est identique aux mélanges réticulés par les diacides. L'évolution avec le temps de vieillissement du module à 100% de déformation est donnée par la Figure 21 (b). La tendance est comparable pour les mélanges A et C, qui montrent une sur-réticulation. Le même

phénomène est observé pour le mélange B mais l'évolution du module est beaucoup plus faible, principalement en début de vieillissement.

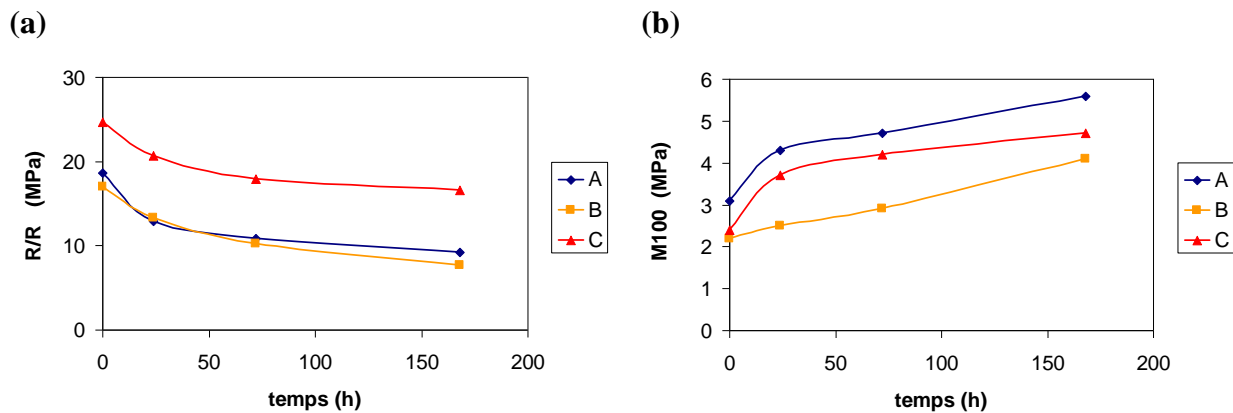


Figure 21 : Evolution de la contrainte à la rupture (a) et du module à 100% de déformation (b) en fonction du temps de vieillissement à 115 °C.

L'expérience de compression set (ou DRC) permet de tester le fluage d'un échantillon sous contrainte (cf. Annexe 1). Elle a été réalisée pour les trois mélanges de l'étude à 115 °C, à deux temps différents. Les résultats sont donnés dans le Tableau 13. Plus la valeur de DRC est faible, plus le matériau recouvre sa forme initiale après compression. Aux temps courts (24h), les trois matériaux ont un comportement similaire et conservent de bonnes propriétés. Aux temps longs (96h), les échantillons réticulés par le PEG diacide fluent plus que le NR SHTC. Ceci pourrait s'expliquer par la labilité des liaisons esters qui seraient capables, sur des échelles de temps relativement longues, de relaxer les contraintes à l'intérieur du matériau.

DRC	A	B	C
24h à 115 °C	36	34	38
96h à 115 °C	67	69	50

Tableau 13 : Résultats de DRC à 115 °C pour les trois mélanges de l'étude SHTC.

Cette étude a montré que le système de protection SHTC n'est pas optimisé pour les formulations ENR/diacide puisqu'il interfère avec la réaction de réticulation. Les formules ENR/diacide présentent un niveau de propriétés mécaniques initiales plus faibles que la

formule NR SHTC, ainsi qu'une cinétique de vulcanisation plus lente. Cependant l'évolution avec le temps de vieillissement est comparable pour les 3 mélanges, ce qui semble indiquer que les ponts sont stables et que l'évolution des propriétés est liée à l'oxydation de la chaîne de polyisoprène. La limitation pour la tenue en vieillissement n'est donc plus la nature du réseau de réticulation mais la sensibilité de la chaîne principale à l'oxydation.

Annexe 1 : Tests mécaniques

- *Déchirement*

Le test de déchirement consiste à soumettre une éprouvette entaillée à un test de traction. La résistance au déchirement est la force nécessaire pour déchirer une éprouvette d'épaisseur donnée. Elle s'exprime en N/mm. Différentes formes d'éprouvettes peuvent être utilisées pour ce type d'essai (cf. Figure 22). Tous les tests que nous présentons ont été effectués sur des éprouvettes Delft. Ce sont des éprouvettes rectangulaires de 2 mm d'épaisseur, entaillée au centre sur 4 mm de large.



Figure 22 : Epreuves de déchirement.

Le profil de déchirement peut également apporter des informations sur le mode de propagation des fissures. Si la fissure se propage en milieu amorphe, le profil de déchirement va être rectiligne et perpendiculaire à la direction d'étirement. En revanche, si l'échantillon testé cristallise sous traction, la fissure va être déviée au cours de sa propagation par la formation de cristallites. Le profil de déchirement sera alors plus tortueux.

- *Dureté Shore*

La dureté est un critère de rigidité de surface et permet d'évaluer le module élastique d'un vulcanisat sous faible contrainte. Au cours de l'expérience, un indenteur, de forme normalisée, est mis en contact avec le matériau sous charge constante. Au bout d'un temps donné (3 ou 15 sec en général), on mesure la profondeur de pénétration de la sonde dans l'échantillon. Cela donne une mesure de la dureté Shore. Il existe différentes échelles de dureté. Pour les élastomères, on travaille en dureté Shore A. Un caoutchouc naturel a en général une dureté Shore A comprise entre 40 et 85.

- *Compression set (ou DRC : Déformation Rémanente à la Compression)*

Cette expérience permet d'apprécier le fluage des pièces, éventuellement pendant le vieillissement. Elle consiste à appliquer à une éprouvette cylindrique une déformation de 25%, durant un temps donné et à une température donnée. Après l'arrêt de la déformation, on mesure le taux de récupération de la pièce. Plus le compression set augmente, moins on a de bonnes propriétés élastiques.

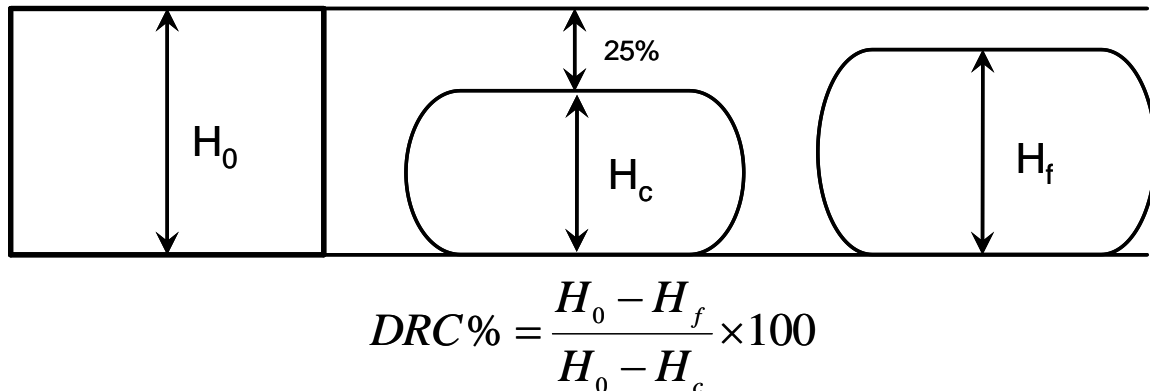


Figure 23 : Expérience de DRC.

- *Rebondimètre*

La mesure de rebond permet d'évaluer la capacité d'un matériau à restituer une énergie fournie. Cette propriété est également appelée résilience. L'expérience consiste à soumettre une éprouvette circulaire à un choc grâce à un système de balancier (cf. Figure 24). La hauteur de remontée de la masse donne la mesure du rebond. Si le rebond est élevé, le matériau restitue une grande partie de l'énergie et présente donc un faible amortissement. Si le rebond est faible, le mélange dissipe fortement et est donc peu résilient.

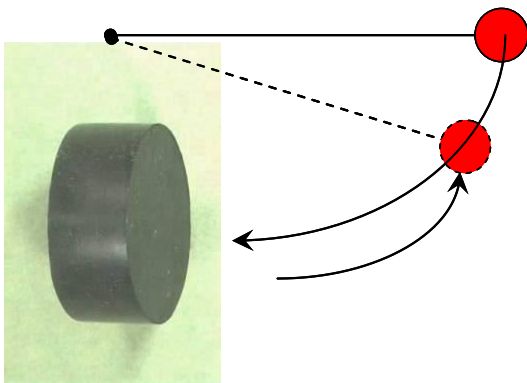


Figure 24 : Expérience de rebond.

Annexe 2 : Loi de Weibull

En théorie des probabilités, la loi de Weibull est une loi de probabilité continue. L'expression « loi de Weibull » recouvre en fait toute une famille de lois. Ces dernières constituent surtout des approximations particulièrement utiles dans des techniques où il serait très difficile et sans grand intérêt de justifier une forme spécifique de loi. En particulier, la distribution de Weibull est souvent utilisée dans l'analyse de durée de vie car elle rend bien compte de la dispersion expérimentale des contraintes de rupture des matériaux en traction.

On mesure la probabilité de survie $P_s(n, V_0) = 1 - P_r(n, V_0)$ en comptant le nombre d'échantillons de même volume V_0 n'ayant pas cassé après n cycles. La loi de Weibull est alors donnée par :

$$P_s(n, V_0) = e^{-\left(\frac{n}{n_u}\right)^m}, \text{ avec } n_u \text{ qui est une constante du matériau, et } m \text{ le module de}$$

Weibull, qui est un indicateur de la dispersion. Plus il est faible, plus la dispersion est importante.

On trace alors en $Ln\left[Ln\left(\frac{1}{1-P_r}\right)\right]$ fonction de $Ln(n)$. La loi est vérifiée si les points

s'alignent sur une droite, la pente de la droite étant égal à m . On peut alors calculer la probabilité de survie du matériau et estimer une moyenne du nombre de cycles que peut supporter l'échantillon avant rupture. La moyenne est donnée par la formule :

$$MTBF = n_u \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right) \text{ où } \Gamma(x) = \int_0^{+\infty} e^{-u} u^{x-1} du.$$

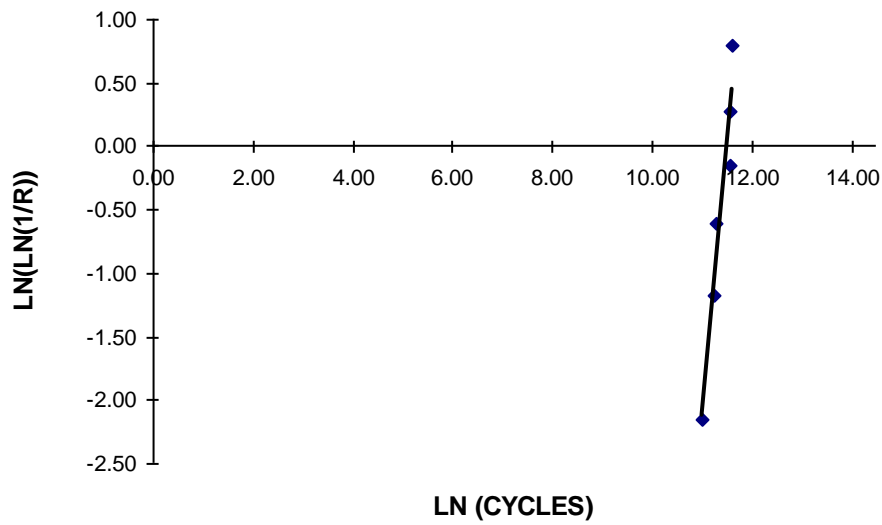


Figure 25 : Graphe de Weibull pour le mélange B (cf. Tableau 1).

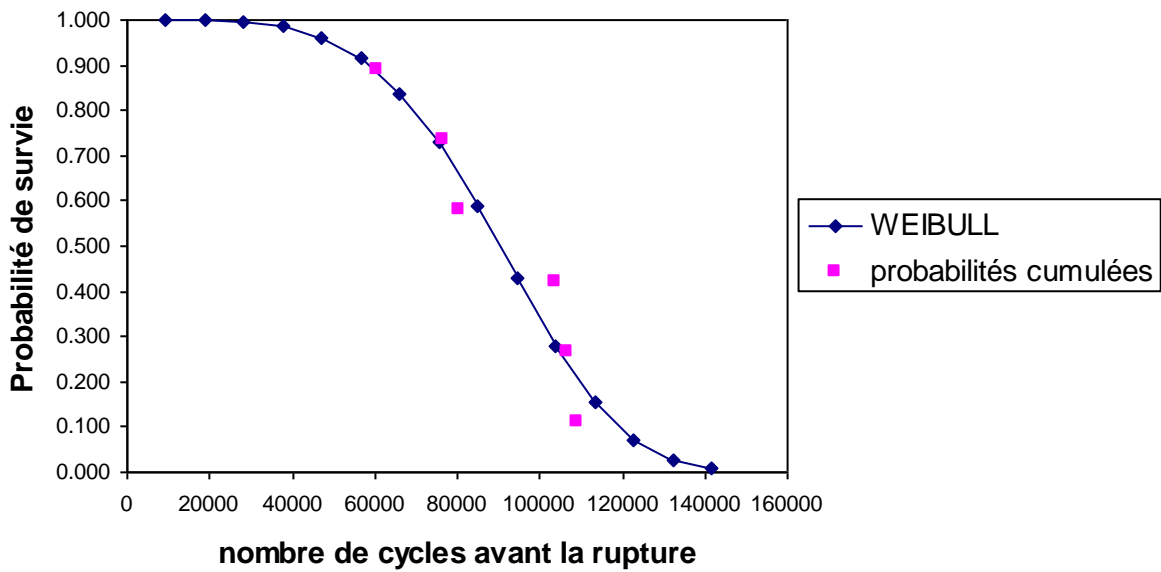


Figure 26 : Probabilité de survie estimée selon une loi de Weibull pour la formulation B.

Annexe 3 : Caractéristiques initiales des mélanges contenant le système de protection IPPD+Vulkanox (cf. Tableau 10).

	A	B	C	D	E
C _{max} (dN.m) à 180 °C	17.4				
C _{max} (dN.m) à 160 °C		12.8	7.8	11.8	8.4
T95 (min) à 180 °C	21'35''				
T95 (min) à 160 °C		3'20''	28'10''	3'40''	22'50''
Dureté shore A (3 sec)	54	58	49	60	45
Déchirement delft (N.mm)	10.9	49.5	8.4	89.7	9.2
Résistance rupture (MPa)	19.5	28.5	16.5	27.8	17.0
Allongement rupture (%)	396	659	494	664	468
M50 (MPa)	1.3	1.2	0.9	1.2	0.7
M100 (MPa)	2.7	1.9	1.3	1.9	1.1
M200 (MPa)	7.6	4.6	3.6	4.4	3.3
M300 (MPa)	13.5	8.7	7.4	8.7	7.7

References

1. Payne AR. *J Appl Polym Sci* 1962;6:368-372.
2. Maier PG, Goritz D. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 1996;49:18-21.
3. Mullins L. *Rubber Chem Technol* 1969;42:339–362.
4. Diani J, Fayolle B, Gilormini P. *Eur Polym J* 2009;45:601-612.
5. Fröhlich J, Niedermeier W, Luginsland HD. *Composites: Part A* 2005;36:449-460.
6. Sukumar R, Menon ARR. *J Appl Polym Sci* 2008;107:3476-3483.
7. Bolland JL. *Rev Chem Soc* 1949;3:1-21.
8. Al-Malaika S. *Polym Degrad Stabil* 1991;34:1-36.
9. Datta RN, Huntink NM, Datta S, Talma AG. *Rubber Chem Technol* 2007;80:436-480.
10. Cataldo F. *Polym Degrad Stabil* 2001;72:287-296.
11. Burlett DJ. *Rubber Chem Technol* 1999;72:165-173.
12. Gelling IR, Morrison NJ. *Rubber Chem Technol* 1985;58:243-257.
13. Li S, Chen Y, Zhou J, Li P, Zhu C, Lin M. *J Appl Polym Sci* 1998;67:2207-2211.
14. Heping Y, Sidong L, Zheng P. *J Therm Anal Calorim* 1999;58:293-299.
15. Poh BT, Lee KS. *Eur Polym J* 1994;30:17-23.

Conclusion

Conclusion

Le caoutchouc naturel est classiquement réticulé par le soufre ou le peroxyde. Suivant les formulations employées, les ponts formés peuvent être longs et de faible énergie (ponts polysulfures) ou bien courts et de haute énergie (ponts monosulfures ou liaisons carbone-carbone). Les ponts monosulfures ou C-C sont stables thermiquement, mais présentent peu de flexibilité. Les ponts polysulfures au contraire se dégradent sous l'action de la chaleur, mais améliorent les performances dynamiques du matériau par leur flexibilité et leur labilité. Dans ce contexte, on comprend que de bonnes propriétés face au vieillissement et aux sollicitations mécaniques répétées ne peuvent pas être obtenues simultanément et nécessitent de faire un compromis. Au cours de cette thèse, nous avons proposé une nouvelle stratégie pour pallier cette évolution contraire de la fatigue et du vieillissement : changer la nature du réseau.

Nous avons pour cela exploité le caoutchouc naturel époxydé (Epoxidized Natural Rubber, ENR) qui conserve la plupart des propriétés du caoutchouc naturel, tout en offrant une double fonctionnalité pour la réticulation : les doubles liaisons et les sites époxy. Les époxydes ont été utilisés comme sites réactifs pour réticuler le matériau par des acides dicarboxyliques. Nous avons ainsi étudié et développé un nouveau type de réseau, basé sur des ponts esters.

Dans la première partie de cette étude, nous avons étudié l'influence de la densité de réticulation par l'acide dodécanedioïque sur les propriétés du caoutchouc naturel époxydé. Nous avons montré qu'il existe une proportion d'agent réticulant permettant d'optimiser les propriétés mécaniques du matériau résultant. Une trop grande quantité d'acide dodécanedioïque rend le matériau cassant. La température de transition vitreuse augmente alors de façon non linéaire avec la quantité de diacide, à cause d'interactions polaires dues aux groupements pendants résultant du greffage unilatéral des diacides.

La réaction de réticulation est lente. Elle nécessite de maintenir l'échantillon pendant 3 heures à 180 °C, ce qui dégrade les propriétés mécaniques du caoutchouc. Il nous fallait donc trouver un moyen d'accélérer la réaction pour espérer obtenir de bonnes propriétés mécaniques.

L'accélération de la réaction de réticulation a constitué une étape déterminante, mais difficile. Parmi les nombreux catalyseurs de la réaction acide/époxy décrits dans la littérature, seules les imidazoles ont été capables d'accélérer la réticulation en masse de cet élastomère de très grande masse molaire. En présence de 1,2-diméthylimidazole (DMI), il est possible de réaliser la réticulation en seulement 20 minutes à 180 °C. Le mécanisme mis en jeu n'est cependant pas catalytique : une quantité équimolaire d'accélérateur et de fonctions carboxyliques est nécessaire pour optimiser la cinétique, mais aussi les propriétés mécaniques. Ceci a été associé à la formation quantitative d'un dicarboxylate d'imidazolium. Ce sel, soluble dans la matrice, permet au carboxylate de réagir avec les sites époxy.

La formation de cet intermédiaire réactif était mise en évidence par des expériences de DSC, mais de nombreuses questions restaient en suspens concernant le mécanisme d'action de la DMI.

Nous avons donc complété ce travail par une étude mécanistique de la réaction de réticulation. Nous avons couplé deux méthodes : RMN du solide sur des échantillons réticulés et synthèse de polyisoprène époxydé modèle de faible masse molaire, pouvant être analysé par RMN en solution. Ces expériences ont mis en évidence la formation et la solubilisation du dicarboxylate d'imidazolium dans la matrice élastomère et confirmé la nature ester des ponts de réticulation. Alors qu'initialement, le long traitement thermique provoquait des réactions secondaires (associées notamment à la sur-ouverture des cycles époxy), l'accélération par la DMI permet de limiter la dégradation de la chaîne de polymère. L'imidazole est régénérée sous sa forme neutre à la fin de la réaction. La réaction d'un polyisoprène époxydé liquide avec un acide monocarboxylique a montré qu'en présence de DMI, la réaction d'ouverture se fait du côté le moins encombré du cycle époxy, ce qui est en accord avec un mécanisme en conditions basiques.

Dans l'avant-dernier chapitre, nous exposons trois études visant à modifier les propriétés du matériau obtenu. Nous avons tout d'abord montré que la réaction de réticulation de l'ENR, ainsi que son accélération, sont possibles avec d'autres acides dicarboxyliques, comme le polyéthylène glycol diacide. La longueur de l'agent réticulant a peu d'effet sur les propriétés mécaniques. En revanche, la polarité de la chaîne modifie sa solubilité dans la matrice et donc le comportement mécanique des échantillons.

En mélangeant deux ENR de différents taux d'époxydation, nous avons obtenu un réseau semi-interpénétré. La migration du diacide dans la phase la plus polaire permet de la réticuler

préférentiellement, et favorise la formation du réseau. De bonnes propriétés mécaniques sont obtenues même avec une phase réticulée en défaut. Ces propriétés dépendent de la morphologie du mélange, notamment de la connectivité des domaines réticulés.

Enfin, l'ajout de greffons cristallisables a permis d'obtenir des matériaux présentant des propriétés mécaniques sensibles à la température. Cependant, une grande quantité de greffons doit être introduite pour que l'effet soit significatif, ce qui rend le matériau dur et cassant. L'incorporation de chaînes cristallisables dans des mélanges d'ENR pourrait être envisagée : en confinant la cristallisation dans l'une des phases, on pourrait ajouter moins de greffons et préserver le caractère élastomère du matériau.

Le dernier chapitre traite du développement industriel de la formulation. L'ajout de noir de carbone a permis d'améliorer notablement les propriétés mécaniques de nos échantillons. Les antioxydants les plus efficaces pour notre système ENR/diacide ont été sélectionnés par une méthode originale de DSC sous atmosphère oxydante. La résistance au vieillissement et à la fatigue des matériaux optimisés a été testée et comparée aux résultats obtenus avec des systèmes classiques de réticulation (soufre et peroxyde). L'ENR réticulé par les acides dicarboxyliques présente un comportement en vieillissement intermédiaire entre les deux systèmes classiques de réticulation, et des performances en fatigue meilleures que celles des systèmes réticulés au peroxyde, comparables à celles des échantillons vulcanisés au soufre. Le système que nous avons mis au point constitue donc un compromis intéressant entre ces deux types de réseaux.

Caoutchouc Naturel Epoxydé et Réticulation par les Acides Dicarboxyliques : Chimie, Cinétique et Propriétés Mécaniques

Cette étude porte sur la réticulation du caoutchouc naturel époxydé (ENR) par les acides dicarboxyliques, *via* les sites époxy. La réaction de réticulation de ces élastomères fonctionnalisés, contenant 10 à 50% en moles de sites époxy réactifs, a été suivie par rhéologie à 180°C. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par des expériences de traction, par analyse mécanique dynamique et par DSC. L'étude de mélanges binaires d'ENR et d'acide dodécanedioïque a montré que les propriétés mécaniques sont optimales pour un certain ratio d'agent réticulant, mais qu'elles sont limitées par le long traitement thermique nécessaire pour réticuler le matériau (3 heures). L'ajout de 1,2-diméthylimidazole (DMI) a permis d'augmenter considérablement l'efficacité de la réaction (plateau atteint en seulement 20 minutes). Une quantité équimolaire d'accélérateur et de fonctions carboxyliques est nécessaire pour optimiser la cinétique et les propriétés des matériaux à la rupture. Ceci est associé à la formation d'un dicarboxylate d'imidazolium, soluble dans la matrice élastomère. Le rôle de cet intermédiaire a été mis en valeur par des expériences de RMN du solide, couplées à de la RMN en solution sur un polyisoprène liquide époxydé. Ces expériences de RMN ont également confirmé que les ponts du réseau étaient des liaisons esters, et ont permis d'établir la régiosélectivité de la réaction. L'ajout de charges et d'antioxydants a permis de développer un matériau industriel. Des expériences de fatigue et de vieillissement sur ces systèmes chargés montrent que les performances des réseaux ester se comparent favorablement à celles des réseaux obtenus par vulcanisation classique au soufre ou au peroxyde.

Mots-clés : Caoutchouc Naturel Epoxydé, Réticulation, Acides Dicarboxyliques, Imidazole, RMN du solide, Compromis fatigue/vieillessement.

Epoxidized Natural Rubber and Crosslinking by Dicarboxylic Acids: Chemistry, Kinetics and Mechanical Properties

This work focuses on the crosslinking of epoxidized natural rubber (ENR) by dicarboxylic acids *via* epoxy sites. The curing reaction at 180 °C of the reactive functional rubbers containing 10 to 50 mol % epoxide groups was followed by rheology, and cured materials were characterized by stress-strain experiments, dynamic mechanical analysis and DSC measurements. Study of binary blends of ENR and dodecanedioic acid showed that a specific ratio of crosslinking agent gave rise to optimum mechanical properties, which depends on the epoxidation level of the rubber. The slow cure process had detrimental effects to mechanical properties and was found to be tremendously accelerated (from 3 hours to 20 minutes) in presence of 1,2-dimethylimidazole. An equimolar amount of accelerator and carboxylic functions was required to reach the maximum tensile properties. This was associated to the formation of a reactive imidazolium dicarboxylate, soluble in the elastomer matrix. Mechanism of the accelerated reaction was further investigated by coupling two methods: solid-state NMR measurements on crosslinked samples and synthesis of liquid epoxidized rubber that can be analyzed by solution NMR. These experiments proved the ester nature of the crosslinks, highlighted the role of soluble imidazolium intermediate, and gave some insights into the regioselectivity of the reaction. Industrial development of the formulation was performed by adding fillers and antioxidants. Results of thermal stability and fatigue life experiments on these charged materials are comparable to the ones obtained with standard sulphur and peroxide crosslinked samples.

Keywords. Epoxidized Natural Rubber, Crosslinking, Dicarboxylic Acid, Imidazole, Solid-State NMR, Ageing/Fatigue life compromise.