



HAL
open science

Compréhension des mécanismes de modification de surface d'élastomères non réticulés consécutifs à une exposition plasma et ses conséquences sur le comportement adhésif

Alicia Henry

► **To cite this version:**

Alicia Henry. Compréhension des mécanismes de modification de surface d'élastomères non réticulés consécutifs à une exposition plasma et ses conséquences sur le comportement adhésif. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2015. Français. NNT : 2015MULH8352 . tel-01514174

HAL Id: tel-01514174

<https://theses.hal.science/tel-01514174>

Submitted on 25 Apr 2017

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

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

UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE
UNIVERSITE DE STRASBOURG

Année 2015

N° d'ordre :

THESE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE
ECOLE DOCTORALE : PHYSIQUE et CHIMIE-PHYSIQUE

Discipline : Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement

par

Alicia HENRY

Le 31 août 2015

Compréhension des mécanismes de modification de surface d'élastomères non réticulés consécutifs à une exposition plasma et ses conséquences sur le comportement adhésif

Devant le jury composé de :

Président	Prof	Philippe CASSAGNAU	Université Claude Bernard Lyon1, UMR 5223 CNRS
Rapporteurs	Prof	José Miguel MARTIN MARTINEZ	Université d'Alicante (Espagne)
	Dr	Constantino CRETON	ESPCI Paris Tech
Examineurs	Dr	Cédric NOEL	IJL UMR 7198 CNRS - Université de Lorraine
	Dr	François DIMIER	Société Michelin
Directeurs de thèse	Dr	Marie-France VALLAT	IS2M UMR 7361 UHA-CNRS
	Prof	Vincent ROUCOULES	IS2M UMR 7361 UHA-CNRS

Be the change that you wish to see in the world. (Gandhi)

*Ne demeure pas dans le passé, ne rêve pas du futur,
concentre ton esprit sur le moment présent. (Bouddha)*

Fais de ta vie un rêve, et d'un rêve, une réalité. (Antoine de Saint-Exupéry)

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR CNRS-UHA, et plus précisément au sein de l'équipe Surface et Interface Complexe-Adhésion (SICA) et en collaboration avec le Centre de Recherche et Développement de la Manufacture Française des Pneumatiques Michelin situé à Ladoux.

Je tiens à remercier le CNRS ainsi que Madame Cathie Vix, directrice de l'IS2M, de m'avoir accueillie au sein de son Institut pour réaliser mes travaux de thèse.

Mes plus chaleureux remerciements vont à mes deux directeurs de thèse, Marie-France Vallat et Vincent Roucoules. Je remercie également François Dimier, qui m'a fait confiance durant mon stage de Master 2 et ces 3 années de thèse et qui m'a donné l'occasion de réaliser ce projet en collaboration avec l'entreprise Michelin.

Merci à Marie-France Vallat d'avoir encadré ma thèse et de m'avoir apportée ses connaissances concernant les élastomères. J'ai apprécié les discussions que l'on a pu avoir et je la remercie pour les différents conseils qu'elle a su me donner.

Je tiens à remercier vivement Vincent Roucoules de m'avoir accompagnée durant ces trois années de thèse, je le remercie pour son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail. Merci à lui de m'avoir fait profiter de ses précieux conseils et de ses compétences lors de l'interprétation des résultats. Son enthousiasme, sa bonne humeur communicative et sa « psychorigidité » ☺, ont été pour moi indispensables pour le bon déroulement de cette thèse.

Je remercie les membres du jury Messieurs Constantino Creton, José Miguel Martin-Martinez, Philippe Cassagnau et Cédric Noel qui me font l'honneur de juger mon manuscrit rapportant les principaux résultats issus de ces trois années de travail.

Cette thèse fut vraiment une expérience enrichissante d'un point de vue scientifique, mais également d'un point de vue relationnel et j'adresse ma profonde reconnaissance aux différentes personnes pour m'avoir aidé à mener à bien ce travail.

Merci à Aissam Airoudj, pour la formation qu'il m'a fournie sur les réacteurs plasma et pour les mesures en AFM.

Merci à Gautier Schrodj pour sa disponibilité, ses conseils et son aide pour les essais mécaniques et pour les mélanges.

Merci à Samar Hajjar-Garreau et à Philippe Fioux pour avoir effectué les analyses XPS ainsi que leurs expériences et conseils pour l'interprétation des spectres.

Merci à Philippe Kunemann pour ses conseils concernant la mouillabilité et la microscopie optique.

Merci à Stéphane Knopf et Loïc Vidal pour les analyses en microscopie électronique.

Merci à Patrick Lamielle et Cyril Geney pour leur travail à l'atelier.

Merci à Fabienne Sorgato et Natalina Muller pour leur aide précieuse concernant la partie administrative.

Merci à Joëlle Dangy et Louisa Idiri pour les bons de commande et les ordres de mission.

Merci à Nathalie Castelein, Josiane Peche pour leur gentillesse et leur aide à la bibliothèque.

Merci à Eric Ehrhard pour son aide précieuse en informatique.

Merci à Philippe, Jalal, Nelly, Marie, Jean-Baptiste, Baptiste, Sophie, Siham, Jean-Nicolas d'avoir partagé ce bureau et d'y avoir mis une très bonne ambiance de travail.

Merci à Marie, Christine et Faustine, pour les sorties et les discussions entre «filles».

Un grand merci à Matthieu, Arnaud, Frédérique, Jean-Nicolas, Simon, Kévin, Jean-Baptiste, Baptiste, Antoine, Sophie, pour les pauses café mémorables, les phrases philosophiques, les cours de grammaire et de conjugaison, les « kevinades » et les fous rires à répétition.

Je tenais également à remercier Thierry Belmonte et Cédric Noel de l'Institut Jean Lamour de Nancy, pour les mesures effectuées en spectroscopie d'émission optique. Merci pour votre disponibilité et pour tous vos conseils concernant l'interprétation des résultats.

Merci également à Grégory Francius et Jalal Bacharouche du LCPME de Nancy, pour les mesures de microscopie à force atomique en phase liquide.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire qui ont de près ou de loin contribué au bon déroulement de ce travail. Merci à tous les thésards, stagiaires, post-doctorants et chercheurs que j'ai pu rencontrer au cours de ces 3 années passées au laboratoire.

Un énorme merci à Sylvie qui a toujours tout fait pour m'arranger ou pour m'aider et qui est un peu notre deuxième maman au sein du laboratoire. Merci pour toutes tes petites attentions et pour ta gentillesse ! Merci infiniment !

Merci à mes amis d'avoir été à mes côtés. Ces trois années ont été remplies de haut et de bas, mais vous avez toujours été là pour me soutenir.

Merci à toi Clovis, ces derniers mois n'ont pas été des plus faciles pour nous deux, mais nous voyons enfin le bout du tunnel. Merci d'avoir été à mes côtés pour cette fin de thèse (et ce n'est pas la meilleure période), tu as été courageux ☺ ! Merci d'être là, tout simplement...

Et merci à ma famille d'avoir été là et de m'avoir encouragée et supportée pendant ces 3 années.

Voilà, après 4 années passées à l'IS2M, il est temps pour moi de voguer vers d'autres horizons. Un chapitre se termine, un autre commence. C'est avec une certaine nostalgie que j'écris ces derniers mots mais l'histoire n'est certainement pas terminée...

Publications

Ce travail de thèse a fait l'objet de plusieurs publications.

- ✓ HENRY A., NOËL C., BELMONTE T., VALLAT M.F., ROUCOULES V., Influence of plasma chamber set-up on the surface modification of non-vulcanized and pure SBR rubber treated at radio-frequencies air plasma, *Plasma Processes and Polymers*, (DOI : 10.1002/ppap.201400241), **2015**.
- ✓ HENRY A., VALLAT M. F., SCHRODJ G., FIOUX P., FRANCIUS G., BACHAROUCHE J. ROUCOULES V., Stability of plasma treated non-vulcanized polybutadiene surfaces. Role of plasma parameters and influence of additives, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, (DOI : 10.1007/s11090-015-9659-0), **2015**.

Communications orales nationales et internationales

- ✓ **19th International Vacuum Congress (IVC)** : Communication orale de 15 min « Effect of Plasma Exposure on Unvulcanized Polybutadiene Surfaces », du 9 au 13 Septembre 2013, Paris, France.
- ✓ **17^{ème} Journées de l'Adhésion (JADH)** : Communication orale de 20 min « Modifications de surface de polybutadiènes non réticulés par exposition plasma – Impact sur les propriétés de tack », du 2 au 6 décembre 2013, Aussois, France.
- ✓ **XIV Latin American Symposium on Polymers (SLAP 2014)** : Communication orale de 20 min « Effect of Plasma Exposure on Unvulcanized Polybutadiene Surfaces », du 12 au 16 octobre 2014, Porto de Galinhas, Brésil.
- ✓ **Matériaux 2014** : Communication orale de 15 min « Modifications de surface de polybutadiènes non réticulés par exposition plasma – Impact sur les propriétés de tack », du 24 au 28 novembre 2014, Montpellier, France.

Introduction

générale.....	14
---------------	----

Chapitre I : Etat de l'art

1	Introduction.....	25
1.1	Contexte du travail.....	25
1.2	Positionnement de la problématique.....	26
1.3	Solution envisagée et objectifs visés	27
2	Les élastomères et les matériaux élastomères.....	28
2.1	Généralités.....	28
2.2	Elastomères et déformation	29
2.3	Elastomères, vulcanisation et formulations	31
2.4	Adhésion des élastomères, énergie d'adhésion et adhérence	33
2.4.1	Généralités.....	33
2.4.2	Méthodes de caractérisation de l'adhésion.....	43
2.4.3	Méthode sélectionnée pour ces travaux.....	52
3	Le traitement plasma.....	55
3.1	L'état plasma	55
3.2	Le plasma froid : basse pression ou atmosphérique ?	58
3.2.1	La génération de la phase plasma.....	59
3.3	Les réactions entre particules dans un plasma froid	59
3.4	Les interactions plasma-surface.....	61
3.4.1	Interactions des ions positifs avec la surface.....	61
3.4.2	Interactions des radicaux et des neutres avec la surface	62
3.4.3	Interactions ions négatifs et électrons avec la surface.....	62
3.4.4	Interactions des photons avec la surface	62

3.4.5	Interactions des atomes excités métastables.....	63
3.5	Notions de gaine plasma et potentiels	63
3.6	Les réacteurs plasma utilisés durant cette thèse	65
3.7	Modifications de l'élastomère par exposition plasma	66
3.7.1	Compétition entre fonctionnalisation et ablation	66
3.7.2	Utilisation de mélanges de gaz.....	71
3.7.3	Rôle des additifs dans les formulations d'élastomères.....	76
3.7.4	Stabilité du traitement	83
3.7.5	Les traitements à pression atmosphérique.....	84
4	Conclusions.....	88
5	Références.....	90

Chapitre II : Influence de la configuration de la chambre plasma

1	Influence de la configuration de chambres plasma sur les modifications de surface de SBR purifiés et non vulcanisés traités par un plasma air radio-fréquence.....	102
1.1	Article publié dans Plasma Processes and Polymers.....	104
1.2	References.....	136

Chapitre III : Etudes des modifications de surfaces induites par un plasma d'air sur des chaînes polymères de polybutadiène – Effet de l'antioxydant sur les mécanismes d'interactions plasma-surface

1	Stabilité du traitement plasma sur des surfaces de polybutadiène non vulcanisés Rôle des paramètres du plasma et influence des additifs.....	143
1.1	Article soumis dans Plasma Chemistry and Plasma Processing.....	145

2	Influence des interactions plasma/élastomère sur les propriétés d'autohésion de l'élastomère aux temps courts	174
2.1.1	Mesure et analyse	175
2.1.2	Autohésion des 3 BRs non traités	178
2.1.3	Influence de l'exposition plasma sur l'autohésion	182
3	Diagnostic plasma	192
3.1	La spectroscopie d'émission optique (SEO).....	192
3.1.2	Principe de nos analyses.....	194
3.2	Résultats.....	197
3.2.1	Cartographie spatiale.....	197
3.2.2	Cartographie temporelle	202
3.2.3	Détermination de la température du plasma.....	203
3.2.4	Effet de la présence de l'élastomère.....	206
3.3	Conclusions	208
4	Conclusions.....	209
5	Références.....	210

Chapitre IV : Etudes des modifications de surface induites par un plasma d'air sur des formulations de type industriel

1	Les mélanges élastomères	218
1.1	Composition.....	218
1.1.1	Le noir de carbone'	218
1.1.2	Le système de vulcanisation'	221
1.2	Mise en œuvre	227

1.3	Propriétés de surface des mélanges élastomères	229
1.3.1	Energie de surface par mouillabilité des mélanges élastomères non traités.....	229
1.3.2	Energie de surface par mouillabilité des mélanges élastomères traités.....	231
1.3.3	Cinétique de vieillissement – Recouvrement hydrophobe après exposition plasma.....	233
1.4	La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	236
1.4.1	Analyses des mélanges non traités	237
1.4.2	Analyses des mélanges traités	240
1.4.3	Evolution de la surface après 72 h de vieillissement	250
2	Influence de ces modifications de surface sur les propriétés de tack.....	254
2.1	Comportement des mélanges non traités	254
2.2	Tack des formulations traitées	259
2.2.1	Contacts Verre / MLs	259
2.2.2	Autohésion : contact ML / ML.....	263
3	Conclusion.....	269
4	Références	271
	Conclusions et perspectives.....	271
	Annexes.....	277

Introduction générale

Les matériaux polymères utilisés dans les pneumatiques sont choisis, en premier lieu, pour leurs propriétés spécifiques liées au rôle qu'ils doivent remplir dans la structure finale globale. Lors de la formulation des mélanges, les paramètres structuraux de ces polymères (microstructure...) sont ajustés pour optimiser ces propriétés particulières. Ces paramètres vont également avoir un effet sur les propriétés d'adhérence et d'autohésion.

En particulier, les propriétés d'adhérence des mélanges des différentes couches qui sont empilées pour confectionner un pneu sont également critiques. Les différents mélanges qui sont posés successivement sur la carcasse doivent adhérer suffisamment entre eux pour que l'ensemble reste bien cohésif. Chacun de ces mélanges apporte une propriété spécifique. Par exemple, le caoutchouc butyl est connu pour la très faible adhérence qu'il développe avec les autres polymères. Cependant, ce polymère est incontournable dans les mélanges utilisés pour la fabrication de la paroi intérieure du pneu en raison de ses propriétés d'imperméabilité à l'air. Lors de certaines étapes du procédé, il peut également être nécessaire de décoller certains produits. Par exemple, les flancs du pneu sont posés sur la carcasse, puis sont ensuite partiellement décollés et rabattus par-dessus la bande de roulement. Il ne suffit donc pas d'obtenir une adhérence très forte entre l'ensemble des mélanges utilisés dans la fabrication du pneumatique, le procédé nécessitant parfois des opérations plus délicates avec des étapes intermédiaires de décollement de certaines couches de la carcasse avant l'obtention du produit final.

Les propriétés des polymères choisis sont ajustées finement pour répondre le mieux possible au cahier des charges établi par les concepteurs. Par exemple, les propriétés mécaniques des matériaux de la bande de roulement, et plus particulièrement dans le domaine des gammes de fréquences pour lesquelles le matériau dissipe de l'énergie, doivent être ajustées de manière optimale à la température de roulement du pneu. Ces propriétés de dissipation vont, par exemple, influencer directement sur des performances telles que la résistance au roulement ou l'adhérence du pneumatique sur la route.

Le choix des matériaux assemblés résulte donc aussi bien des propriétés massiques qui gèrent le comportement mécanique de l'ensemble que des propriétés de surface qui pilotent les propriétés d'interface et le transfert des contraintes. Plusieurs paramètres doivent donc être pris en compte pour optimiser les propriétés intrinsèques du matériau (quantités d'additifs...) et sa capacité à interagir avec d'autres matériaux (fonctionnalisation de surface...).

Disposer d'une technologie qui permet d'augmenter les propriétés d'adhésion des interfaces non vulcanisées tout en garantissant au minimum les propriétés d'interface vulcanisées

actuelles est un enjeu majeur. La technologie plasma présente un intérêt potentiel, puisqu'elle ne modifie que l'extrême surface des semi-finis en évitant de modifier les propriétés massiques qui pilotent les performances du produit fini.

L'objectif de nos travaux est d'explorer les possibilités de modifier, sous exposition plasma d'air, les propriétés physico-chimiques de surface d'un élastomère non réticulé afin d'améliorer ses propriétés de tack, ou collant instantané.

De nombreuses études traitent du rôle du plasma sur des élastomères réticulés, thermoplastiques ou des polymères thermodurcissables, mais il n'existe aujourd'hui que très peu d'études sur des élastomères non vulcanisés, la plupart étant consacrées à des élastomères thermoplastiques. Les mécanismes d'interaction plasma-élastomères peuvent être différents suivant la nature du gaz utilisé, les configurations des réacteurs plasma employés et la nature des élastomères étudiés. D'une manière générale, sont mentionnés:

- le greffage d'espèces oxygénées,
- la dégradation et l'ablation de surface associées à des coupures de chaînes et à des phénomènes d'érosion ionique,
- la désorption ou la migration des produits en surface qui peut mener à la création de couches de faible cohésion,
- le nettoyage de la surface (molécules d'eau, d'huile ou molécules organiques),
- la réticulation de surface qui résulte de la recombinaison de macroradicaux.

L'originalité de ces travaux de thèse se situe à deux niveaux :

- les mécanismes de modification d'élastomères non vulcanisés sous exposition plasma sont très peu décrits dans la littérature et le rôle des additifs dans les formulations sont mal compris,
- les mécanismes qui pilotent l'adhésion de formulations non vulcanisées ont été très peu étudiés.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de quatre chapitres principaux.

Le **premier chapitre** est dédié aux généralités sur les élastomères et sur les états plasmagènes. Il donne un état de l'art des modifications de surface des élastomères sous exposition plasma et des mécanismes d'interactions mis en jeu. Les différentes méthodes de quantification de l'adhésion sont également données avec un focus particulier sur les tests dédiés aux matériaux élastomères.

Le **deuxième chapitre** est consacré à l'étude des modifications de surface d'un copolymère styrène-butadiène (SBR) purifié, non chargé et non vulcanisé exposé à un plasma d'air dans deux configurations différentes de réacteurs plasma : plasma « direct » (où l'échantillon est placé dans la décharge) et « downstream » (où l'échantillon est placé en aval de la décharge). Les résultats obtenus sont discutés et les différents mécanismes mis en jeu dans chacune des configurations sont décrits. Les modifications de surface ont été suivies par des mesures de mouillabilité, de microscopie à force atomique (AFM) et de spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Un diagnostic de la phase plasma par spectroscopie d'émission optique a permis d'identifier les espèces plasmagènes présentes et d'estimer la température du gaz. Enfin, ces résultats permettent de sélectionner la configuration la plus adaptée pour la suite de l'étude.

Dans le **troisième chapitre** les efforts ont été poursuivis pour obtenir une meilleure compréhension des mécanismes d'interaction plasma/élastomère avec un focus particulier sur la détermination du rôle respectif des chaînes polymères et d'un agent antioxydant. Pour cela, un homopolymère commercial, le polybutadiène (BR), a été sélectionné et trois compositions différentes ont été étudiées : un BR purifié, un BR utilisé tel que reçu et un BR contenant un antioxydant. Une première partie est consacrée à la caractérisation des modifications de surface par mouillabilité, spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Le vieillissement des surfaces après exposition plasma a également été étudié. Les mécanismes réactionnels entre le plasma d'air et les chaînes polymère d'une part, et les molécules d'antioxydant d'autre part, sont proposés. Des analyses par spectroscopie d'émission optique viennent compléter ces résultats.

Puis l'impact de ces modifications de surface sur les propriétés d'adhésion (contact BR / verre) et sur les propriétés d'autohésion (contact BR / BR) est analysé et discuté.

Enfin, le **quatrième chapitre** est consacré à l'étude de mélanges plus complexes de type industriel toujours à base de polybutadiène (BR). Ces compositions sont proches de celles utilisées pour la confection des pneumatiques. Les mélanges étudiés ne sont pas vulcanisés. Une fois encore les modifications de surface sont suivies par mouillabilité, spectroscopie de photoélectrons X et par des mesures de tack (autohésion et adhésion). Dans cette partie, l'accent est mis sur l'influence de la concentration en antioxydant sur les performances adhésives.

Pour finir, une conclusion est donnée à l'ensemble de ces travaux en proposant des perspectives et en apportant des éléments de réponses aux questions suivantes :

- Est-il possible de conserver le pouvoir adhésif d'élastomères non vulcanisés après exposition plasma ?
- Quelle est la nature des mécanismes mis en jeu et quel est le rôle des additifs au cours de l'interaction plasma/élastomère et quelle est la durabilité des modifications de surface obtenues ?

Chapitre I : Etat de l'art

Sommaire

1	Introduction.....	25
1.1	Contexte du travail.....	25
1.2	Positionnement de la problématique.....	26
1.3	Solution envisagée et objectifs visés	27
2	Les élastomères et les matériaux élastomères.....	28
2.1	Généralités	28
2.2	Elastomères et déformation	29
2.3	Elastomères, vulcanisation et formulations	31
2.4	Adhésion des élastomères, énergie d'adhésion et adhérence	33
2.4.1	Généralités.....	33
2.4.2	Méthodes de caractérisation de l'adhésion.....	43
2.4.3	Méthode sélectionnée pour ces travaux.....	52
3	Le traitement plasma.....	55
3.1	L'état plasma	55
3.2	Le plasma froid : basse pression ou atmosphérique ?	58
3.2.1	La génération de la phase plasma.....	59
3.3	Les réactions entre particules dans un plasma froid	59
3.4	Les interactions plasma-surface.....	61
3.4.1	Interactions des ions positifs avec la surface.....	61
3.4.2	Interactions des radicaux et des neutres avec la surface	62
3.4.3	Interactions ions négatifs et électrons avec la surface.....	62
3.4.4	Interactions des photons avec la surface	62
3.4.5	Interactions des atomes excités métastables.....	63
3.5	Notions de gaine plasma et potentiels	63

3.6	Les réacteurs plasma utilisés durant cette thèse	65
3.7	Modifications de l'élastomère par exposition plasma	66
3.7.1	Compétition entre fonctionnalisation et ablation	66
3.7.2	Utilisation de mélanges de gaz	71
3.7.3	Rôle des additifs dans les formulations d'élastomères.....	76
3.7.4	Stabilité du traitement	83
3.7.5	Les traitements à pression atmosphérique.....	84
4	Conclusions.....	88
5	Références.....	90

1 Introduction

1.1 Contexte du travail

Aujourd'hui, ce sont plus de 800 millions de pneus qui sont produits par jour, ce qui représente à l'échelle mondiale 12 milliards d'unités par an et un marché de plus de 100 milliards de dollars. Avec une croissance moyenne de 2 % à 3 %, le marché du pneu est largement lié à celui de l'automobile à quelques exceptions près. Les Etats-Unis sont le premier producteur au monde avec 264 millions d'unités, le Japon est le second avec 160 millions d'unités : à eux deux, ils assurent 39,7% de la production mondiale. Les autres principaux pays producteurs sont européens ou asiatiques : la France, la Corée du Sud, l'Allemagne et le Royaume-Uni. Bridgestone est n°1 en Asie, Michelin n°1 en Europe. Tous deux talonnent Goodyear n°1 en Amérique du Nord.

Les pneumatiques sont composés de plus de 200 composants (matières premières) qui interviennent dans leur processus d'élaboration (Figure 1). On y trouve des polymères, des charges minérales, des fibres métalliques, des fibres textiles, des plastifiants, des adjuvants pour n'en citer que quelques uns.

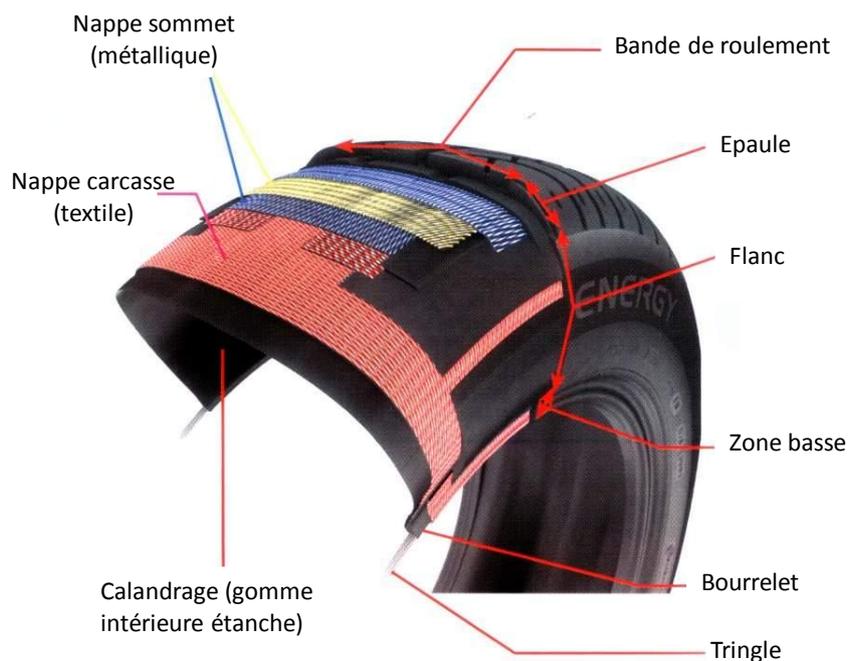


Figure 1: Représentation schématique d'un pneu.¹

Ces matériaux sont choisis pour leurs propriétés spécifiques (propriétés mécaniques, étanchéité à l'air, ...) et chacun d'eux joue un rôle précis dans la structure finale. Mais pour

que les propriétés d'usage requises soient atteintes, il est également indispensable d'avoir une excellente adhérence entre les différents composés identifiés sur la Figure 1.

Au cours de la fabrication du pneumatique (Figure 2), des couches d'élastomères non réticulés sont déposées successivement sur la carcasse (ensemble de nappes de câbles enrobés de gomme constituant le squelette du pneumatique, Figure 1). A ce stade, il est nécessaire d'obtenir une bonne tenue mécanique des interfaces polymère-polymère à l'état non vulcanisé car l'assemblage doit pouvoir être facilement manipulé pour être déposé dans la presse de cuisson sans que les côtes de l'empilement ne soient modifiées. Par ailleurs, il est nécessaire que ces mêmes interfaces résistent fortement à l'état vulcanisé pour éviter tout risque de décollement qui peut entraîner une dégradation du pneu durant son utilisation. L'adhésion entre les différentes couches qui constituent le pneu est clairement au cœur du problème du procédé d'élaboration.

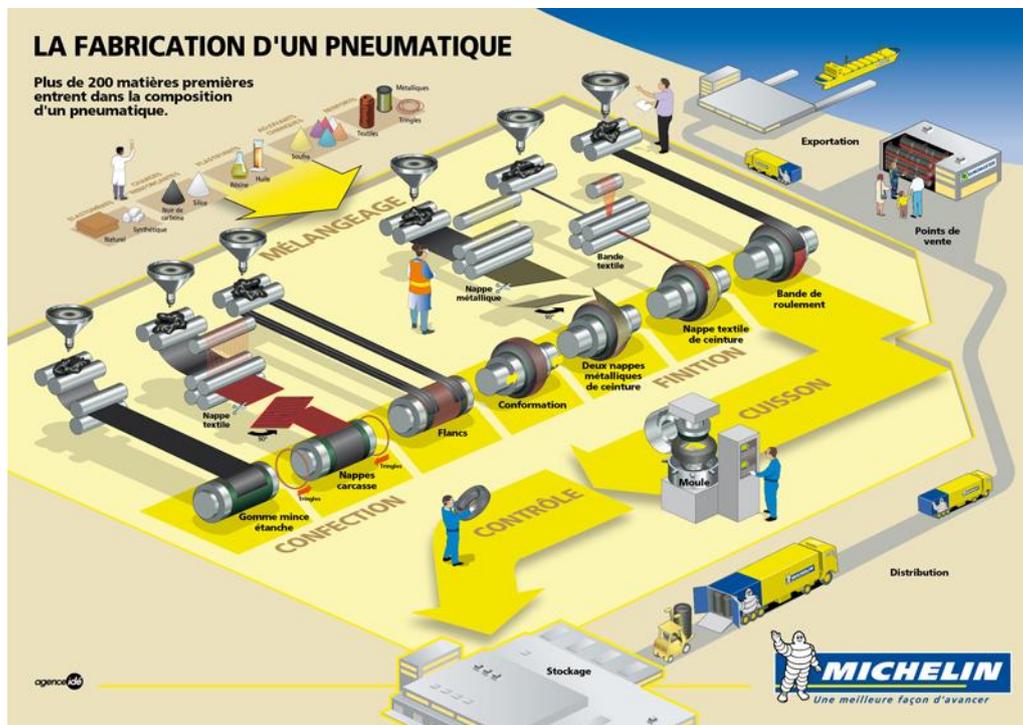


Figure 2 : Schéma de la fabrication d'un pneu : des étapes de mélangeage jusqu'à la distribution.1

1.2 Positionnement de la problématique

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'adhésion élastomère-élastomère non vulcanisés, encore appelée dans le monde industriel "adhésion à cru". Les élastomères non vulcanisés disposent généralement d'un bon pouvoir adhésif. Cependant, de multiples phénomènes physico-chimiques peuvent le dégrader (migration d'espèces chimiques, pollution, incompatibilité vis-à-vis de l'élastomère composant l'autre surface,

échelle de rugosité non appropriée, conditions de sollicitations inadaptées) et limiter la qualité de l'adhérence. Des conditions inappropriées d'assemblage peuvent également générer des interfaces vulcanisées fragiles. Bref, l'assurance d'une bonne qualité d'adhésion de l'assemblage non vulcanisé permet de garantir le respect des cotes de positionnement des produits et, par ce biais, la conformité du produit fini. Il n'y a pas, pour l'heure, de corrélation établie mais les analyses de la qualité des interfaces aux états non vulcanisés et vulcanisés sont indissociables pour garantir la conformité du produit fini. Pour répondre à ces exigences, deux conditions doivent être réunies lors de la formation du contact :

- établir un contact interfacial intime pour permettre aux forces intermoléculaires de se développer rapidement,
- favoriser les phénomènes d'interdiffusion de chaînes pour augmenter la résistance de l'interface.

De plus, le décollement et le repositionnement des pièces semi-finies dans les premiers instants de l'assemblage doit être possible.

Actuellement, pour que ces trois conditions soient réunies, des formulations élastomères/noir de carbone dans des solvants appropriés, sont utilisées pour réactiver les surfaces et améliorer les propriétés adhésives des semi-finis entre eux. Mais ces formulations, souvent toxiques pour l'opérateur, doivent être supprimés pour pouvoir répondre aux nouvelles normes environnementales et en particulier, la norme REACH qui a pour objectif d'améliorer la protection de la santé humaine et de l'environnement, tout en maintenant la compétitivité et en renforçant l'esprit d'innovation de l'industrie chimique européenne.

1.3 Solution envisagée et objectifs visés

Dans ce contexte, il paraît indispensable de disposer d'une nouvelle technologie « propre » qui permette d'augmenter les propriétés d'adhésion des interfaces non vulcanisées tout en garantissant au minimum les propriétés d'interface vulcanisées actuelles en n'utilisant aucun solvant. La technologie plasma présente un intérêt particulier puisqu'elle permet de modifier par voie sèche l'extrême surface des matériaux sans détériorer les propriétés massiques qui pilotent les performances du produit fini. Il est clair que le potentiel de cette technologie permettrait de répondre aux exigences des nouvelles normes environnementales.

L'objectif de ces travaux de thèse est d'explorer les possibilités de modifier sous exposition plasma, les propriétés physico-chimiques de surface d'un élastomère non vulcanisé afin de contrôler ses propriétés de tack ou collant instantané.

Ce premier chapitre doit donner aux lecteurs les connaissances théoriques et techniques pour mieux appréhender la problématique posée. Seront abordés successivement les matériaux élastomères, les grandes lois qui régissent l'adhésion entre deux matériaux élastomères, l'état plasma et les mécanismes d'interaction plasma/élastomère.

2 Les élastomères et les matériaux élastomères

2.1 Généralités

Les élastomères sont des composés macromoléculaires constitués de longues chaînes linéaires ou ramifiées et enchevêtrées (Figure 3). Le préfixe "élasto" rappelle les grandes déformations élastiques possibles et la capacité à retrouver la longueur initiale après déformation tandis que le suffixe "mère" évoque leur nature de polymères. Aujourd'hui, la dénomination "Élastomères ou caoutchoucs", regroupe aussi bien le caoutchouc naturel que les élastomères synthétiques.

Les élastomères ont une température de transition vitreuse (T_g) toujours inférieure à la température ambiante. Elle peut atteindre -125°C selon la composition chimique, la longueur et la micro-structure des chaînes.² Selon L.R.G. Treloar³ trois critères permettent de caractériser un élastomère :

- la présence de longues chaînes moléculaires avec des liaisons permettant la libre rotation,
- des forces intermoléculaires faibles entre les molécules,
- un pontage des molécules à quelques endroits le long de la chaîne pour former un réseau tridimensionnel qui apportera de la cohésion.

Ces caractéristiques mécaniques alliées à des propriétés d'imperméabilité, d'inertie chimique et d'une certaine stabilité aux changements de température en font des matériaux incontournables dans diverses applications industrielles.

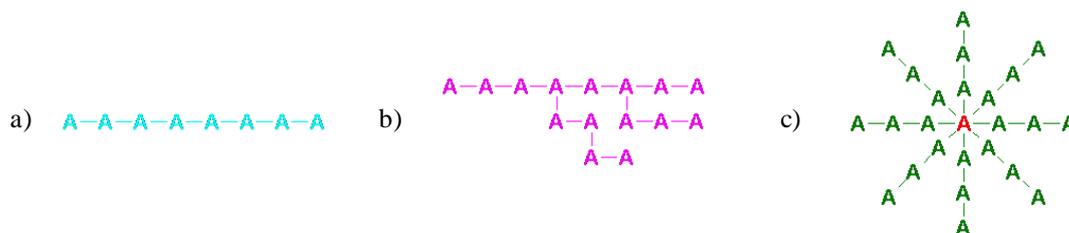


Figure 3 : Les différents types de configuration des polymères : a) polymère linéaire, b) polymère branché et c) polymère étoilé.⁴

2.2 Elastomères et déformation

A l'état "cru", c'est-à-dire non vulcanisé* ou non réticulé[†], les chaînes constituant l'élastomère sont indépendantes les unes des autres. A température ambiante, ce sont des liquides très visqueux, les forces de cohésion entre les chaînes polymères étant alors très faibles. Les chaînes macromoléculaires ne sont reliées entre elles que par des liaisons faibles (intermoléculaires) de London qui permettent un glissement inter chaînes dès que les contraintes dépassent quelques kcal/mol, créant ainsi un état de déformation permanent. Cet écoulement de chaînes les unes par rapport aux autres exclut toute stabilité dimensionnelle. La vitesse et la température de sollicitation sont des paramètres essentiels dans le comportement dynamique mécanique des élastomères qui est fréquemment étudié. La Figure 4 montre la variation du module élastique G' en fonction du temps. Différents comportements peuvent être identifiés en fonction du temps. Ces mêmes zones de comportement peuvent être identifiées en fonction de la température : la région vitreuse, la zone de transition, le plateau caoutchoutique et l'écoulement. Aux temps très courts ou aux températures les plus basses, les molécules sont immobilisées et le module est élevé. Il s'agit de la zone vitreuse. Lorsque la température augmente, les molécules acquièrent de la mobilité et l'on assiste dans une plage de temps relativement restreinte à une chute brutale de module. Cette zone correspond à la transition vitreuse. Vient ensuite le plateau caoutchoutique dont la longueur dépend fortement de la longueur des chaînes macromoléculaires. En l'absence de réseau 3D, les chaînes se désenchevêtrent totalement et l'on observe leur écoulement.^{5,6,7,8} Les molécules perdent leur forme initiale de pelote, forme la plus stable d'un point de vue entropique. Dans un premier temps, le polymère réagit comme un solide élastique, capable de stocker de l'énergie et de l'utiliser pour retrouver sa forme initiale (jusqu'à τ_{Rouse}). Les molécules se réorganisent ensuite et se libèrent des contraintes créées lors de la déformation. Ainsi, la

* Les ponts de réticulation sont constitués de liaisons sulfures.

† Les ponts de réticulation sont constitués de liaisons C-C.

déformation restant appliquée, elles retrouvent peu à peu leur forme de pelote. C'est ce que l'on nomme la relaxation du polymère (τ_{Rept}). Après τ_{Rept} , l'élastomère se retrouve dans un état fondu.

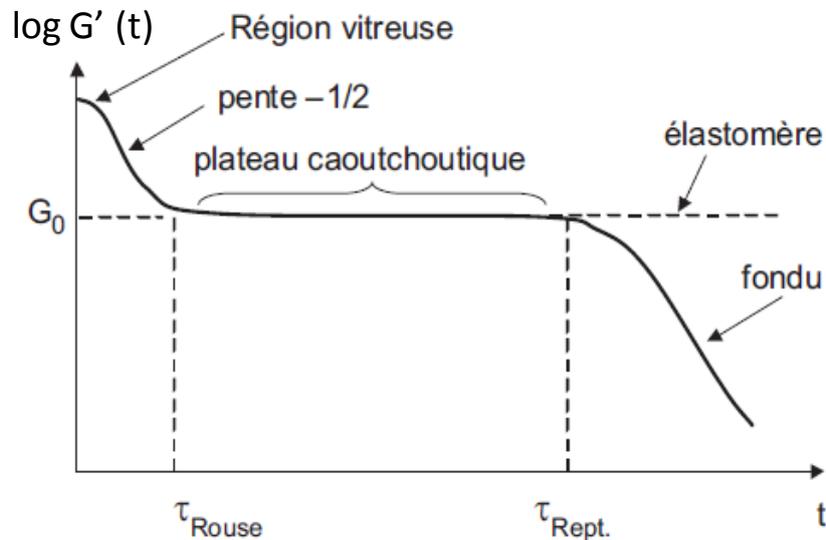


Figure 4 : Schéma de variation du module élastique G' en fonction de la température pour un polymère de grande masse moléculaire.⁹

Dans certains cas, lorsqu'une déformation est appliquée à un élastomère réticulé ou non, les chaînes macromoléculaires s'orientent dans la direction de la déformation. Ces chaînes sont alors en mesure de s'organiser sous forme de lamelles cristallines qui vont conduire au renforcement du matériau.

La viscoélasticité linéaire des élastomères peut également être décrite par le principe d'équivalence temps-température. Ce principe est une relation empirique basée sur l'observation de courbes viscoélastiques à différentes températures sur une gamme de fréquences superposables par une simple translation horizontale (a_T). Ce principe est applicable à la relaxation de contrainte, au fluage et aux mesures dynamiques et il est valable sur une gamme de température autour de la température de transition vitreuse, T_g .

L'équation de Williams-Landel-Ferry (WLF)¹⁰ (Equation(1)), permet de calculer le facteur de translation à partir de la connaissance de T_g et de deux constantes C_1 et C_2 , lorsque T_g est considérée comme étant la température de référence. Les constantes ont longtemps été considérées comme universelles, respectivement égales à 17,4 et 51,6. De nombreux travaux ont montré qu'elles dépendaient de la nature du polymère. Ces constantes déterminées par une méthode donnée, les mesures mécaniques dynamiques par exemple, sont applicables à tous

les comportements d'un même matériau lorsque le comportement viscoélastique est mis en jeu.

$$\log a_T = \frac{-C_1(T-T_g)}{C_2+T-T_g} \quad \text{Equation (1)}$$

Les courbes obtenues à différentes températures et fréquences ou vitesses de sollicitation peuvent être superposées les unes aux autres en les faisant glisser horizontalement avec le facteur a_T . On obtient alors une courbe unique appelée courbe maîtresse qui permet de déterminer le comportement d'un matériau hors du domaine de mesure.

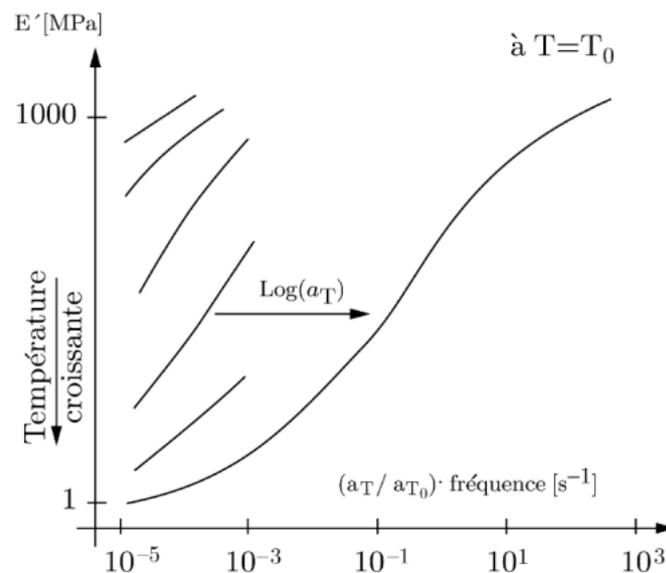


Figure 5 : Module d'élasticité E' en fonction de la fréquence à différentes températures et courbe maîtresse.¹¹

2.3 Elastomères, vulcanisation et formulations

A l'état pur, un caoutchouc n'a guère de possibilité d'application directe. La vulcanisation ou la réticulation qui va créer des liaisons fortes (covalentes), menant à la création d'un réseau tridimensionnel de chaînes qui limite très sensiblement les déformations, est essentielle pour atteindre le caractère élastique qui lui confère les qualités recherchées. Le procédé de vulcanisation a été développé au cours du temps depuis la découverte par Charles Goodyear¹² (1839), de l'effet de l'ajout de soufre au caoutchouc naturel conjugué à la température sur la transformation en matière élastique. Les travaux de Thomas Hancock, chercheur britannique, inspiré des matériaux réalisés par Goodyear, ont conduit à un dépôt de brevet en 1843 sur la vulcanisation peu de temps avant celui déposé par Goodyear aux Etats-Unis.¹³ Ce procédé qui a fortement évolué depuis consiste, à malaxer le caoutchouc brut avec le système de

vulcanisation composé de soufre ou d'un composé donneur de soufre mais aussi de différents additifs tels que l'oxyde de zinc et l'acide stéarique, des accélérateurs, des retardateurs puis de chauffer le mélange entre 140 et 200 °C pour activer les réactions chimiques complexes dans le matériau. L'ensemble se transforme en un matériau élastomère, beaucoup plus cohésif, stable dans une large gamme de température et résistant au fluage sous contrainte.

D'une manière générale, nous pouvons distinguer les réseaux formés par des systèmes de vulcanisation à base de soufre conduisant à la formation de ponts sulfures (mono, di et polysulfures) liant les chaînes polymère entre elles, des réseaux formés par des systèmes à base de peroxyde ou par irradiation (rayonnement γ ¹⁴ ou faisceau d'électrons¹⁵) pour lesquels ce sont des ponts C-C de fonctionnalité égale ou supérieure à 3 qui assurent le pontage entre les chaînes.

Pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux élastomères, outre cette formation du réseau 3D, des charges renforçantes sont également ajoutées. Le noir de carbone reste la principale charge renforçante des caoutchoucs pour les applications pneumatiques. Il se présente sous la forme d'agrégats de petites particules de carbone (20 nm - 50 nm)^{16,17} introduites dans le polymère et permet d'améliorer les propriétés de cohésion des élastomères.

¹⁸ Le caoutchouc est alors un matériau multiphasique composé de constituants avec des propriétés mécaniques différentes. D'autres charges comme la silice, les argiles ou autre nanocharges, par exemple, sont également fréquemment ajoutées. La Figure 6 montre l'évolution du module élastique pour de très faibles déformations en fonction de la température décrivant ainsi le comportement typique d'un élastomère lors d'une sollicitation dynamique à fréquence constante en fonction de la température, et ceci pour différents taux de charges renforçantes. On observe clairement une augmentation du module avec le taux de charges (Φ) et donc une amélioration des propriétés mécaniques.

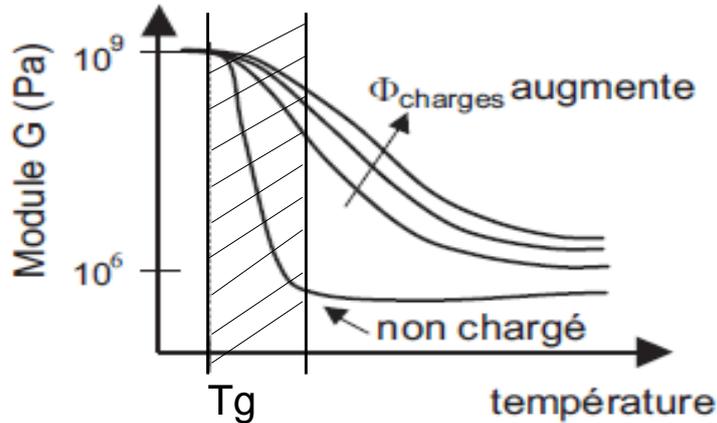


Figure 6 : Courbes typiques de l'influence du taux de charge sur la variation du module élastique en fonction de la température.⁹

Cette partie introductive sur les élastomères permet de comprendre tout l'intérêt d'utiliser des élastomères pour leurs propriétés mécaniques, mais également de mettre en avant la complexité de ces matériaux en raison de leurs formulations et des différences de comportements qui peuvent être observées.

2.4 Adhésion des élastomères, énergie d'adhésion et adhérence

2.4.1 Généralités

L'énergie d'adhésion correspond au travail des liaisons interfaciales qui se créent entre deux solides. L'énergie de séparation entre les deux solides est liée aux interactions interfaciales ou résistance intrinsèque de l'interface, mais également aux propriétés massiques de ces matériaux. On utilise alors le terme *Adhérence* qui caractérise plus spécifiquement la résistance à la rupture de l'assemblage.

Différentes études portent sur les variations des propriétés adhésives de formulations élastomère non vulcanisées en prenant en compte l'influence du type de polymère¹⁹, la présence de petites chaînes polymère¹⁹ ou de charges²⁰, le procédé de mise en œuvre²¹ ou encore les paramètres du test d'adhésion²² (temps de contact, pression, vitesse de décollement, température). Ces derniers ont une influence très importante sur l'énergie de séparation : cette énergie va typiquement croître avec le temps de contact, la vitesse de séparation, et dans une moindre mesure avec la pression de contact, mais de manière différente selon les matériaux. Si la variation de ces paramètres permet de tester un matériau pour une application industrielle bien définie, la compréhension des phénomènes associés

reste difficile. Cependant, quelques études de Gent²² et Hamed²³, ont pu mettre en évidence quelques phénomènes associés comme, par exemple, la capacité à fluer des élastomères et son importance pour obtenir des énergies d'adhésion ou d'autohésion élevées.

*Nous limiterons volontairement cette partie bibliographique à un aspect spécifique de l'adhésion des élastomères : le tack, collant instantané ou pégosité en français. En effet, le tack est la capacité de deux matériaux élastomères à résister à la séparation (dans ce cas, leur adhérence), après leur mise en contact **pendant un temps très court et sous une faible pression**.^{24,25} (voir également section 2.4.1.2)*

Si une capacité de tack suffisante est indispensable au positionnement et au maintien des pièces assemblées avant leur étape de vulcanisation, un excès de tack conduit au contraire à des difficultés de positionnement et à l'emprisonnement de poches d'air qui se traduisent par des défauts interfaciaux après vulcanisation. Le tack des élastomères est caractérisé par deux étapes : la formation et la séparation du contact.²⁶ Il dépend des propriétés de surface des matériaux (énergie de surface, rugosité de surface, ...), des mécanismes d'interdiffusion aux interfaces propres aux assemblages polymère/polymère, des propriétés de volume (viscoélasticité, « green strength », ...), ainsi que des conditions de mise en contact et de séparation (pression, temps, vitesse,...).^{27,28,29,30,31} Les constituants de la formulation sont également des paramètres très importants pour les propriétés de tack. La combinaison du ou des polymères et de tous les additifs permet d'obtenir les propriétés souhaitées par le concepteur. Certains élastomères sont connus pour adhérer sur eux-mêmes fortement comme le caoutchouc naturel alors qu'un assemblage de SBR (Styrene Butadiene Rubber) présentera des énergies de séparation plus faibles. Mais dans ces formulations complexes on retrouve également des additifs de faible masse molaire, en particulier les constituants du système de vulcanisation ainsi que les plastifiants, qui migrent en surface et qui détériorent les propriétés de tack en créant une couche de faible cohésion à la surface de l'élastomère empêchant les phénomènes d'interdiffusion des chaînes. Les propriétés d'adhérence des élastomères à d'autres élastomères ou d'autres substrats sont encore plus complexes et dépendent des couples mis en jeu.³²

Les élastomères comme tous les polymères sont également connus pour leurs propriétés viscoélastiques. Ces propriétés impliquent à la fois le caractère élastique et le caractère visqueux des matériaux. C'est une propriété importante dans le comportement en tack, mais

d'autres paramètres doivent également être pris en compte comme l'aptitude de ces matériaux à la fibrillation et leur capacité à stocker l'énergie dans les fibrilles ainsi formées. La capacité des chaînes macromoléculaires à interdiffuser à travers l'interface lors de la mise en contact des deux parties de l'assemblage joue un rôle essentiel pour la valeur mesurée de tack.^{33,34,35} La Figure 7 représente de façon schématique les étapes de formation d'une interface dans une configuration élastomère/élastomère, avec la présence de phénomènes d'interdiffusion avec l'augmentation du temps de contact.

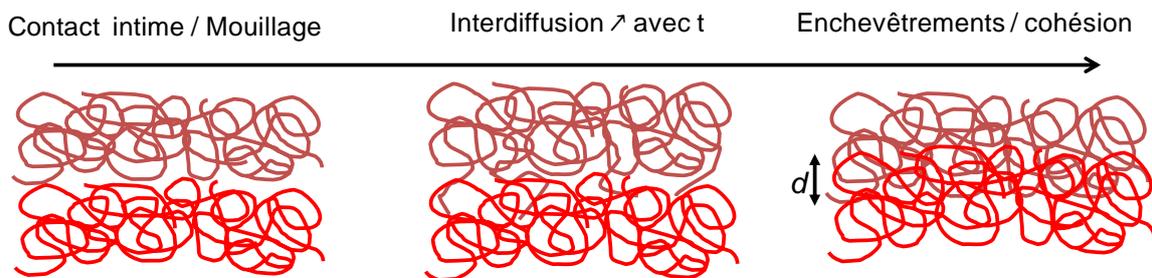


Figure 7 : Etapes de formation de l'interface élastomère / élastomère.

L'étude du comportement adhésif (ou du collant) s'appuie sur différents concepts, nécessaires pour tenir compte des nombreux paramètres qui interviennent. La variété des approches utilisées se traduit au travers des nombreuses théories sur l'adhésion[‡] et l'autohésion[§] qui ont été proposées et qui sont complémentaires.

2.4.1.1 Les théories de l'adhésion^{36,37}

Dans cette section, nous décrirons uniquement les théories de l'adhésion pertinentes pour comprendre le comportement des assemblages élastomères.

Théorie thermodynamique de l'adhésion (mouillabilité, interactions acide-base, ...)

Sharpe et Schonhorn³⁸ sont à l'origine de cette approche fondée sur des considérations thermodynamiques très simples. Cette théorie propose que, lorsque deux matériaux sont mis en contact intime (obtenu le plus souvent par mouillage), les forces interatomiques et intermoléculaires peuvent se créer à l'interface et peuvent assurer une énergie d'adhésion entre ces matériaux du même ordre de grandeur que leur énergie de cohésion. L'estimation

[‡] Adhésion (hétérohésion) ou tack adhésif : résistance de l'interface entre deux matériaux de composition chimique différente.

[§] Autohésion ou tack autohésif : résistance de l'interface entre deux matériaux de même composition chimique.

d'un travail réversible d'adhésion, grandeur thermodynamique à partir des énergies de surface des matériaux en contact, est alors possible. Fowkes^{39,40} a montré qu'en plus des interactions de London, les interactions accepteur/donneur d'électrons (ou interactions acide-base de Lewis) peuvent jouer un rôle primordial dans les mécanismes d'adhésion. Une telle approche permet de prendre en compte le rôle des liaisons hydrogène, souvent impliquées dans les joints adhésifs.

Théorie de la diffusion et de l'interdiffusion

Cette théorie proposée initialement par Voyutskii⁷⁴ et fondée sur la diffusion des polymères, attribue l'adhésion et l'autohésion des polymères à la diffusion des chaînes macromoléculaires (ou segments de chaînes) à travers l'interface entre les deux matériaux en contact et tendant à effacer l'interface originale comme le montre la Figure 8. L'interdiffusion des chaînes macromoléculaires ou des segments de chaînes ne peut se faire que si ces entités sont suffisamment compatibles et mobiles (conséquence du mouvement individuel des chaînes). La longueur d'interdiffusion sera égale au maximum à deux fois le diamètre de la pelote de polymère.

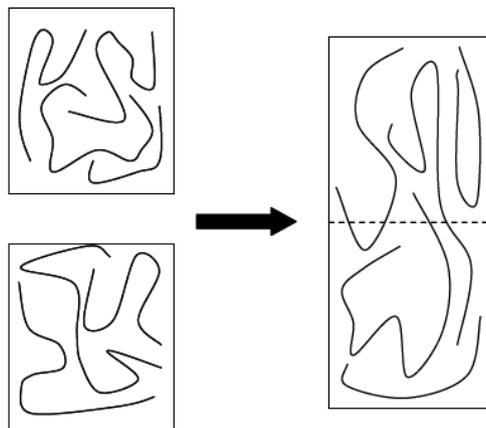


Figure 8 : Modèle de diffusion pour une interface élastomère/élastomère.⁴¹

Le mouvement individuel des chaînes de polymère a été étudié par de nombreux chercheurs. Rouse⁴² et Zimm⁴³ ont proposé des modèles 3D de déplacement de chaînes dissoutes dans un solvant. Sur la base de ces différents modèles, de Gennes a développé la théorie de la reptation pour des chaînes polymère dans une seule dimension (Figure 9). Cette théorie⁴⁴ suppose que la longueur de la chaîne polymère est très grande comparée à la distance moyenne entre obstacles (supposés fixes) dans un système 3D de molécules enchevêtrées. Elle suppose également que les mouvements possibles des chaînes sont fortement limités. D'un point de vue conceptuel, les molécules de polymère ne peuvent alors que glisser par

reptation au sein d'un tube dont le contour et les parois sont en quelque sorte définis par la présence des molécules voisines enchevêtrées. Le mouvement transversal de la molécule par rapport au tube est sévèrement restreint. Le temps de reptation ou de renouvellement du tube, τ_r , est défini comme le temps nécessaire pour le dégagement complet de la chaîne de son « tube » initial. Ce modèle, simple a priori, est bien adapté aux diffusions volumiques et cette théorie permet de modéliser la dynamique moléculaire des polymères fondus ou des élastomères non réticulés.⁴⁵

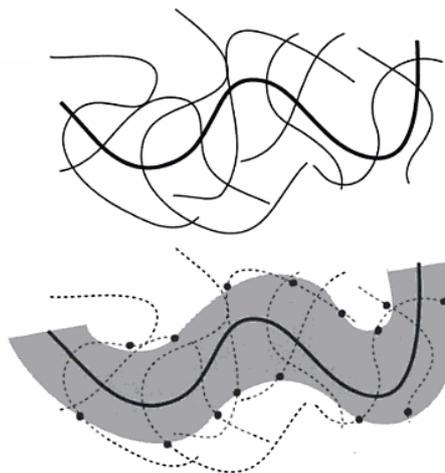


Figure 9 : Représentation schématique de la théorie de la reptation.⁴⁶

Le problème est plus complexe quand il s'agit de décrire le profil d'interdiffusion à l'interface entre deux polymères mis en contact. En effet, dans un premier temps, seules les molécules dont les chaînes sont au voisinage de l'interface peuvent diffuser au travers de cette dernière. Une discontinuité du profil de concentration à l'interface doit persister jusqu'à des temps de l'ordre de τ_r , voire au-delà. L'évolution du profil de concentration en fonction du temps à travers l'interface a été décrite par Tirrell⁴⁷ et Wool⁵⁹ et trois temps caractéristiques sont proposés. D'abord le temps d'enchevêtrement de Rouse, τ_e , qui correspond au temps nécessaire au déplacement des segments de chaîne sur une distance comparable au diamètre du tube.⁴² En second lieu, le temps de relaxation de Rouse, τ_{Rouse} , qui représente le temps nécessaire au mouvement des segments coordonnés à la longueur entière de la chaîne. Enfin, le temps de reptation ou de dégagement du tube, τ_r (voir également section 2.2), qui est le temps requis pour le dégagement complet de la chaîne de son « tube » initial. Il ne faut pas oublier un critère préliminaire pour que cette interdiffusion se produise qui est la compatibilité des élastomères mis en contact. En effet, si les deux élastomères ne sont pas miscibles, les chaînes de polymère ne pourront pas s'interpénétrer.

Théorie de la liaison chimique

La théorie de la liaison chimique a été proposée initialement par Buchan et Rae en 1946 pour un assemblage élastomère/laiton.⁴⁸ La formation de liaisons chimiques dépend de la réactivité intrinsèque des deux matériaux en contact. Une liaison chimique interfaciale est un véritable pont covalent entre les matériaux et est souvent obtenue par le biais de promoteurs d'adhésion, communément appelés agents de couplage. Ces espèces réagissent chimiquement avec, d'un côté, le substrat et, de l'autre, le polymère, créant ainsi un pontage chimique à l'interface. La rupture de telles liaisons chimiques nécessite une grande énergie intrinsèque. Ainsi, pour ce qui est des liaisons covalentes, la force typique est comprise entre 100 et 1000 kJ/mol, alors que pour ce qui est des liaisons physiques telles que les liaisons de van der Waals, leur énergie n'excède jamais 50kJ/mol. Cependant le nombre de ces liaisons reste faible.

Modèle rhéologique

Gent et Schultz⁴⁹ ont été les premiers à proposer un modèle rhéologique de l'adhésion mettant en évidence l'importance de l'énergie dissipée sur la mesure de la résistance interfaciale par un test de séparation tel que le test de pelage fréquemment utilisé pour évaluer les performances d'un assemblage à base élastomère. Ils ont montré que l'énergie de rupture G d'un joint adhésif pouvait être mise sous la forme d'un produit de deux termes :

$$G = W\Phi(V, T) \quad \text{Equation (2)}$$

Où W représente l'énergie réversible d'adhésion, liée aux propriétés superficielles des matériaux en contact $\Phi(V, T)$ est un facteur décrivant la dissipation irréversible de l'énergie au cours de la séparation des matériaux. Ce dernier facteur, qui dépend seulement des propriétés massiques varie avec la vitesse de séparation (V) et la température (T).

Ce modèle a été confirmé et complété par d'autres auteurs tel que Andrews et Kinloch⁵⁰, Maugis et Barquins⁵¹. L'énergie responsable de la propagation de la fissure est égale à $G-W$, G étant le taux de restitution de l'énergie élastique. On peut alors écrire :

$$G - W = W\Phi(V, T) \quad \text{Equation (3)}$$

La différence $G-W$ représente donc le moteur qui fait progresser la fissure, laquelle se propage selon une vitesse limite V . Le second membre de l'équation représente le freinage,

proportionnel à W , dû aux pertes viscoélastiques localisées en tête de fissure. Cette équation suppose implicitement qu'il n'y a qu'un seul mécanisme de dissipation. Ce n'est pas toujours le cas. En effet, lorsque les chaînes moléculaires sont extraites ou rompues lors de la propagation de la fissure, il y a une dissipation à l'échelle moléculaire. La présence de plusieurs mécanismes de dissipation, ayant des sensibilités en vitesse différentes, ne peut alors être prise en compte par une fonction de dissipation unique. Barquins et Maugis²⁹ ont alors établi la fonction de dissipation viscoélastique :

$$G-W = W\Phi(a_T V)^n \quad \text{Equation (4)}$$

où V est la vitesse limite de la fissure qui est fonction de la température au travers du facteur de translation WLF (William, Laubel et Ferry) a_T (voir section 2.2) et de n qui est une constante reliée à la nature des adhésifs (généralement 0,6 pour un élastomère).

En général, il est plus juste d'utiliser l'énergie intrinsèque de rupture G_0 déterminée lorsque les effets viscoélastiques de l'interface sont négligeables (vitesse de séparation faible ou température élevée) :

$$G = G_0\Phi(V, T) \quad \text{Equation (5)}$$

où G_0 dépend de W et des dissipations locales (moléculaires) φ au voisinage de l'interface.

Finalement, Carré et Schultz^{52,53} proposent de compléter ces modèles en exprimant l'énergie de rupture d'assemblages d'élastomères réticulés sous la forme :

$$G = W\Phi(V, T)g(M_c) \quad \text{Equation (6)}$$

où W est l'énergie réversible d'adhésion, $\Phi(V, T)$ est un facteur de la dissipation massique et $g(M_c)$ est un facteur de dissipation moléculaire (M_c est la masse moyenne entre deux nœuds de réticulation dans la zone dans laquelle se propage la fissure) qui prend en compte le fait que même si la dissipation viscoélastique est négligeable (dans des conditions de séparation à vitesse très lente et/ou température élevée), l'énergie mesurée reste plus importante que l'énergie réversible d'adhésion calculée sur la base des énergies de surface des matériaux en présence.

Théorie des couches de faibles cohésion et concept d'interphase

La première approche de ce concept a été proposée par Bikerman vers 1961⁵⁴ qui considère que l'attraction interfaciale est plus forte que la cohésion d'un des deux matériaux.

C'est la formation de couches interfaciales de faible cohésion dont l'origine est la présence de contaminants, la migration de produits de faible masse molaire à l'interface ou la présence de réactifs formés in-situ qui implique que la rupture se produit dans l'un des deux matériaux de manière cohésive ou dans une couche interfaciale de faible cohésion. La séparation n'est jamais ou rarement interfaciale^{55,56}. Cette approche peut être reconsidérée dans le cadre du concept plus général des interphases. En effet, ces interphases peuvent également provenir d'un gradient de propriétés mécaniques dû à la présence d'un taux de réticulation qui varie dans l'épaisseur du matériau. Ainsi, les propriétés mécaniques massiques seront différentes de celles du matériau dans la zone interfaciale. L'épaisseur de cette zone peut varier de quelques dizaines de nm à des valeurs beaucoup plus élevées, voire de dimensions macroscopiques. Par exemple, Pastor-Blas et al⁵⁷ montrent que les composés comme le stéarate de zinc ou les cires contenus dans les formulations élastomères migrent en surface pour créer une couche de faible cohésion.

2.4.1.2 Tack ou pégosité

Les études portant sur le tack peuvent être classées en deux grandes familles : d'une part, les études portant sur le comportement au tack d'adhésifs sensibles à la pression (PSA) et, d'autre part, celles portant sur le comportement des élastomères très souvent réticulés ou vulcanisés. Pour cette deuxième famille, il faut retenir les contributions essentielles d'A.N. Gent et des collaborateurs qu'il a formés ainsi que celles de P.G. de Gennes⁵⁸ et de son école (C. Creton, L. Léger) bien que les contributions de nombreux autres chercheurs ne doivent pas être oubliées (R.P. Wool, H. Brown, G.G.A. Böhm, A.J. Kinloch, M. Barquins, A. Zosel, K.R. Shull ...).^{29,58,59,60,61,62,63,77,89,90}

Les paramètres essentiels qui régissent le comportement au tack des PSA et des élastomères non réticulés sont connus.²¹ On peut citer plus spécifiquement :

- l'ensemble des paramètres qui influencent la formation et la séparation du contact tels que le temps, la pression, la vitesse de séparation, la température, l'humidité relative,³²
- l'état de surface initial des matériaux tel que la rugosité et la morphologie,⁶⁴

- l'établissement du contact moléculaire entre les matériaux pour favoriser la formation des liaisons interfaciales et les phénomènes d'interdiffusion de chaînes capables de résister à des contraintes importantes avant la rupture,⁶⁵
- les propriétés des chaînes polymères (longueur et distribution de masses, mobilité, ...),⁶⁶
- le comportement viscoélastique mais aussi le comportement aux grandes déformations,⁶⁷
- la composition des formulations et, en particulier, la présence de molécules de faible masse et/ou de charges.⁶⁸

L'un des aspects essentiels qui distingue les comportements des PSA et des élastomères non réticulés (ou vulcanisés) est lié à l'épaisseur des matériaux mise en jeu. En effet, les PSA sont habituellement déposés sous forme de films plus ou moins minces (typiquement de l'ordre de 100-200 μm) à partir de solutions (en phase solvant ou aqueuse) sur un substrat rigide. Par contre, les élastomères « industriels » (qui peuvent également constituer la base des PSA) sont utilisés très souvent à l'état de « fondu » à des épaisseurs de quelques mm, voire beaucoup plus. L'influence de la quantité de matière sollicitée lors de la séparation devient alors plus importante et les phénomènes de dissipation et la cohésion du matériau ne sont plus du même ordre de grandeur. Si le critère de Dahlquist, qui définit le caractère collant d'un matériau (module de cisaillement sur le plateau caoutchoutique $> 10^5$ Pa), est fréquemment relié à la diminution du tack des PSA, une telle relation n'est pas fréquemment utilisée pour les élastomères.⁶⁹

2.4.1.3 Conclusion

Nous venons de voir que les différentes théories de l'adhésion sont complémentaires pour contribuer à la compréhension des mécanismes d'adhésion, selon la nature des solides et des conditions de formation de la jonction adhésive ou de la séparation des élastomères assemblés. Cependant, leur importance respective dépend en grande partie du système considéré. Dans le cas d'assemblages élastomères, quatre mécanismes principaux, sont à considérer : l'adsorption, l'interdiffusion des chaînes, la coréticulation et la création d'interphase. Leur action est schématisée sur la Figure 10. Les mécanismes ne sont valables qu'à des échelles spécifiques : de l'échelle atomique pour les liaisons chimiques, quelques Angströms pour les liaisons intermoléculaires, à une distance de quelques micromètres, voire millimètres pour la migration des petites molécules.

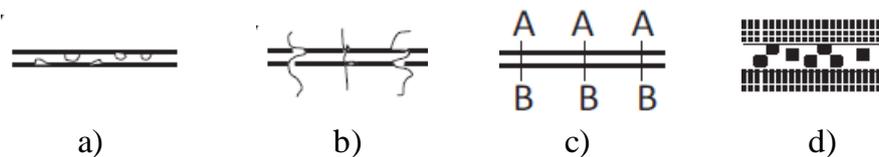


Figure 10 : Contribution à l'adhésion : (a)adsorption, (b) interdiffusion des chaînes, (c)interaction chimique, (d) concept d'interphase.⁷⁰

2.4.1.4 Ce qu'il faut retenir

Finally, the mechanisms of adhesion at elastomer/elastomer interfaces allowing to reach an optimum of interfacial resistance can be described as follows.⁷¹ The formation of an intimate contact in short times is primordial. It calls for the phenomenon of wetting of the interface which depends at the same time on the surface properties of the materials present but also on their rheological properties. Surface chemistry plays an important role in this mechanism as shown by the work of Sharpe and Schonhorn⁷² and of Fowkes et al.⁷³ The formation of air pockets which constitute at the same time obstacles to interdiffusion and weaknesses of vulcanized assemblies, must be avoided. Surface roughness is the other parameter which must be taken into account in the formation of the interface, in particular, when elastomers are loaded. Finally, creep mechanisms are essential to reach the intimate contact sought. Interdiffusion mechanisms between elastomer chains play an essential role in the resistance of the interface since the chains diffuse progressively from one side to the other to finally disappear.^{74,75,76} The resistance of the interface increases progressively to reach cohesive rupture when the chains are sufficiently entangled to be able to resist to interfacial separation. The limiting value of the resistance of the interface accessible is dictated by the resistance of the non-reticulated/vulcanized elastomer ("green strength"). The rate of loading of the interface will strongly influence whether it leads to chain extraction by sliding when the separation rate is low, or to the scission of these chains when the separation is too fast or the chain entanglements are high. The mass distribution of polymer chains, their microstructure and the presence of plasticizers as well as all the parameters which contribute to the mobility of the chains must be known precisely.

Surface modifications such as the exudation of small molecules, the presence of dust or even the oxidation phenomena must be excluded in order not to prevent the interdiffusion of chains and to avoid the formation of weak

cohésion. La formulation chimique et l'affinité des molécules les unes pour les autres constituent des aspects importants à considérer. Au-delà des paramètres évoqués ci-dessus, il faut rajouter des conditions d'environnement et de stockage des matériaux lorsqu'il s'agit de process industriels tels que la température et l'humidité, en particulier. De plus, en raison même du tack important des élastomères, la préparation d'éprouvettes planes et lisses se heurte à des difficultés particulières puisqu'il ne s'agit pas de les mettre en œuvre sous forme de solution, mais à l'état « fondu ». Enfin, l'évaluation des défauts interfaciaux est délicate alors que leurs conséquences sur les propriétés des matériaux vulcanisés peuvent se révéler extrêmement néfastes.

La compréhension des phénomènes permettant de conduire à des pistes d'amélioration du tack de formulations est loin d'être complète. Les évolutions des procédés sont essentiellement basées sur des connaissances empiriques. La protection des surfaces par des films pour éviter la pollution de la surface par l'environnement et l'introduction de résines tackifiantes⁷⁷ ou de plastifiants⁷⁸ dans la formulation sont habituellement retenues. Les propriétés de surface et les propriétés massiques ne sont pas indépendantes et la modification de ces propriétés visant à augmenter les propriétés de tack demande une bonne connaissance des contributions des différents mécanismes.⁷⁹ L'introduction de charges dans la formulation est, en général, connue pour réduire les propriétés de tack. Néanmoins, le comportement dépend tout à la fois de l'élastomère et de la nature ou du taux de charge (silice, noir de carbone, ...). Il a été montré, par exemple, un comportement singulier pour le caoutchouc naturel qui possède de meilleures propriétés de tack après introduction de charges (silices silanisées, noir de carbone...) dans sa composition.^{80,81}

2.4.2 Méthodes de caractérisation de l'adhésion

2.4.2.1 Méthodes expérimentales

Différentes méthodes sont disponibles pour mesurer le niveau d'adhérence. La partie suivante sera consacrée au principe des différentes techniques de mesure de l'adhésion instantanée ou tack.⁸²

L'estimation du pouvoir adhésif entre deux matériaux élastomères peut faire l'objet d'une appréciation purement qualitative. Néanmoins, différents tests ont été développés depuis plus de 50 ans pour quantifier au mieux l'influence de différents paramètres sur les valeurs mesurées. Ces tests, certes très divers, reposent tous sur la mesure de la force nécessaire à séparer les matériaux mis en contact pour des durées de contact variables mais relativement

courtes. On distinguera les tests qui utilisent un substrat rigide au contact du matériau élastomère ou du PSA de ceux qui s'intéressent au contact entre deux élastomères ou films de PSA. Dans le premier cas, les mécanismes d'interdiffusion de chaînes sont absents et ce sont essentiellement les interactions interfaciales et les mécanismes de dissipation viscoélastique qui interviennent. Les tests que l'on peut citer sont les suivants :

Le « **tack à la boucle** » (Quick Stick test⁸³ ou Loop tack test⁸⁴) : mesure de la force d'arrachement d'une bande souple amenée au contact d'une surface adhésive qui correspond à une force de pelage suite à une pression appliquée faible et un temps de contact court (quelques secondes).⁸⁵

Le « **tack à la sonde** » (Probe Tack method)⁸⁶ : mesure de la pégosité au cours de la séparation à vitesse contrôlée d'une sonde cylindrique ou hémisphérique mise au contact d'une surface adhésive sous forme d'un film mince déposé à partir d'une solution (phase solvant ou latex) sur une surface plane d'acier. La méthode de la sonde (Probe tack method) a été d'abord analysée par Wetzal, puis reprise par d'autres auteurs, notamment Hammond^{87,88} qui a développé un instrument commercialisé (Polyken probe tack tester). Dans tous les cas, une sonde de poids et de dimensions connus est amenée brièvement au contact d'une surface adhésive visqueuse et est ensuite écartée à une vitesse prédéterminée. La force de séparation est mesurée par un système de capteur et d'enregistreur. Barquins et al²⁹ ont confirmé que la courbe expérimentale donnant la force en fonction du déplacement coïncide avec les données théoriques dans le cas, par exemple, du contact d'une bille de verre avec une surface de polyuréthane (Figure 11).

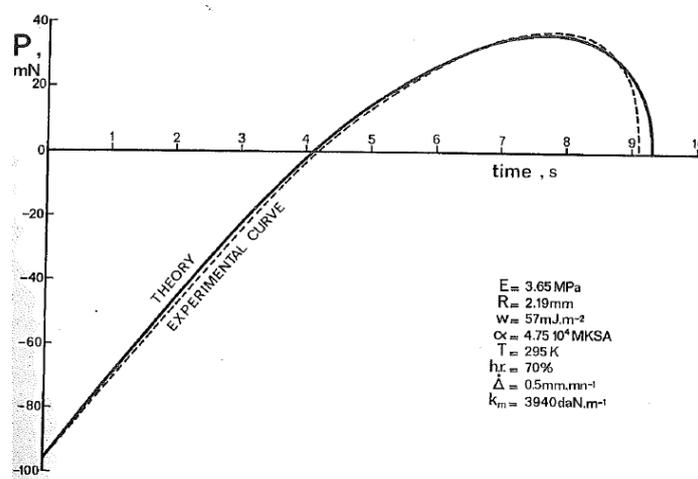


Figure 11 : Force d'adhérence en fonction du temps d'une bille de verre sur une surface de polyuréthane.²⁹

Parmi les travaux relatifs à l'usage d'une sonde plane, il faut citer les nombreux travaux de Zosel^{89,90} et Creton^{91,92} qui ont contribué à la compréhension des mécanismes d'adhésion impliqués dans ce domaine. Cependant, il s'agit principalement, d'interfaces PSA / substrat rigide de type acier, verre, ...

Le « **tack à la boule** » (Rolling ball tack test)⁹³ : adapté à des matériaux présentant une pégosité importante. Une balle en acier est mise à rouler d'une hauteur donnée sur un plan incliné selon un certain angle pour finir sa course sur un film d'élastomère. La distance parcourue jusqu'à l'arrêt de la balle est mesurée. Plus la distance est faible, plus le tack est important.

Le « **tack au tambour** » (Rotating drum method)⁹³ : le principe est d'utiliser une roue polie appuyant sur un tambour tournant recouvert sur sa partie extérieure de l'élastomère à analyser pour mesurer la résistance à l'abrasion du matériau.

Le **test du pendule de Gent ou pendule de Lüpke**^{94,95} : le principe repose sur l'étude du rebond d'un pendule, supportant un disque d'élastomère, contre un substrat de verre (ou un élastomère). On peut alors mesurer des temps caractéristiques : temps d'impact, temps de rebond et temps de contact qui varie selon les matériaux et les configurations étudiées. C'est le seul test qui permette d'atteindre des durées de contact très courtes ($\ll 1$ s).

Le **test de Johnson, Kendall et Roberts (JKR)**¹⁰⁰ dont le principe repose sur le contact entre un hémisphère d'élastomère et une plaque rigide, est une méthode souvent utilisée pour accéder à l'énergie thermodynamique d'adhésion entre deux solides lorsque la charge appliquée est négligeable. Ainsi, la zone de déformation peut être limitée, les pertes viscoélastiques sont négligées et l'évolution de l'aire de contact est déterminée assez facilement tout au long du processus lorsque l'un des deux matériaux est transparent. Mais ce test n'a, à notre connaissance, pas été employé dans le cas d'un contact élastomère/élastomère non réticulés, en raison de la difficulté rencontrée pour démouler des hémisphères d'élastomères non réticulés présentant des surfaces lisses et sans défauts.

Comme le montre le large panel de tests de mesure de l'adhésion et de l'autohésion donné ci-dessus, le choix de l'un ou de l'autre de ces tests dépend de la nature et des propriétés intrinsèques des matériaux (énergie de surface, rugosité de surface et propriétés viscoélastiques), mais aussi des conditions expérimentales (géométrie des échantillons, vitesse d'impact et de séparation, force de contact, durée de contact, ...).

L'utilisation de différents tests permet d'accéder à une échelle de durée de contact très large en utilisant, par exemple, le test du pendule pour les temps très courts (inférieurs à 0,1 s)¹⁹, le

test de la sonde pour des temps de contact plus importants (de 1 s à 1000 s) et enfin, le test du pelage pour des temps de contact supérieurs à 1000 s (Figure 12).

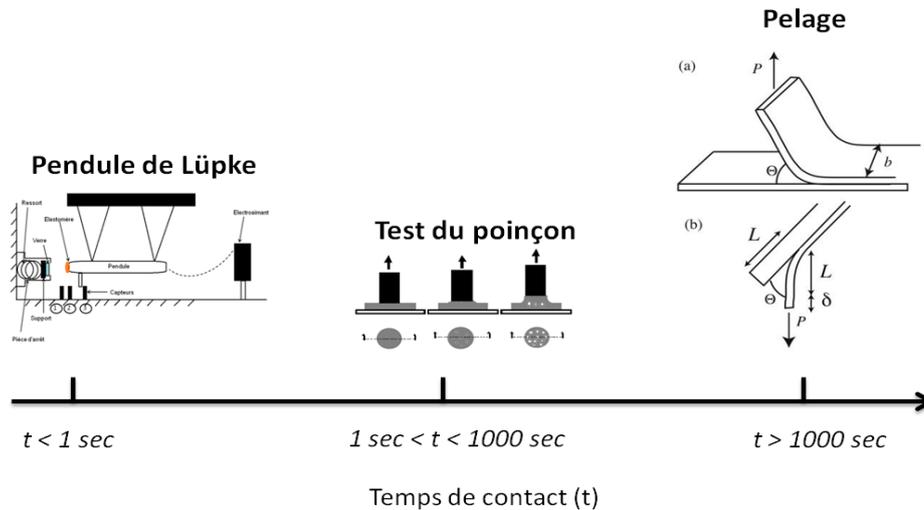


Figure 12 : Les différents tests de mesure de l'adhésion.

2.4.2.2 Modèles mécaniques de l'adhésion entre solides « mous »

Les modèles de Hertz, DMT et JKR

Comprendre l'adhésion de deux solides mous n'est pas simple. Les solides mous tels que les élastomères ont le plus souvent un comportement viscoélastique non linéaire qui complique beaucoup le développement de modèles prédictifs et quantitatifs. D'un point de vue pratique, la caractérisation de l'adhésion entre des solides viscoélastiques très déformables est particulièrement difficile car les mécanismes de déformation sont souvent très délocalisés. Il est alors difficile de dissocier les phénomènes se produisant près de l'interface de ceux se produisant dans la masse. Plus généralement, ce type d'études nécessite une bonne maîtrise des paramètres et conditions d'essai. Comme nous venons de le voir, la température et la vitesse de sollicitation sont les premiers paramètres importants à connaître car plus la température augmente et/ou plus la sollicitation est lente, plus le matériau est déformable car le glissement des chaînes est favorisé, les enchevêtrements physiques ne jouant pas leur rôle de ponts de réticulation temporaires.^{96,97} D'autres paramètres, tels que le type de liaisons qui compose le matériau, la topologie du réseau c'est à dire s'il comporte de longues chaînes ou non et s'il possède des défauts tels que des chaînes pendantes, sont à prendre également en compte.⁹⁸ L'état des surfaces est aussi un paramètre à prendre en compte. En effet, l'adhésion peut être dépendante de la rugosité des surfaces ainsi que de leur contamination par d'autres constituants.^{97,98,99}

D'un point de vue historique, l'étude du contact entre deux solides élastiques a débuté avec les travaux d'Hertz en 1880.^{99,100} Ses recherches prennent en compte les effets de la géométrie des matériaux en contact sur les propriétés de déformation locales et ont conduit à la théorie hertzienne de la déformation élastique. Plus précisément, les résultats portent sur les forces et les déformations élastiques générées par un contact circulaire entre deux sphères ou une sphère et un plan (Figure 13). La théorie proposée relie la force appliquée à la taille de la zone de contact par la relation : $a^3 = 3PR/4E^*$, où P est la force appliquée au système, a le rayon de l'aire de contact, E^* le module complexe donné par $E^* = \sqrt{E' + iE''}$.

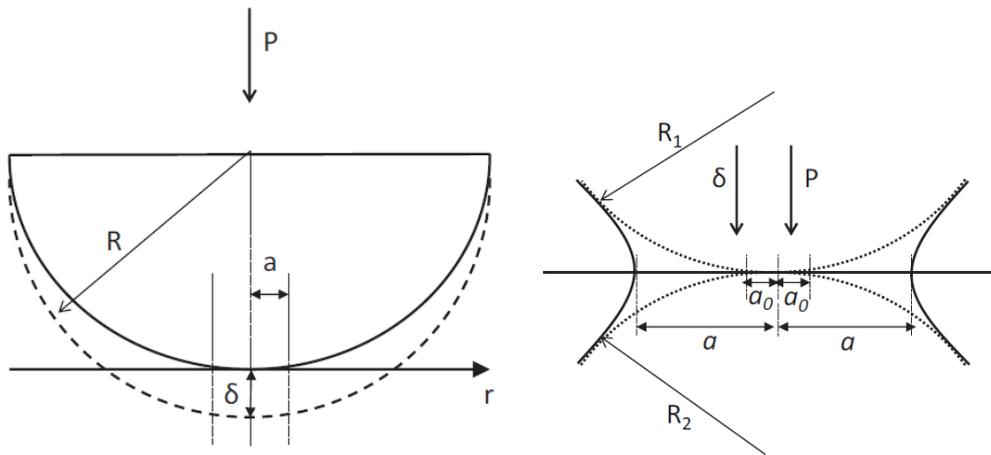


Figure 13 : Evolution des tests sur des solides élastiques mous (Hertz à gauche et JKR à droite) avec R , R_1 et R_2 les différents rayons des sphères, a (Hertz) et a_0 les rayons des aires de contact, a (JKR) le rayon résultant, P la pression appliquée et δ l'enfoncement.

Derjaguin, Muller et Toporov^{101,102} ont également proposé un modèle appelé couramment DMT. Dans ce modèle, le profil de contact est le même que pour le modèle hertzien, mais avec des interactions attractives en dehors de la surface de contact.

$$a^3 = \frac{3R}{4E^*} (P + 4\gamma\pi R) \quad \text{Equation (7)}$$

Cette approche est applicable dans le cas de systèmes de faibles rayons et de modules d'élasticité relativement élevés et pour des niveaux d'adhésion faibles.

Les travaux de Hertz sur les matériaux élastiques ont été repris dans les années 1970 par Johnson, Kendall et Roberts^{99,100} (théorie JKR) dans le cas de systèmes mous pour lesquels les forces d'adhésion ne peuvent plus être négligées. Leur théorie tient compte des forces d'adhésion pouvant exister entre deux solides mous en contact. Dans ce cas, la différence avec

l'aire de contact définie par Hertz n'est plus négligeable (Figure 13) et ils prédisent la taille de l'aire de contact par la relation :

$$a^3 = \frac{PR}{k} \left[1 + \frac{3\pi wR}{P} + \frac{6\pi wR}{P} + \left(\frac{3\pi wR}{P} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \text{Equation (8)}$$

Avec $\frac{1}{k} = \frac{1-\nu^2}{E}$ où E est le module d'Young, ν le coefficient de Poisson, w l'énergie thermodynamique d'adhésion, a le rayon de contact, R le rayon de la sphère et P la force appliquée.

Dans ce test, il existe deux étapes importantes, la charge et la décharge. La Figure 14 représente l'évolution de l'aire de contact en fonction de la charge pour le test JKR. L'étape de chargement permet au matériau élastique de se déformer pour élargir la zone de contact. Lors de cette étape de compression, la force appliquée augmente et la région de contact s'élargit progressivement. Lors du déchargement, la zone de contact diminue jusqu'au point de force nulle. Si on continue à décharger, on va commencer à déformer le matériau élastique. Pour une certaine force de traction, la situation devient instable : l'aire de contact rétrécit brusquement et le matériau élastique se détache de l'autre matériau.

La présence de forces d'adhésion est décrite par l'existence d'une aire de contact finie entre les surfaces quand le chargement est nul et par le fait que des forces externes sont nécessaires pour séparer les deux surfaces caractérisées par une géométrie et une énergie de surface données.^{103,104} La déformation induite par les forces attractives de surface entre les solides de module élastique élevé comme le métal ou le verre, est faible au point d'être confondue à des effets de rugosité de surface.

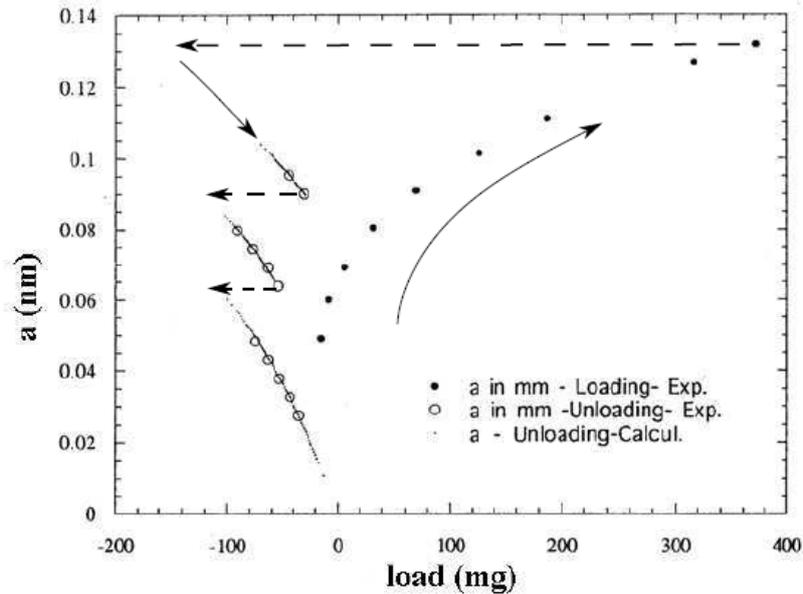


Figure 14 : Courbe représentant l'aire de contact en fonction de la charge lors d'un test JKR.¹⁰⁵

2.4.2.3 Importance du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre important dans l'adhésion des élastomères. Suivant la gamme de temps considérée, différentes théories (vues précédemment), peuvent être applicables et plusieurs contributions peuvent expliquer la variation de l'adhésion. Les principaux facteurs pouvant intervenir, selon une échelle de temps de contact croissante, sont les suivants :

- la mouillabilité forcée et, a fortiori, l'évolution de l'aire de contact,
- la déformabilité du matériau, voire sa relaxation,
- la réorientation et la réorganisation de groupements à l'interface,
- la formation de liaisons fortes entre les deux matériaux en contact,
- l'interdiffusion, d'abord de courtes chaînes, puis de chaînes plus longues.

Davis et al¹⁰⁶ (Figure 15) se sont intéressés aux mécanismes de séparation de matériaux mous aux faibles temps de contact dans une géométrie de contact sphère/plan. Deux élastomères sont considérés : un réseau de polydiméthylsiloxane PDMS et un copolymère styrène-butadiène SBR non réticulé. Des interfaces non symétriques hémisphère de verre / film plan d'élastomère sont étudiées. De plus, une interface SBR / SBR non réticulé est comparée. Pour cela, un revêtement à partir d'une solution de SBR dans du toluène est spin-coaté sur l'hémisphère de verre. Les conditions de mise en contact et de test ne varient que par la durée

du contact imposée comprise entre 40 ms et 10 s. La vitesse de séparation est élevée et ne permet pas de considérer que le test est réalisé dans des conditions d'équilibre.

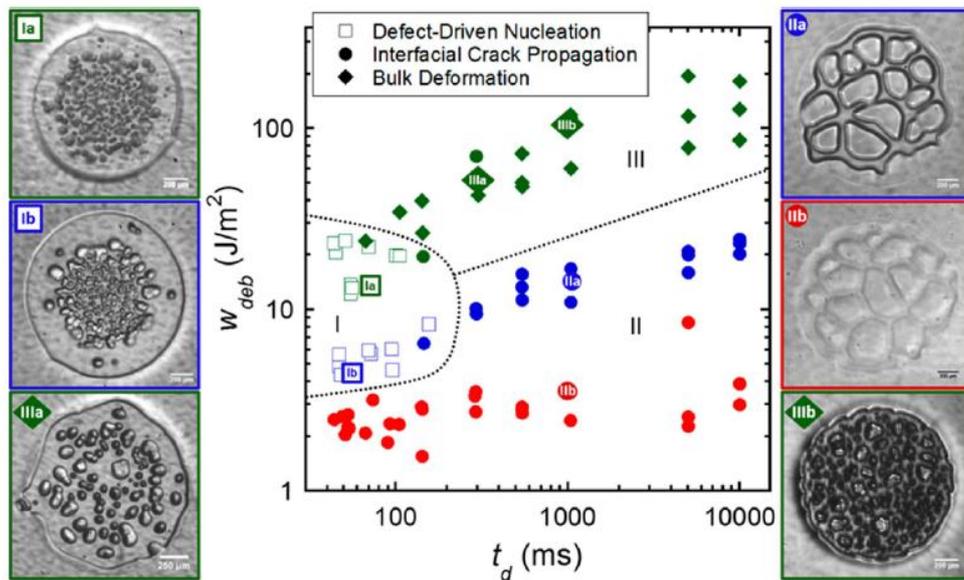


Figure 15 : Travail de séparation en fonction du temps de contact pour les différents systèmes testés. Les symboles rouges correspondent à l'interface PDMS/verre, les bleus à l'interface SBR/verre et les verts à l'interface SBR/SBR. Les zones de défauts sont visualisées sur les photos pour les différents points indiqués sur la figure.¹⁰⁶

Il est important de noter que le contact se forme de manière hétérogène dans la zone de contact même pour des surfaces lisses comme le verre et des polymères fortement déformables. Pour un système réticulé (PDMS / verre), aucun effet spécifique de la durée de contact sur le type de rupture n'est observé. Pour un système non réticulé (SBR / verre), l'augmentation de la durée de contact permet l'évacuation des bulles d'air piégées et une diminution de la taille des défauts interfaciaux. Par ailleurs, un meilleur contact s'établit grâce au réarrangement et à la relaxation des chaînes polymère. Il est plus particulièrement mis en évidence l'augmentation de l'énergie de séparation pour le système symétrique SBR / SBR non réticulé pour lequel les mécanismes d'interdiffusion de chaînes sont capables de renforcer la résistance de l'interface. Les auteurs mettent en évidence le temps nécessaire pour que la reptation des chaînes soit suffisante pour conduire à une propagation de la fracture non plus à l'interface mais dans la masse du film à partir de cavités nucléées à l'interface.

Les travaux de Smittipong et al⁹⁵ (Figure 16) portant sur le tack de caoutchouc naturel et de polyisoprène de synthèse non réticulés ont permis de comparer l'influence du temps de contact t sur le comportement d'interfaces verre/élastomère (V / E) et élastomère/élastomère

(E / E) sur un très large domaine (quelques ms à 10^4 s) en mettant en œuvre le test du pendule de Lüpke et le test du poinçon. Une loi puissance du type $G \cong t^b$ est observée pour quasiment l'ensemble des systèmes testés avec une constante b qui dépend à la fois du système (V / E ou E / E) et de la géométrie du test. En effet, la vitesse de séparation est beaucoup plus élevée et estimée à 30 000 mm/min (et non maîtrisée) pour le test du pendule que pour le test du poinçon (10 mm/min). Les énergies de surface des différents polymères étudiés sont très voisines et seule la différence d'énergie dissipée lors de la séparation permet d'expliquer la différence de comportement. Celle-ci résulte de mécanismes interfaciaux impliquant une couche de faible cohésion, une interdiffusion de chaînes ou encore de propriétés massiques différentes.

Le rôle de la couche de faible cohésion créée par les composants non caoutchoucs présents dans le caoutchouc naturel sur le comportement d'un contact WNR / verre a pu être clairement mis en évidence pour les durées de contact les plus faibles. Leur extraction conduit à un accroissement important de G dans les deux types de contact. Il est intéressant de noter également que le mécanisme d'interdiffusion de chaînes à l'interface E / E comparée à l'interface impénétrable que représente le contact avec le verre agit dès les durées de contact les plus courtes et augmente l'énergie dissipée lors de la séparation en accord avec le modèle rhéologique de l'adhésion. Cette augmentation est plus importante pour les durées de contact plus élevées expérimentées dans le test du poinçon.

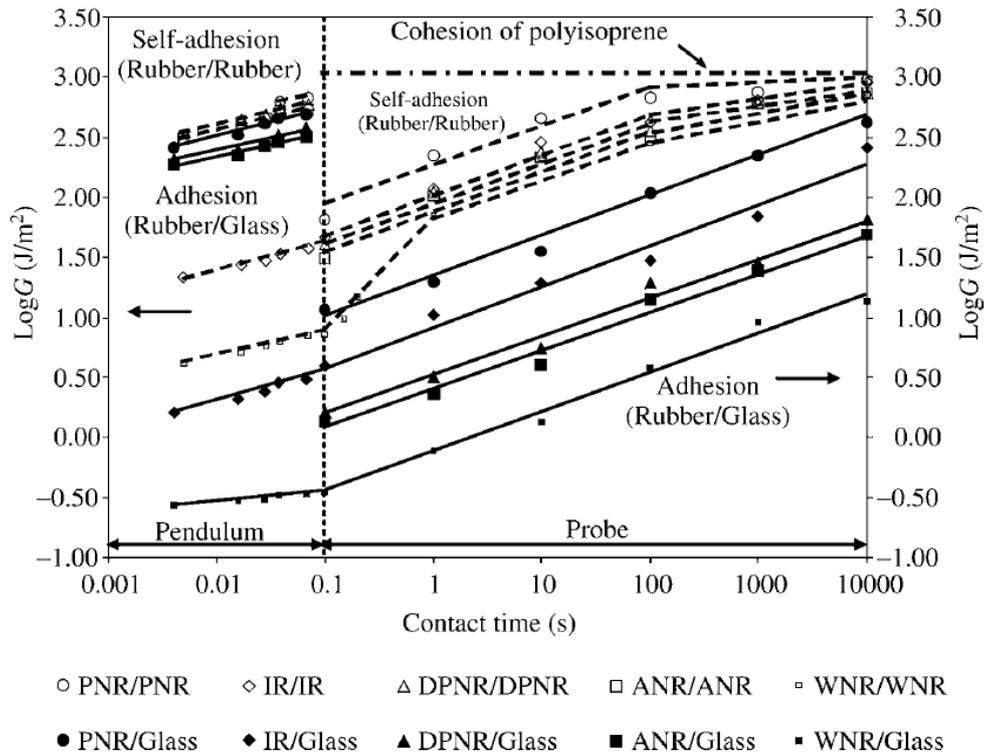


Figure 16 : Variation des énergies de tack pour les systèmes verre / élastomère et élastomère / élastomère dans les tests du pendule de Lüpke et du poinçon.⁹⁵

Tous ces phénomènes apportent un accroissement de la résistance de l'interface au cours du temps et l'obtention d'un certain niveau d'adhésion à l'équilibre, aux temps longs. Aux temps courts, (typiquement quelques secondes) on observe une faible déformation de surface, due à la pression de contact, mais celle-ci est très rapidement suivie d'un étalement du polymère sur la surface.^{107,108}

2.4.3 Méthode sélectionnée pour ces travaux

Dans le cadre de notre étude, ce sont les tests permettant d'accéder à l'autohésion ou à l'adhésion entre deux matériaux élastomères susceptibles d'interdiffuser que nous utiliserons. Des tests préliminaires nous ont permis de conclure que le test du poinçon et le pendule de Lüpke n'étaient pas appropriés pour notre étude car ils ne nous permettent pas d'obtenir des résultats reproductibles, du fait du tack trop important et de la faible cohésion des élastomères étudiés.

Nous avons alors opté pour un test de type « JKR », qui a été décrit dans la littérature à plusieurs reprises. Beatty¹⁰⁹ a proposé une méthode simple de mesure de tack reprise par Mikrut et al¹¹⁰ telle qu'illustré sur la Figure 17. Dans ce test, deux substrats d'élastomère réticulé (20 × 20 × 2 mm) sont déformés par compression par une plaque présentant un orifice

circulaire afin d'induire une courbure. Ces deux surfaces sont amenées en contact et pressées avec une force de 2,5 N pendant 10 min. La force de séparation est enregistrée pour une vitesse de séparation de 4 mm/min et la valeur maximale de la force de séparation est déterminée. L'aire de contact est calculée à partir du rayon de courbure du substrat.

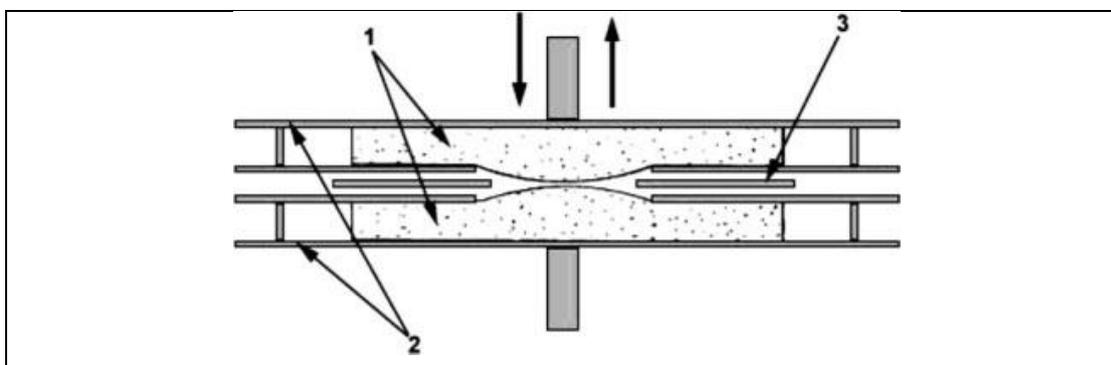


Figure 17 : Principe du Tel-tack test développé par Mikrut et al.^{110,111} (1 : substrat d'élastomère, 2 : pinces, 3 : séparateur).

Ce test a été utilisé pour mettre en évidence le rôle de chaînes libres ou de chaînes pendantes (semi-ancrées) sur le tack de réseaux de polydiméthylsiloxane tant d'un point de vue de la quantité de ces chaînes que de leur masse molaire.

Pirelli¹¹² a breveté le dispositif illustré sur la Figure 18, qui repose clairement sur les équipements proposés précédemment. Les avantages apportés par le test breveté résident selon Giese et Schuster¹¹³ dans le support mis au point et la surface limitée mise en contact (environ 180 mm² soit une surface circulaire de 15 mm de diamètre). Il est ainsi possible d'atteindre des conditions de contact définies en termes de pression et durée. Par ailleurs, l'utilisation de surfaces convexes permet d'éliminer la formation de bulles d'air pendant la formation du contact. La même analyse des résultats que celle effectuée pour le test à la sonde est alors possible puisque la force de séparation est enregistrée en fonction du temps à vitesse de séparation constante. Des films de 2 à 4 mm d'épaisseur peuvent être considérés sur une large gamme de températures comprises entre la température ambiante et 80 °C. Des durées de contact de 10 à 120 s sont prises en compte ainsi que des vitesses de séparation allant de 70 à 250 mm/min.

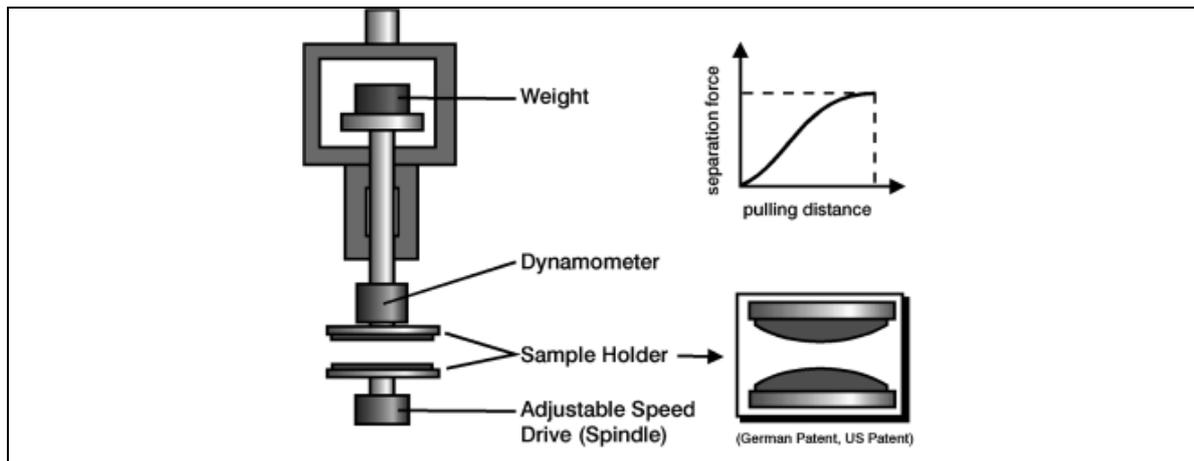
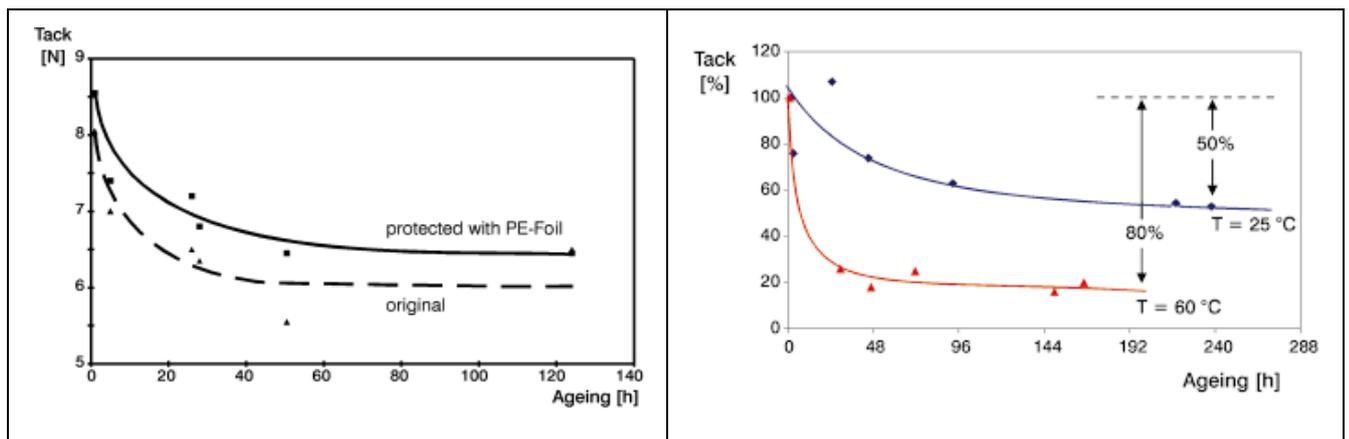


Figure 18 : Vue schématique du test de tack breveté par Pirelli.¹¹³

L'effet de différents additifs dans des formulations non réticulées a été étudié à l'aide de ce test. Nous pouvons retenir, par exemple, le rôle des résines phénoliques, cires et stéarate de zinc dans des formulations non réticulées à base de SBR (de différentes microstructures) ainsi que, d'une part le rôle du film protecteur utilisé lors de la préparation des films et d'autre part la température lors de vieillissements, comme le montre la Figure 19.¹¹³ L'augmentation de la température favorise la migration de la résine en surface qui crée alors une couche de faible cohésion et provoque une chute significative du pouvoir adhésif de l'élastomère. Le film de



protection, permet également de protéger la surface d'éventuelles contaminations de surface qui sont défavorables au tack des élastomères.

Figure 19 : (Gauche) Influence du film de protection durant la conservation à température ambiante (22 °C) et humidité relative (55 %) sur le tack d'un mélange SBR et (Droite) Influence de la température (25 et 60 °C) sur le tack d'une formulation comprenant une résine phénolique (5 phr) en fonction de la durée de conservation d'un mélange SBR.¹¹³

Dans ce type de test qui induit une séparation, il est très important d'associer au travail de séparation la localisation de la rupture¹¹⁴ :

- lorsque la fracture se propage à l'interface, la rupture est dite « adhésive »,

- lorsqu'elle apparaît dans l'un des matériaux à une distance plus ou moins importante de l'interface, la rupture est dite « cohésive ».

Pour résumer, cette première partie bibliographique nous a permis de montrer que l'adhésion des élastomères était régie par de nombreux paramètres. Aujourd'hui, pour obtenir un pouvoir adhésif suffisant, il est important de supprimer le vieillissement et la migration des additifs nuisant aux propriétés d'adhésion des interfaces. Dans ce contexte, et avec l'établissement des nouvelles normes REACH, il paraît indispensable de disposer d'une nouvelle technologie « propre » qui permette d'optimiser les performances adhésives d'assemblages élastomère / élastomère. Le traitement plasma présente un intérêt particulier puisqu'il permettrait de répondre aux nouvelles normes environnementales sans modifier les propriétés massiques des élastomères.

3 Le traitement plasma

Les traitements plasma sont de bons candidats pour le remplacement des solvants actuellement utilisé pour améliorer les propriétés adhésives d'assemblage élastomère/élastomère. Ils permettent d'obtenir une réactivité chimique élevée à des niveaux énergétiques faibles et mettent en jeu des procédés respectueux de l'environnement. Continental[®] et Goodyear[®] ont déposé des brevets sur le traitement plasma de mélanges non vulcanisés ou vulcanisés en vue de l'amélioration de l'adhésivité des assemblages et de la suppression des solvants.^{115,116,117}

3.1 L'état plasma¹¹⁹

Le terme plasma a été introduit en 1928 par le physicien américain Irving Langmuir pour désigner, dans les tubes à décharges, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre. Par la suite, les propriétés uniques des plasmas ont amené les scientifiques à nommer plasma le quatrième état de la matière, faisant suite, dans l'échelle des températures, aux trois états classiques : solide, liquide et gaz.

Un plasma est une collection d'électrons, de radicaux libres, d'ions des deux charges, de photons de diverses énergies allant de l'UV à l'infrarouge lointain, d'atomes libres et de molécules dans des états neutres et excités. Chaque particule chargée dans un plasma interagit simultanément avec les autres grâce au long rayon d'action de la force électrique entre

particules chargées (forces coulombiennes). Ces interactions créent un comportement collectif qui n'existe pas dans les gaz neutres et procurent au plasma des propriétés uniques. Les plasmas artificiels créés en laboratoire sont généralement faiblement ionisés. Étant donné leur faible densité, leurs propriétés physiques sont analogues à celles des gaz neutres, tandis que leurs propriétés électromagnétiques sont différentes dues à la présence d'électrons libres.

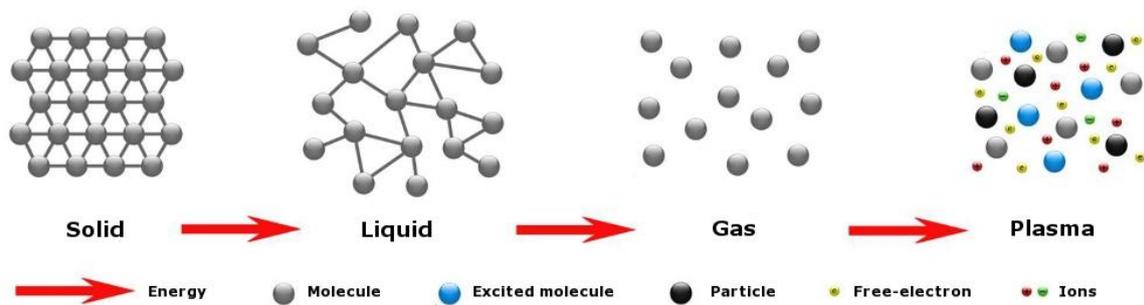


Figure 20 : Schéma des quatre états de la matière.

Pour produire un plasma en laboratoire, l'ionisation des atomes ou molécules est requise. L'ionisation se produit lorsqu'un atome ou une molécule gagne assez d'énergie d'une source extérieure d'excitation ou via une collision avec une autre particule.

Un gaz contient toujours initialement quelques électrons et ions qui sont formés, par exemple, du résultat d'une collision avec un rayon cosmique ou une radiation radioactive avec le gaz. Ces charges libres peuvent être accélérées par l'application d'un potentiel électrique. De nouvelles particules chargées peuvent ensuite être créés lorsqu'elles entrent en collision avec des atomes et des molécules dans le gaz ou avec les surfaces des électrodes. Cela mène à une avalanche de particules chargées qui sont éventuellement équilibrées par des pertes de charge et un état plasma stationnaire se développe. En physique des plasmas, on mesure l'énergie cinétique des électrons ou des ions, qui suivent généralement une distribution de Boltzmann, par leur température (comme en physique statistique : $E \sim k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann).

On peut diviser les plasmas en deux catégories. La première concerne les plasmas «chauds» dits en équilibre thermodynamique local (LTE pour local thermodynamic equilibrium). Ils sont caractérisés par une densité d'énergie élevée et une température égale pour toutes les espèces (ions, électrons, neutres) (Figure 21). Les plasmas naturels comme les étoiles, les aurores boréales, les éclairs, les flammes sont en équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas le cas pour la plupart des plasmas créés en laboratoire. Pour obtenir un LTE entre les températures électroniques et ioniques en laboratoire, on doit travailler à des pressions

supérieures à 10 Torr ($\sim 1,3$ kPa), auquel cas il y a un large excès de collisions électrons-espèces neutres et électrons-ions par rapport aux collisions avec les parois du réacteur. Les plasmas chauds sont utilisés dans le traitement de matériaux pour leur densité d'énergie élevée et leur capacité à chauffer, fondre et dans certains cas, à vaporiser le matériau qui doit être traité.

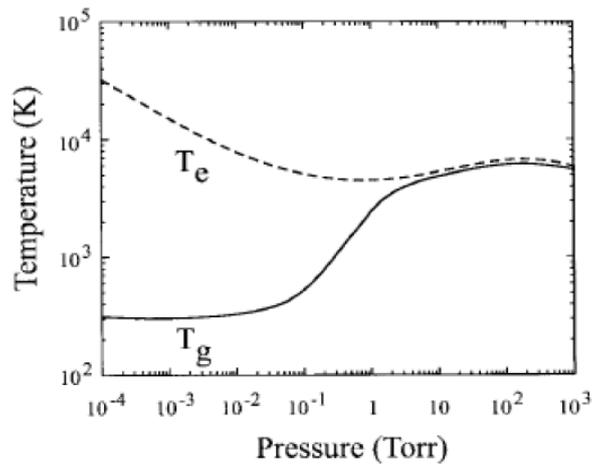


Figure 21 : Température électronique T_e et du gaz T_g en fonction de la pression.¹¹⁸

La deuxième catégorie appartient aux plasmas hors équilibre thermodynamique, appelés communément plasmas «froids», qui n'ont pas une seule température proprement dite. Par abus de langage, on définit cependant trois températures importantes $T_e \gg T_i > T_n$, où T_e est la température électronique, T_i la température ionique et T_n la température des neutres, cette dernière est proche de la température ambiante. Ces plasmas sont caractérisés par une densité d'énergie plus faible que les plasmas en LTE et une différence marquée entre la température électronique et la température des particules lourdes.

L'étude bibliographique non exhaustive présentée dans ce rapport va se restreindre aux plasmas froids utilisés pour les modifications de surface de polymères. La majorité de ces plasmas est créé en laboratoire à des pressions comprises entre 10^{-4} Torr et 10 Torr. Tel que mentionné plus tôt, les électrons dans de tels plasmas ne sont pas en équilibre thermique avec les ions, les espèces neutres ou les murs du réacteur et peuvent atteindre des énergies cinétiques beaucoup plus élevées que celles qu'ils peuvent normalement atteindre dans un gaz conventionnel. Les températures électroniques élevées (autour de 1-10 eV) produisent des taux de réactions chimiques plus élevés ce qui rend possible des réactions chimiques qui seraient en temps normal trop lentes ou tout simplement inexistantes. De plus, dû à la faible densité des particules chargées (densités d'électrons et d'ions de l'ordre de $< 10^{-8}$ de la densité du gaz utilisée), les interactions avec la surface permettent de la traiter sans la chauffer

significativement. Un avantage important pour les plasmas est la liberté de choix pour les environnements utilisés. Les possibilités de combinaisons atomiques sont quasi infinies. On peut utiliser n'importe quel gaz pour l'application voulue et on peut également insérer des liquides sous forme de gouttelettes ou aérosols ou même des solides qu'on vaporise ou pulvérise dans le plasma.

Pratiquement tout est possible : dépôt de couches minces cristallines ou amorphes, décapage, modification de surface, conversion chimique, synthèse et destruction, formation de fragments et production de poudres.¹¹⁹

3.2 Le plasma froid : basse pression ou atmosphérique ?

Les plasmas froids sont des milieux ionisés obtenus par l'excitation d'un gaz (en général sous un vide primaire) sous l'effet d'une décharge électrique : les plasmas radiofréquence (kHz au MHz) et micro-onde (2,45 GHz) sont les plus couramment utilisés. On obtient ainsi un mélange constitué de molécules neutres (majoritaires), d'ions (négatifs et positifs), d'électrons, d'espèces radicalaires (chimiquement très actives) et d'espèces excitées. Ces plasmas sont dits "froids" car ce sont des milieux hors équilibre thermodynamique où l'énergie est captée essentiellement par les électrons mais où la température "macroscopique" du gaz reste voisine de la température ambiante. Les électrons émis par l'électrode entrent en collision avec les molécules de gaz et les activent. Il se produit alors une ionisation ou une dissociation avec création de radicaux. Ces espèces excitées vont diffuser dans l'enceinte du réacteur et en particulier arriver à la surface du substrat. Plusieurs types de réactions de surface peuvent intervenir : implantation, transfert d'énergie, création de liaisons ou destruction de liaisons. Selon le type de réaction intervenant à la surface, on pourra avoir activation de la surface, croissance d'une couche ou gravure. Ils présentent les avantages suivants :

- l'obtention de propriétés de surfaces très spécifiques conduisant à des applications performantes,
- la modification chimique de la surface se réalise sans affecter les propriétés intrinsèques du matériau traité et sans modifier son aspect de surface.

Les plasmas froids peuvent être utilisés soit sous pression atmosphérique, soit sous vide. Ces deux types de plasma présentent des avantages et des inconvénients. En effet, dans le cas du plasma froid basse pression, il est nécessaire d'utiliser une enceinte sous vide. Ce vide nous permet de travailler en s'affranchissant de toutes les pollutions présentes dans l'air et qui

pourraient interagir avec la surface de notre polymère, comme dans le cas du plasma froid à pression atmosphérique.

Il existe de nombreuses études utilisant un plasma atmosphérique sur des polymères, mais les interactions plasma-polymère sont souvent mal comprises du fait de la complexité de l'environnement. C'est pour cela que, dans un premier temps, il est important de s'affranchir de certains paramètres pour que la compréhension des mécanismes réactionnels soit plus facile. Dans notre cas, nous utiliserons un plasma basse pression même s'il n'est pas possible de mettre en place ce type de configuration dans une industrie puisqu'elle serait trop coûteuse et difficilement applicable à un matériau élastomère dégazant fortement.

Un choix judicieux des gaz de traitement permet de conduire, avec une faible quantité de matière première, à une chimie de surface très spécifique sans employer de produits chimiques dangereux, toxiques ou polluants. Il est donc possible grâce à la technique de traitement par plasma froid, et en utilisant un réacteur adapté, de réaliser des traitements de surfaces de forme quelconque afin de leur conférer des propriétés spécifiques de surface.

3.2.1 La génération de la phase plasma

En laboratoire, les plasmas froids sont générés par une décharge électrique à travers un gaz à faible pression ou par transfert d'énergie d'une onde électromagnétique. La décharge appliquée fournit de l'énergie aux électrons qui sont alors accélérés et entrent en collision avec les molécules du gaz. Ces dernières peuvent s'ioniser et fournir des électrons qui vont être accélérés à leur tour par le champ électrique et entrer en collision avec d'autres atomes et/ou molécules et ceci en cascade. Tout ceci mène à une production de particules chargées, électrons et ions, qui est équilibrée par des pertes de charges aux parois du réacteur, l'état plasma est alors créé. Le gaz passe d'un état isolant électrique à un état conducteur. De nombreuses réactions complexes et variées ont lieu entre les différents composés du plasma (excitation, ionisation, neutralisation, recombinaison...). La luminescence de la décharge est due aux phénomènes de désexcitation des espèces : émission de photons dans un large domaine spectral (de l'infrarouge à l'ultraviolet).¹²⁰ La décharge à l'origine du plasma est maintenue par un courant continu ou alternatif sous un champ électrique de fréquences variables : les très hautes fréquences de 0,5 GHz à quelques GHz (plasma micro-onde), les moyennes et hautes fréquences de 1 MHz à 0,5 GHz (plasma radiofréquence) et les basses fréquences d'une dizaine de Hz à 1 MHz.

3.3 Les réactions entre particules dans un plasma froid

En plus des collisions élastiques, de nombreuses réactions entre les particules se produisent dans un plasma. Ces réactions, développées brièvement ci-dessous, mettent en jeu les différentes espèces du plasma à savoir : les électrons, les atomes et molécules et les photons qui sont à l'origine de l'émission lumineuse qui caractérise les plasmas.^{121, 122}

Au préalable, les notations suivantes sont utilisées dans le reste du paragraphe : A représente une molécule ou un atome, e^- un électron incident, A_i un état excité, A_m une molécule ou un atome A dans son état métastable, A^* une molécule ou un atome A dans un de ses états radiatifs et A^+ un cation.

Les principales réactions pouvant intervenir dans la phase plasma sont listées ci-dessous :

La réaction d'excitation	$A + e^- \rightarrow A_i + e^-$ $A_i \rightarrow A_j + h\nu_{ij}$	Création d'un atome excité dans un état instable qui se désexcite en émettant un photon d'énergie $h\nu$
Les atomes métastables¹²³	$A_m + e^- \rightarrow A^* + e^-$	Création d'un atome excité dans un état d'énergie métastable d'une durée de vie inférieure à 1s
L'ionisation par collision électronique	$A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$ $A_m + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$	Création d'un cation, cette réaction entretient l'état plasmatique du gaz
La réaction de recombinaison	$A^+ + e^- \rightarrow A^* \rightarrow A + h\nu$	Création d'un atome neutre, l'excédent est évacué par l'émission d'un photon
La dissociation par impact électronique	$AB + e^- \rightarrow A + B + e^-$ $AB + e^- \rightarrow A + B^+ + 2e^-$ $AB^+ + e^- \rightarrow A + B^*$	Dissociation d'une molécule par collision, dissociation ionisante, recombinaison dissociative

Les espèces produites dans le plasma peuvent interagir avec la surface. Dans nos travaux, ce sont les réactions mettant en jeu les atomes, les molécules métastables et les ions du plasma qui sont principalement à l'origine de la modification de surface de nos élastomères. Toutefois, les effets des photons énergétiques produits par le plasma ne peuvent pas être exclus. La suite de ce chapitre introduira les interactions entre le plasma et les polymères.

3.4 Les interactions plasma-surface

Lors d'un traitement de surface, des réactions élémentaires à la surface d'un matériau ont lieu, ces interactions plasma-surface (ici plasma-élastomère) sont développées dans ce paragraphe. La Figure 22 représente les différentes interactions plasma-surface (transfert d'énergie) ainsi que les espèces présentes dans la phase plasma.

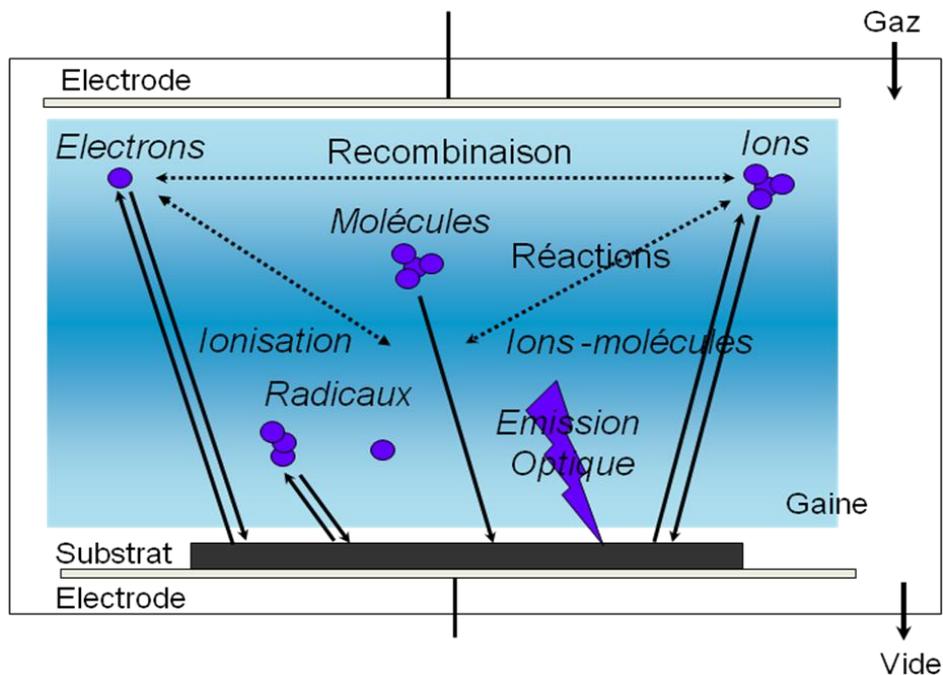


Figure 22 : Processus réactionnel au cours d'un dépôt plasma.

3.4.1 Interactions des ions positifs avec la surface

Dans le plasma, les ions ont des énergies moyennes proches de la température ambiante du gaz, l'accélération des ions s'effectue au travers de la gaine, définie par la suite. Cette accélération leur permet d'atteindre des énergies de l'ordre de 10 à 1000 eV sur la surface. Lors de leurs collisions avec la surface des polymères, les ions peuvent causer des changements de propriétés de surface.

Un ion ayant une énergie « faible » (< 10 eV) peut être réfléchi ou adsorbé en surface. Dans cette gamme d'énergie, il peut provoquer la dissociation de liaisons chimiques entre atomes à la surface du polymère. Ce point est très intéressant, il explique que les plasmas peuvent modifier les environnements chimiques des atomes à la surface : ouverture de liaisons, scissions de chaînes, etc. Lorsqu'un ion de plus forte énergie (entre 10 eV et 1000 eV) entre en collision avec la surface, il peut s'implanter dans les premières couches atomiques de la surface et provoquer aussi une pulvérisation physique des atomes en surface. Le choc produit aussi une émission d'électrons secondaires. Cet effet peut avoir un impact sur la rugosité des

surfaces soumises au plasma. Si l'énergie des ions est plus importante (> 1000 eV), l'ion incident dissipe son énergie trop profondément dans le substrat, il y a alors implantation ionique et la pulvérisation physique devient négligeable. En fonction de l'énergie des ions, trois régimes de collision peuvent avoir lieu : le régime de collision unique, la cascade collisionnelle et l'échauffement local. Dans notre étude, les ions entrant en collision avec la surface d'élastomère peuvent provoquer *i)* l'ouverture de liaisons en surface et *ii)* la pulvérisation d'atome en surface du polymère, et par conséquent les propriétés de surface de l'élastomère se trouvent modifiées.

3.4.2 Interactions des radicaux et des neutres avec la surface

La proportion des espèces neutres par rapport aux espèces chargées du plasma fait en sorte que le traitement de surface peut être dominé par l'effet des neutres et des radicaux.¹²⁴ Ceci permet de modifier les propriétés de la surface de façon contrôlée en fonction du gaz utilisé. Dans le cas des plasmas riches en oxygène par exemple, les neutres produits peuvent réagir avec la surface et produire une oxydation voire une gravure chimique. De nombreux radicaux de natures différentes peuvent interagir avec la surface afin de fonctionnaliser celle-ci.

3.4.3 Interactions ions négatifs et électrons avec la surface

Dans le cadre des traitements de surface par plasma, l'impact des ions négatifs et des électrons est souvent négligé car le potentiel de la décharge est généralement plus positif que le potentiel des surfaces en contact avec la décharge. Habituellement, les ions négatifs du plasma ne peuvent atteindre la surface traitée à cause des forces électrostatiques. L'effet des ions négatifs et des électrons est considéré comme négligeable dans le traitement des surfaces.

3.4.4 Interactions des photons avec la surface

Les photons émis dans le plasma ont des énergies qui vont de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. Dans le cas de polymères, ces photons peuvent avoir des effets sur la surface. En effet, les radiations infrarouges peuvent être absorbées et dissipées sous forme de chaleur dans le polymère. Les radiations UV peuvent quant à elle être absorbées et provoquer la scission de liaisons chimiques dans le polymère.¹²⁵ Des doubles liaisons sur la chaîne polymère ainsi que des ponts de réticulation entre les chaînes sont créés par la scission et la recombinaison des

radicaux générés par UV.¹²⁶ Dans le cadre des traitements de surface des polymères, l'effet des ultraviolets n'est donc pas négligeable.

3.4.5 Interactions des atomes excités métastables

Les atomes métastables sont des atomes excités dont la durée de vie est relativement grande (inférieure à 1 seconde). Cette durée de vie s'explique par le fait que cet atome a un électron de valence qui est passé dans un état d'énergie supérieur et il est difficile pour l'atome de revenir dans son état fondamental. Les métastables sont dans un état quasi-stable et n'émettent pas de lumière. Leur énergie potentielle élevée permet de rompre des liaisons chimiques à la surface des substrats.

3.5 Notions de gaine plasma et potentiels

Lorsqu'un objet isolé électriquement, typiquement le substrat, est placé dans un plasma, les charges qui arrivent en surface ne peuvent pas s'écouler. Le substrat se retrouve alors à un potentiel flottant, noté V_f , qui est différent du potentiel plasma, noté V_p . La zone de variation de potentiel entre le plasma et le substrat est appelée la gaine. Le fait que les électrons possèdent une mobilité plus élevée que les ions explique cette variation de potentiel. La surface du substrat acquiert alors une densité surfacique de charges négatives qui repousse donc les électrons et attire les ions. Le substrat reçoit donc un flux d'électrons qui diminue jusqu'à compenser le flux ionique qui augmente. Lorsque l'équilibre est atteint, les flux des espèces chargées deviennent égaux, c'est l'état stationnaire. C'est dans cette configuration que le substrat se trouve au potentiel flottant.¹²¹

La connaissance du potentiel plasma et du potentiel flottant permet d'accéder à l'énergie des ions qui arrivent sur la surface de l'échantillon pendant le dépôt. Dans ce cas, V_p est toujours supérieur à V_f . L'énergie des ions qui arrivent sur la surface du substrat est celle qu'ils ont acquis à la traversée de la gaine, c'est-à-dire $q(V_p - V_f)$ à la condition qu'ils n'aient pas subi de collisions. Ces notions sont illustrées sur la Figure 23.

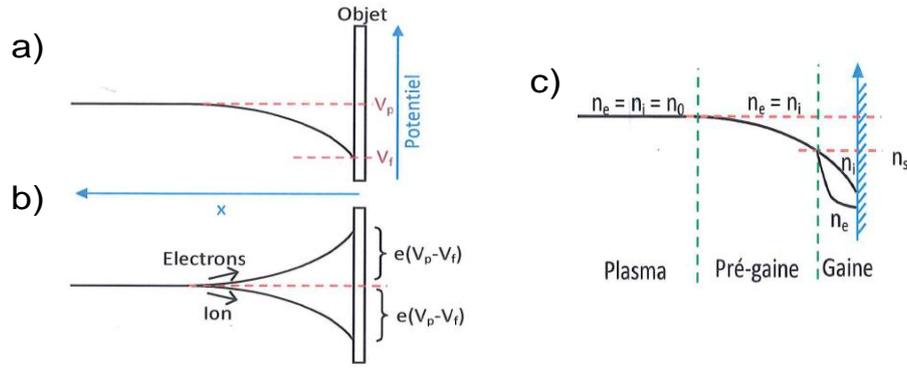


Figure 23 : a) Evolution du potentiel électrique entre le plasma et une paroi ou un substrat, b) Evolution du puits de potentiel pour les électrons et les ions dans cette zone, c) structure d'une gaine.

Dans le cas où les ions ne subissent pas de collisions dans la gaine (gaine non collisionnelle), à faible pression, l'énergie des ions est donnée par :

$$E_i = q(V_p - V_f) \quad \text{Equation (9)}$$

Dans le cas où les ions entrent en collision (gaine collisionnelle), à pression élevée, l'énergie des ions est donnée par :

$$E_i < q(V_p - V_f) \quad \text{Equation (10)}$$

A partir de la mesure du potentiel flottant, il est possible d'avoir une idée de l'évolution de la valeur du potentiel plasma. Ce potentiel est légèrement supérieur au potentiel flottant du substrat et dépend de la température électronique du plasma et du rapport massique ions/électrons suivant :

$$V_p - V_f = \frac{1}{2} \frac{kT_e}{q} \ln \left(\frac{e m_i}{2\pi m_e} \right) \quad \text{Equation (11)}$$

Avec :

m_e et m_i la masse des électrons et des ions

q la charge électrique élémentaire ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C)

k la constante de Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)

Pour un plasma donné, l'écart entre le potentiel plasma et le potentiel flottant est constant. L'évolution du potentiel flottant suit celle du potentiel plasma. Les températures électroniques de ce type de plasma sont de l'ordre de quelques eV.

3.6 Les réacteurs plasma utilisés durant cette thèse

Les réacteurs plasma basse pression utilisés dans ce travail se composent de différentes parties (Figure 24) :

- Un système d'excitation :

Le réacteur est équipé d'un générateur (Dresler, Cesar 133, 13,56 MHz) délivrant, à une puissance s'échelonnant entre 0 et 300 W, une onde électromagnétique radiofréquence (13,56 MHz). La puissance incidente (P_i) et la puissance réfléchie (P_r) sont mesurées à l'aide d'un wattmètre intégré. Un boîtier d'accord, placé entre le générateur et le réacteur, permet d'obtenir une puissance incidente maximale et une puissance réfléchie minimale.

- Une enceinte à vide :

L'enceinte de traitement est une chambre en verre de 310 mm de longueur et de 255 mm de largeur contenant une électrode externe en cuivre qui est directement reliée à la boîte d'accord. L'électrode permet la génération du plasma par couplage inductif. Elle est munie, sur ses côtés, de deux ouvertures permettant l'évacuation de l'enceinte par le système de pompage et l'arrivée de gaz.

- Un groupe de pompage :

Le système de pompage est constitué principalement d'une pompe primaire (Varian DS402) permettant d'atteindre un vide limite de l'ordre de 8.10^{-3} Pa. La pression est mesurée au moyen d'une jauge de type Pirani. Le flux de gaz est contrôlé par une microvalve (Pfeiffer Vacuum) qui permet d'avoir un flux d'air de $1,776 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Dans cette étude, nous avons étudié deux configurations différentes. Une première configuration en plasma direct où l'échantillon se trouve au milieu des électrodes à 20 cm de l'entrée du gaz et une seconde configuration en aval de la décharge où l'échantillon se trouve en dehors des électrodes et à 5 cm ou 20 cm en dessous de l'arrivée du gaz. Dans les deux configurations, le substrat se trouvera au potentiel flottant.

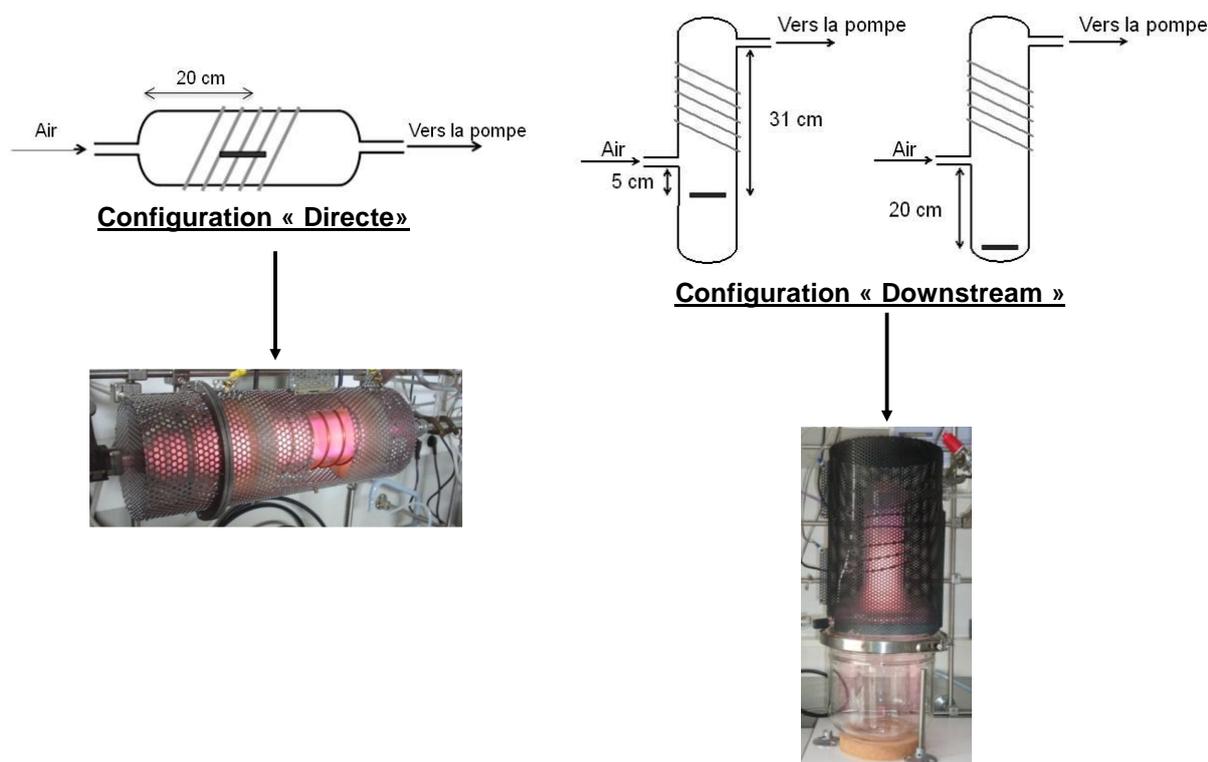


Figure 24 : Représentations schématiques et photographies des différents réacteurs utilisés dans cette étude.

3.7 Modifications de l'élastomère par exposition plasma

Il existe de nombreux exemples dans la littérature qui relatent l'utilisation de traitements plasma afin d'améliorer les performances adhésives d'élastomères. Ces traitements consistent soit à revêtir la surface d'un film mince fonctionnel, soit à greffer des groupes fonctionnels directement à la surface des matériaux. Dans la partie qui suit, nous nous focaliserons exclusivement sur le greffage de groupes fonctionnels par activation chimique car c'est cette stratégie qui a été exclusivement retenue dans ce travail. Elle n'a pas pour objectif de donner une liste exhaustive de toutes les études existantes mais de montrer au travers d'exemples pertinents au regard de notre étude, l'influence des paramètres externes du plasma sur les propriétés de surface et leurs conséquences sur les propriétés adhésives instantanées. Nous verrons que si les études sont nombreuses, elles concernent quasi exclusivement des élastomères réticulés ou des élastomères thermoplastiques.

3.7.1 Compétition entre fonctionnalisation et ablation

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude de la modification de surface engendrée par une exposition plasma par des techniques telles que :

- la mouillabilité, très sensible à l'introduction de fonctions polaires mais ne donnant pas d'information chimique,
- des analyses spectroscopiques par infrarouge et XPS pour obtenir des informations à la fois qualitatives et quantitatives sur la nature des fonctions créées,
- des images de la surface par spectroscopie à champ proche AFM et microscopie électronique à balayage pour déterminer les modifications morphologiques de surface, en particulier la rugosité.

Sanchis et al¹²⁷ ont travaillé sur les modifications de surface apportées à des films thermoplastiques transparents de type polyuréthane à base ester avec un traitement plasma r.f. oxygène. La puissance est de 300 W, la pression à l'intérieur du réacteur comprise entre 31 et 32 Pa et le temps de traitement varie de 1 à 30 min. Ils montrent par des mesures de mouillabilité (eau et glycérol) et par XPS que des traitements courts (< 5 min) suffisent pour greffer des fonctions polaires à la surface. Mais, ils observent également une augmentation de la rugosité de surface en fonction du temps de traitement (Figure 25). Des temps courts de traitement sont suffisants pour augmenter l'énergie de surface et des traitements trop longs favorisent les phénomènes d'ablation et dégradent physiquement la surface.

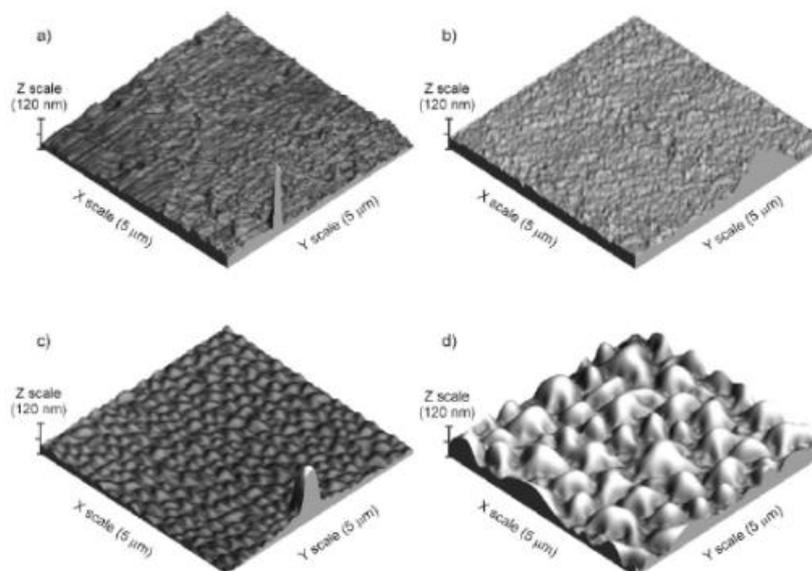


Figure 25 : Images AFM 3D des films de polyuréthane exposés avec des temps différents à un traitement plasma oxygène.¹²⁷

Le résultat de cette compétition dépend avant tout de la nature du substrat et de la nature du gaz utilisé.

Martinez et al¹²⁸ ont étudié l'effet de traitements plasma atmosphériques r.f. CO₂ et N₂ (avec ou sans précurseur de type acide acétique ou acétonitrile) sur des caoutchoucs nitriles

hydrogénés (HNBR) ou non (NBR) et formulés. Les auteurs ne précisent ni les taux d'acrylonitrile ou le taux d'hydrogénation, ni les formulations utilisées ou leur état de vulcanisation. Ils montrent que le traitement plasma augmente le caractère hydrophile en accord avec la diminution de l'angle de contact de l'eau suite à la création des fonctions oxygénées mises en évidence par XPS. Ils mettent également en évidence l'importance de la nature du substrat. Dans le cas du HNBR, les concentrations surfaciques des groupes fonctionnels sont sensiblement inférieures à celles trouvées dans le cas du NBR. Si la réactivité plus faible du HNBR est avancée, il pourrait être précisé le rôle des doubles liaisons de la chaîne polymère sur leur degré de fonctionnalisation. Cependant, les auteurs ne mentionnent à aucun moment l'importance de la présence de ces doubles liaisons. Celles-ci sont plus fragiles (~300 kJ/mol) et il a été montré leur rôle dans le rendement de la réaction de réticulation par voie radicalaire (peroxyde ou irradiation).¹²⁹

Pastor-Blas et al¹³⁰ ont traité un SBR (Styrene Butadiene Rubber) chargé en silice et vulcanisé par un plasma O₂ afin d'améliorer ses performances adhésives avec un adhésif de type polyuréthane. Ils se sont intéressés principalement à l'effet de la puissance du plasma, la durée du traitement ainsi qu'à la pérennité de la modification apportée par le traitement dans le temps. Une puissance de 25 W est suffisante pour diminuer fortement le caractère hydrophobe de la surface du SBR. Ce caractère peut être rapproché de l'introduction de fonctions oxygénées (éther, carbonyle et ester) observée par XPS comme déjà mis en évidence dans les travaux évoqués précédemment. Parallèlement, il est observé une oxydation du soufre et l'apparition d'une bande à 1436 cm⁻¹ en spectroscopie FTIR qui correspond à l'élongation de O=S=O et qui augmente avec la durée du traitement. Une durée de traitement plus longue fait apparaître des particules à la surface qui sont identifiées comme des sulfates de sodium ou des sulfates organiques par analyse EDX.

Dans un élastomère vulcanisé, le soufre se trouve essentiellement sous la forme de liaisons S-S (mono, di ou polysulfure) ou C-S-C ainsi que le confirme les analyses XPS du matériau initial. La présence de soufre sous forme oxydée est donc issue de la scission de liaisons S-S ou C-S et la recombinaison des espèces (Figure 26).

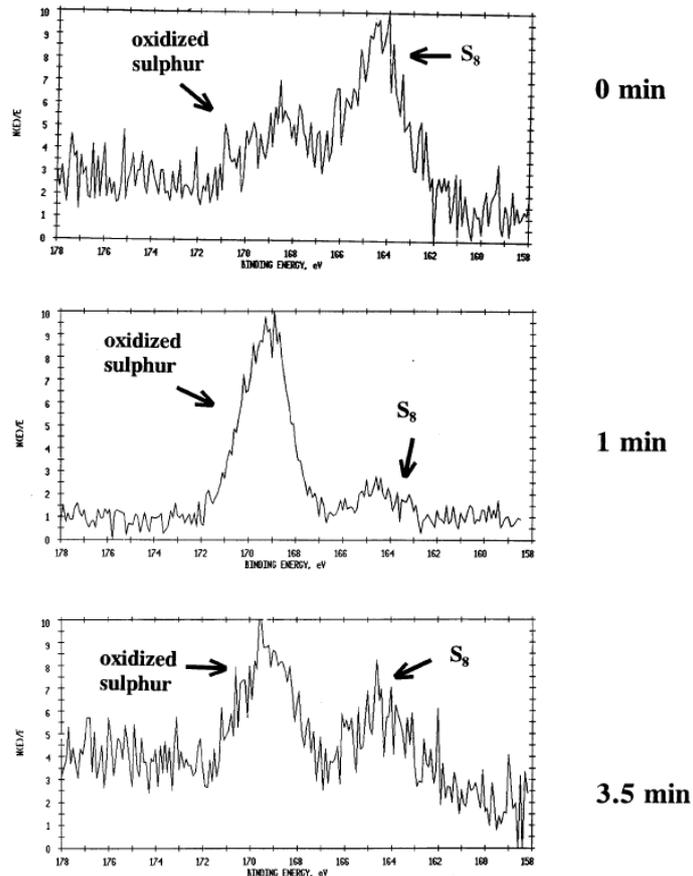


Figure 26 : Courbes obtenues pour S_{2p} sur un SBR traité par un plasma oxygène et influence du temps de traitement.¹³⁰

Grythe et Hansen¹³¹ ont, quant à eux, étudié les modifications de surface apportées par des traitements plasma r.f. O_2 , N_2 et Ar à l'EPDM (Ethylene-co-Propylene-co-diene Monomer). Des films minces sont obtenus sur des lames de verre à partir de solutions d'EPDM dans l'hexadécane. L'étude est réalisée à pression atmosphérique avec une puissance de 500 W pour l'oxygène et l'azote et une puissance de 250 W pour l'argon. Les durées de traitement varient de quelques secondes à 6 min. Les auteurs montrent que la rugosité de surface augmente avec le temps de traitement mais que celle-ci dépend également fortement du gaz utilisé. Le plasma oxygène conduit aux surfaces les plus rugueuses alors qu'un plasma azote donne les surfaces les plus lisses (Figure 27). Le principal changement dans la chimie de surface quel que soit le gaz utilisé est l'incorporation d'oxygène et la création de fonctions principalement sous forme hydroxyle mais également de type carbonyle et carboxyle. Les auteurs montrent que la chimie de surface est clairement modifiée après quelques secondes de traitement plasma. Le degré de modification et la stabilité de ces modifications varient avec la nature du gaz utilisé mais il n'a pas été possible de proposer une tendance générale. Les mesures de mouillabilité sont plus sensibles aux modifications de surface que les analyses

XPS. Bien que l'hypothèse n'ait pas été évoquée par les auteurs, il est utile de se rappeler que les analyses XPS nécessitent la mise sous ultra- haut vide des échantillons alors que les mesures d'angles de contact sont réalisées à l'atmosphère. Cet aspect peut prendre toute son importance quand on connaît la migration aisée des molécules de faible masse dans les élastomères.

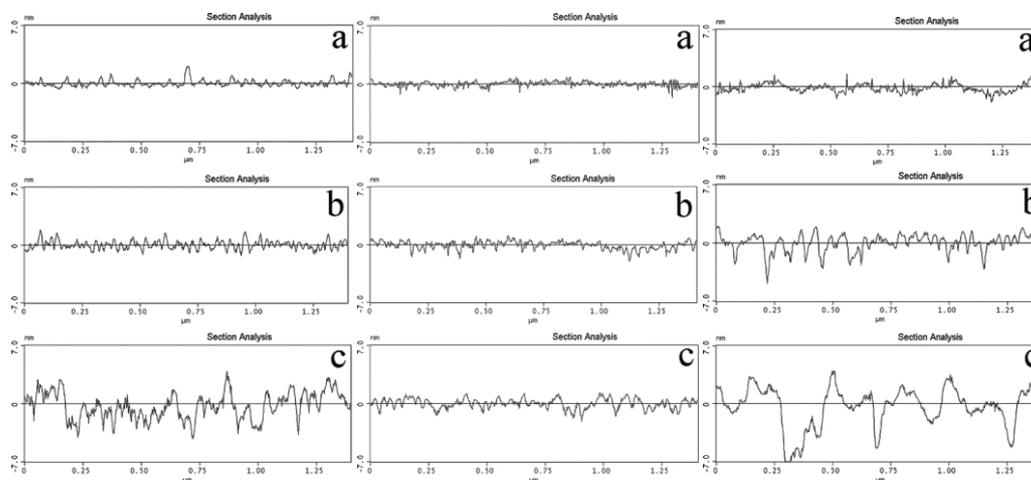


Figure 27 : Analyses de la rugosité de surface le long d'une ligne transverse sur l'échantillon pour différents temps de traitement a) 2 min, b) 4 min et c) 6 min et pour différents gaz (Ar, N₂ et O₂).¹³¹

Tyczkowski et al¹³² ont utilisé un traitement plasma r.f. O₂ pour augmenter l'adhésion entre un copolymère bloc de type styrène- butadiène SBS qui est un élastomère thermoplastique et un adhésif polyuréthane. Ces matériaux sont fréquemment utilisés tant dans l'industrie de l'automobile que de la chaussure. Leur adhérence est faible et nécessite un traitement de surface.

Le SBS étudié possède un taux butadiène-styrène de 69 - 31 % massique, il est non réticulé et ne contient aucun autre additif (huiles, plastifiants, charges). La pression à l'intérieur du réacteur est de 13 Pa, la puissance utilisée est de 20 W et les temps de traitement varient de 15 s à 10 min. L'analyse par spectroscopie FTIR montre que ce traitement génère à la surface du SBS des fonctions –OH et C=O pouvant conduire à une réaction avec les fonctions isocyanate du PU. Cette hypothèse a pu être confortée par la mise en évidence de fonctions carbamate correspondant à un pic à 1507 cm⁻¹ issues de la réaction de fonctions phényl isocyanate avec du SBS traité plasma. La résistance de l'interface par un test de pelage montre qu'une durée de traitement de 2 min conduit à un optimum correspondant au maximum de fonctions OH greffées en surface.¹³² Une relation directe entre cette énergie de pelage et la quantité d'OH superficiels est proposée (Figure 28).

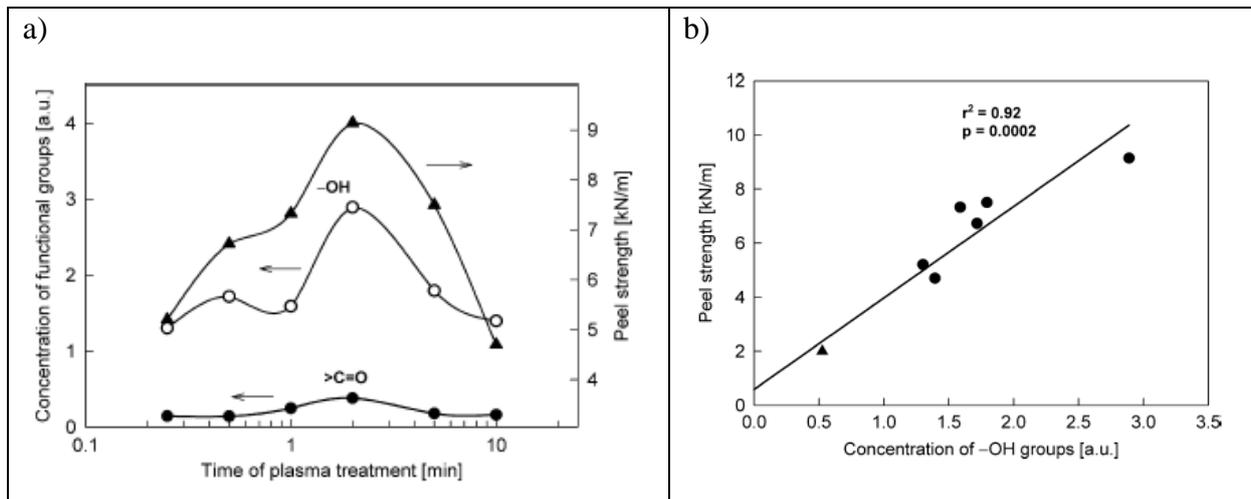


Figure 28 : a) Force de pelage et concentration des fonctions -OH et C=O en fonction du temps de traitement b) Corrélation entre la force de pelage et la concentration de groupements -OH.¹³²

La réduction du coefficient de frottement d'élastomères par un traitement plasma a montré son efficacité et sa simplicité de mise en œuvre pour de nombreux élastomères spéciaux (fluorés, polyacryliques ou nitrile). Ce comportement a été interprété en termes d'augmentation de la réticulation de surface et de diminution des propriétés de tack. Lors du traitement, les mécanismes d'interaction de particules chargées présentes dans le plasma avec les polymères sont basés sur leurs pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique. Si les deux processus peuvent se traduire par de la réticulation et de la scission, il est admis que les processus électroniques qui induisent une excitation collective des atomes et conduisent à des phénomènes d'abstraction d'hydrogène et de réticulation alors que les processus nucléaires qui produisent des déplacements atomiques, génèrent préférentiellement des coupures de chaînes. La contribution de chacun de ces mécanismes dépend de la nature du polymère.

133,134

3.7.2 Utilisation de mélanges de gaz

Les gaz utilisés dans les traitements plasma peuvent être de nature très différente : neutre (N_2 , Ar) ou oxygéné mais des mélanges de gaz peuvent également être mis en œuvre et avoir des effets bénéfiques sur les propriétés finales des surfaces traitées. Hino et al¹³⁵ ont mené des études sur la mouillabilité d'un élastomère silicone (les auteurs ne précisent pas si l'élastomère est réticulé et/ou chargé) après différents traitements plasma r.f. de différents mélanges de gaz (Ar, Ar / H_2 et Ar / O_2). La pression dans le réacteur est de 100 Pa et les tensions de décharge sont de 205 V pour l'Ar, 195 V pour le mélange Ar / H_2 et 230 V pour le mélange Ar / O_2 . Les temps de traitement sont compris entre 30 s et 10 min. La mouillabilité

du PDMS par l'eau est augmentée pour les trois types de traitement (Ar, Ar / H₂ et Ar / O₂). Mais c'est le mélange Ar / O₂ qui conduit à l'étalement de l'eau le plus élevé comparé à l'argon pur et au mélange Ar / H₂. L'interprétation de ces résultats est très difficile à donner en raison de la complexité des réactions dans la phase plasma et des mécanismes mis en jeu à l'interface plasma / surface. Encore une fois, la rugosité de surface augmente avec un traitement plasma Ar / O₂ de 5 min. (Figure 29).

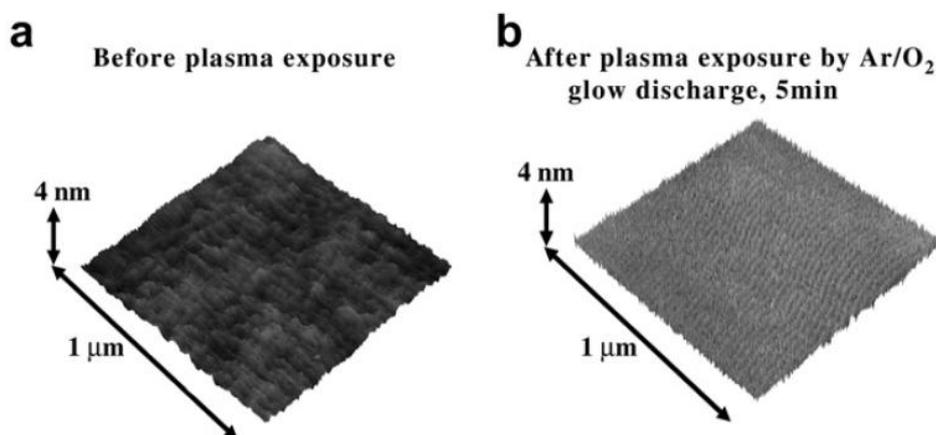


Figure 29 : Images AFM 3D d'un échantillon avant traitement plasma et après traitement Ar/O₂ pendant 5 min.¹³⁵

L'évolution des caractéristiques de surface a été étudiée dans 3 milieux différents : l'air, l'immersion dans l'éthanol et l'eau. Lorsque l'échantillon est vieilli dans l'eau, des valeurs d'angles de contact de l'eau proches de 60 ° (~10 ° juste après traitement plasma) sont atteintes après vieillissement (~1200 h). Cette valeur de mouillabilité peut être maintenue pendant plusieurs mois si la surface reste immergée (Figure 30). Lorsque les échantillons sont vieillis dans l'éthanol et à l'air, les valeurs d'angle de contact avec l'eau restent plus élevées après vieillissement (~90 °). Là encore, des phénomènes de réorientation sont mis en évidence montrant une certaine mobilité des chaînes en surface.

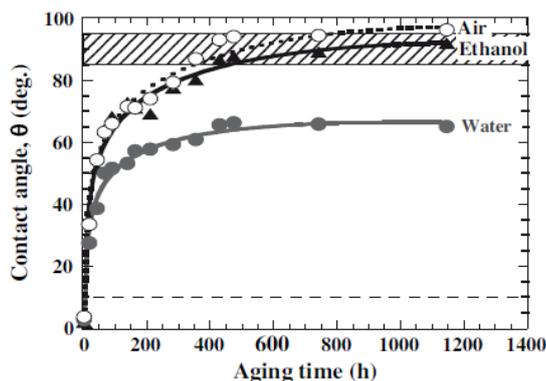


Figure 30 : Angles de contact pour différents milieux de vieillissement.¹³⁵

Il est connu que les matériaux à base d'EPDM possèdent des propriétés adhésives très médiocres. Dans les applications spatiales, ils sont utilisés comme protections thermiques sur lesquelles doit adhérer le propergol solide par l'intermédiaire d'une mince couche de polyuréthane appelée lieur. L'adhésion directe du propergol sur la protection thermique nécessite la mise en œuvre d'un traitement de surface. Moraes et al¹³⁶ ont utilisé un traitement plasma r.f. N₂ / Ar sur un EPDM chargé en noir de carbone et vulcanisé pour augmenter ses propriétés adhésives. La puissance du plasma est comprise entre 20 et 200 W, le temps de traitement varie de 1 à 20 min et la pression de la chambre de 9 à 67 Pa. Ces travaux ont démontré qu'il y avait une nette augmentation des propriétés d'adhérence de l'EPDM quelles que soient les conditions de traitement, aucune donnée n'est toutefois présentée quant à ces performances. L'augmentation de la composante polaire de l'énergie de surface est associée au greffage de groupements polaires contenant de l'azote à la surface de l'élastomère. D'après les auteurs, ces fonctions azotées peuvent se greffer à la surface de l'élastomère grâce aux particules énergétiques (électrons, ions...) et les radiations UV permettent de créer des scissions de chaînes qui permettent la création d'espèces actives. Deux valeurs minimales sont obtenues pour les angles de contact de l'eau lorsque le taux d'azote varie dans le mélange (Figure 31). Ces valeurs indiquent que la chimie des surfaces traitées plasma est extrêmement complexe à cause des nombreux paramètres du plasma et des espèces chimiques présentes. Les auteurs ont également joué sur la pression du gaz à l'intérieur de l'enceinte et ont trouvé qu'avec une pression supérieure à 200 mTorr (26,6 Pa), l'efficacité du traitement diminue et cet effet est dû à l'élévation des collisions dans le plasma qui cause la diminution du nombre d'espèces réactives et de leur énergie. Les analyses AFM montrent également des modifications à la surface de l'élastomère. En effet, la rugosité de surface est plutôt arrondie pour l'élastomère non traité et devient plus nette pour l'élastomère traité. Ces changements structuraux sont associés à des phénomènes de réticulation de surface.

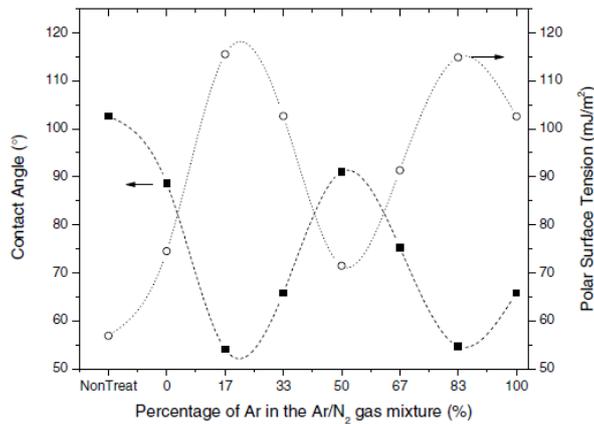


Figure 31 : Angles de contact de l'eau et composante polaire de la tension de surface en fonction du pourcentage d'Ar dans le mélange.¹³⁶

Moraes et al¹³⁷ ont également montré que le traitement plasma r.f. de l'EPDM chargé et vulcanisé avec un mélange ternaire N₂ / H₂ / Ar diminue l'angle de contact de l'eau et constitue une bonne alternative pour l'amélioration des propriétés d'adhérence de l'EPDM sur des adhésifs époxy et polyuréthane. Cette étude a été menée dans le but de vérifier que l'EPDM pouvait atteindre de meilleures propriétés adhésives que le NBR (caoutchouc nitrile). Les auteurs ne mentionnent pas le fait que l'EPDM et le NBR ont des propriétés dissipatives très différentes. Les analyses XPS ont montré qu'il y avait incorporation de 6 % d'azote et de 25 % d'oxygène dans le polymère. Les images AFM obtenues montrent, dans ce cas, une diminution de la rugosité de surface après traitement et les différents tests de résistance de l'interface montrent une augmentation significative de l'adhésion sur époxy (Figure 32). Des tests de résistance interfaciale (test de pelage à 180 °) ont également été réalisés sur un revêtement contribuant à la liaison entre le propergol et l'EPDM (lieur). Les résultats indiquent que les valeurs sont comparables à celles obtenues dans le cas du NBR et sont meilleures que pour un traitement par un mélange binaire N₂ / Ar réalisé dans les mêmes conditions.

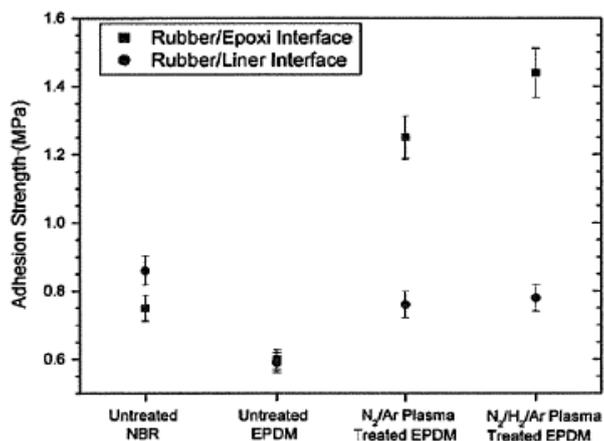


Figure 32 : Adhérence pour 2 interfaces différentes :  lastom re / epoxy et élastomère / lieur.¹³⁷

Oliveira et al¹³⁸ ont utilisé un plasma N₂/ Ar et H₂/ N₂/ Ar pour traiter de l'EPDM chargé et vulcanisé, mais cette fois-ci généré par des micro-ondes. La pression à l'intérieur de l'enceinte peut varier de 0.25 à 1 Torr (33,3   133 Pa) avec une puissance constante de 1 kW et un temps de traitement de 2 min. Les auteurs montrent eux aussi, avec des mesures de mouillabilité, que le mélange ternaire H₂/ N₂/ Ar est plus efficace que le mélange binaire N₂/ Ar pour augmenter l'énergie de surface, mais pas forcément pour l'amélioration des propriétés adhésives. L'efficacité du traitement contenant de l'hydrogène peut être expliquée par une large émission d'UV qui est très efficace pour casser les liaisons à la surface et donc créer de nombreux sites sur lesquels les groupements contenant de l'azote peuvent se greffer. Les images AFM montrent une diminution de la rugosité de surface après le traitement. Les auteurs ont également travaillé sur l'influence du taux d'hydrogène dans le mélange. Ils ont alors conclu que pour optimiser au maximum le travail thermodynamique d'adhésion, le taux d'hydrogène dans le mélange devait être de 67 %. Lorsque l'on dépasse ce taux d'hydrogène, la rugosité de surface augmente à cause des radiations UV plus importantes et le travail thermodynamique d'adhésion avec l'eau diminue (Figure 33).

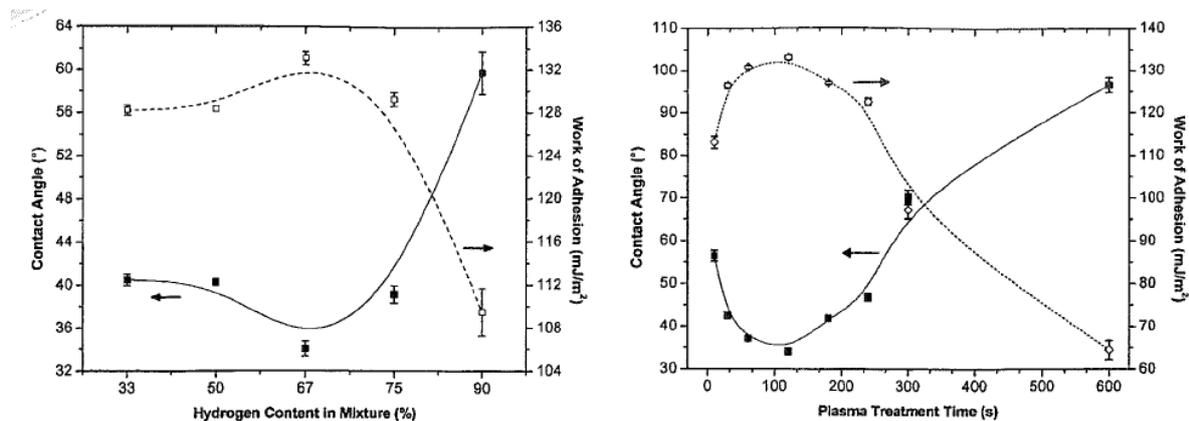


Figure 33 : Angles de contact de l'eau et travail d'adhésion en fonction du taux de H₂ dans le mélange ternaire pour un temps de traitement de 2 min (figure de gauche) et en fonction du temps de traitement pour le mélange ternaire avec 67 % de H₂ (figure de droite).¹³⁸

3.7.3 Rôle des additifs dans les formulations d'élastomères

Torregrosa-Coque et Martin-Martinez¹³⁹ ont étudié l'influence de la configuration de la chambre plasma sur les modifications de surface apportées à un mélange élastomère SBR-NR, chargé en silice et vulcanisé. L'ajout de cires dans le mélange vise à protéger le matériau du vieillissement. S'il a été montré qu'un traitement plasma permet d'améliorer les propriétés adhésives, il faut noter que la migration des cires contenues dans une formulation conduit, à une dégradation des performances adhésives dans le temps. L'élévation de température durant l'exposition plasma est la principale cause de cette migration. Trois types de traitements sont étudiés : « direct », « etching » et « downstream » pour réduire au maximum la température à laquelle est exposée la surface de l'élastomère (Figure 34). La configuration « etching » est une configuration intermédiaire dans laquelle on obtient un traitement plasma moins agressif que dans la configuration directe. La configuration « downstream » est la configuration qui donnera le traitement plasma le moins agressif pour l'échantillon, puisque celui-ci ne sera pas en contact direct avec le plasma. On verra à l'issue du chapitre II, que des résultats similaires seront obtenus sur des élastomères non réticulés.

Le gaz utilisé est l'oxygène avec un flux de 100 mL.min⁻¹ et les temps de traitement varient entre 1 et 10 min. La pression dans l'enceinte est de 45 mTorr (6 Pa) et la puissance utilisée est de 200 W.

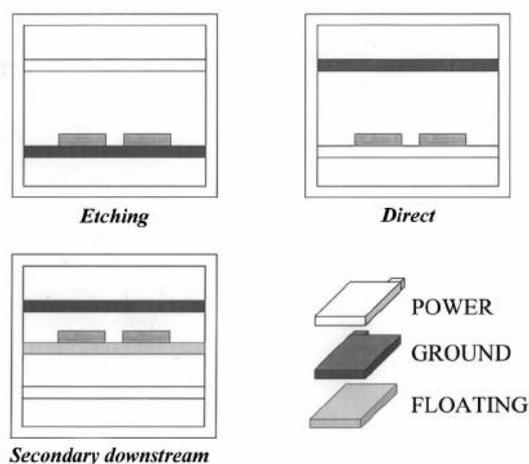


Figure 34 : Schéma représentatif des différentes configurations plasma utilisées.¹³⁹

Les auteurs montrent clairement que le traitement plasma « direct » est le traitement le plus agressif, il produit une augmentation des quantités de fonctions oxygénées en surface qui se traduit par une diminution de l'angle de contact de l'éthylène glycol, liquide polaire. Mais l'élévation de température de surface favorisée par des durées de traitement supérieures à 7 min, favorise la migration des cires en surface. Il existe alors une compétition entre la fonctionnalisation de surface et l'élimination de ces cires. En se basant sur la présence ou l'absence de cristaux de cires sur les images de microscopie électronique à balayage (Figure 35), les auteurs montrent que le traitement plasma permet de supprimer les cires présentes en surface de façon plus efficace avec une exposition directe.

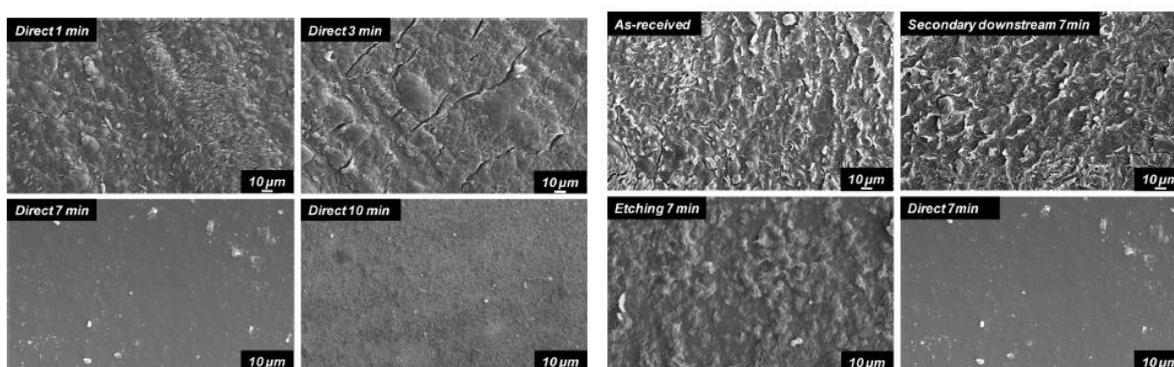


Figure 35 : Images de microscopie électronique à balayage pour les différentes configurations de plasma et pour différents temps de traitement.¹³⁹

Si la fonctionnalisation de surface est vérifiée par mouillabilité, spectroscopies FTIR et XPS pour des durées de traitement courtes, elle n'est apparemment pas modifiée par l'allongement de la durée de traitement. L'efficacité du traitement est cependant partiellement perdue avec le vieillissement en raison de la migration progressive des cires vers la surface. Cette migration conduit à la formation d'une couche de faible cohésion qui est défavorable aux

performances adhésives d'assemblages élastomère/polyuréthane. L'évolution de la rugosité de surface participe vraisemblablement à la modification de la mouillabilité qui a été observée comme indiqué par les auteurs. L'apparition des fissures en surface ou la sur-réticulation superficielle n'ont pas été commentées.

Les études de Basak et al¹⁴⁰ ont montré que l'utilisation d'un traitement plasma r.f. Ar / O₂ améliore l'adhésion entre un EPDM chargé et vulcanisé et le caoutchouc naturel vulcanisé lorsqu'il est mis en contact avec l'EPDM. Ils montrent que le degré de modification de surface dépend de la composition du plasma et des différents paramètres dont la puissance ou le temps de traitement qui influencent directement la concentration des fonctions polaires en surface et la rugosité de surface. Les auteurs expliquent cette différence de comportement en se basant sur la compétition entre l'activation chimique et la pulvérisation mais également en considérant la migration d'additifs à la surface modifiée. La résistance au pelage augmente jusqu'à un certain niveau énergétique (100 W, 10 min et 90 % d'Ar dans le mélange binaire). Lorsque le taux d'Ar, le temps de traitement ou la puissance augmentent, la force de pelage diminue (Figure 36). Cette diminution est expliquée par la migration des additifs à la surface, notamment celle du soufre qui engendre alors la création d'une couche de faible cohésion ou d'une zone sur-vulcanisée en surface. Les auteurs attribuent cette création de soufre libre à la scission de liaisons C-S ou de ponts polysulfures présents dans le système vulcanisé.

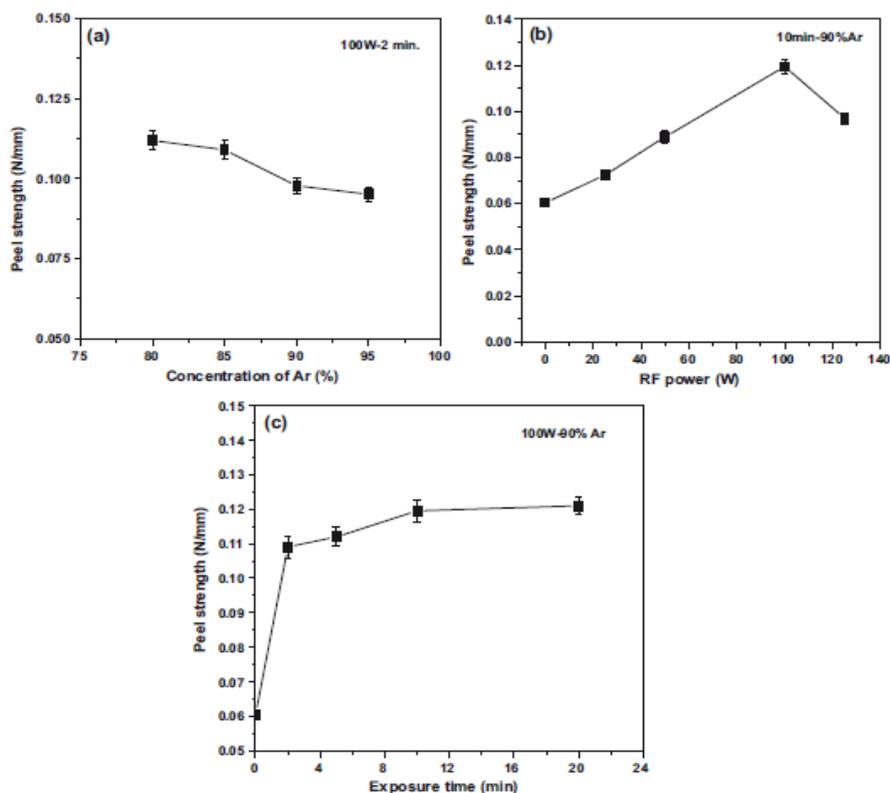


Figure 36 : Force de pelage en fonction a) de la concentration en Ar b) de la puissance et c) du temps de traitement.¹⁴⁰

En suivant la même logique, Ortiz-Magan et Pastor Blas¹⁴¹ se sont intéressés à l'adhésion de SBS thermoplastique (Styrène-b-Butadiène-b-Styrène) avec un adhésif polyuréthane après différents traitements plasma r.f. O₂, CO₂ et Ar. Ils ont considéré des SBS avec et sans huiles (notés TRO et TRF respectivement). La puissance pour cette étude est de 40 W, la pression dans le réacteur est de 1 Torr et les temps de traitement sont compris entre 30 s et 10 min. Des valeurs des composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface très faibles sont rapportées (Figure 37), il paraît difficile d'obtenir une valeur de composante dispersive inférieure à 15 mJ/m² que ce soit pour TRO ou TRF. Dans le cas d'un SBS formulé sans huile, tous les traitements plasma augmentent la force de pelage (Figure 37). Ce phénomène est dû à la création de fonctions polaires oxygénées à la surface de l'élastomère avec une concentration plus élevée dans le cas du plasma argon. Dans le cas des élastomères contenant des huiles, les auteurs montrent que la migration des huiles à la surface de l'élastomère induit une perte d'adhésion. En particulier, le traitement plasma Ar favorise la migration des huiles à la surface en créant une couche de faible cohésion. Les traitements plasma O₂ et CO₂ suppriment la couche d'huile en favorisant les processus d'ablation, oxydent la surface de l'élastomère, augmentent la rugosité de surface et augmentent l'adhérence avec l'adhésif polyuréthane.

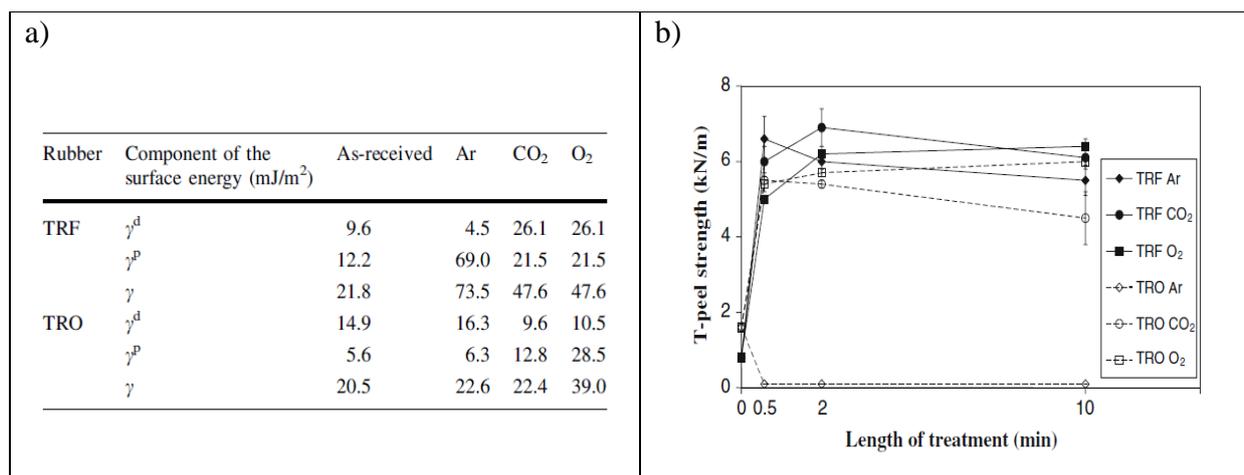


Figure 37 : a) Composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface de l'EPDM contenant de l'huile (TRO) et n'en contenant pas (TRF) avant et après traitement plasma b) Force de pelage en fonction du temps de traitement et de la nature du gaz pour TRF et TRO.¹⁴¹

De leur côté, Pastor-Blas, Ferrandiz Gomez et Martin-Martinez¹⁴² ont travaillé sur l'adhésion entre un SBR (Styrene Butadiene Rubber) chargé et vulcanisé, traité plasma r.f. oxygène et un adhésif polyuréthane. La puissance est maintenue à 50 W, la pression dans l'enceinte est de 1 Torr et le temps de traitement varie entre 1 et 40 min. Les auteurs ont étudié l'influence du temps de traitement sur la localisation de la propagation de la fracture lors du test de traction d'un assemblage collé. Ils montrent que lorsque l'élastomère est formulé, sa surface est constituée principalement d'une couche de faible cohésion riche en paraffines et difficile à éliminer par exposition plasma. Néanmoins, le traitement augmente l'adhésion. Pour un élastomère non traité, la fracture a lieu dans la couche riche en paraffines. Lorsque le traitement plasma est étendu entre 1 et 20,5 min, il se produit une fracture mixte qui est à la fois adhésive (surface oxydée/interface adhésif) et cohésive dans la couche enrichie en cires. Pour des traitements encore plus longs, la fracture est cohésive et a lieu dans la couche oxydée (Figure 38). Cette couche oxydée agit comme une couche de faible cohésion et entraîne une diminution de la résistance au pelage. Encore une fois, les auteurs ne mentionnent à aucun moment la présence d'une couche réticulée en surface qui pourrait également diminuer la résistance au pelage.

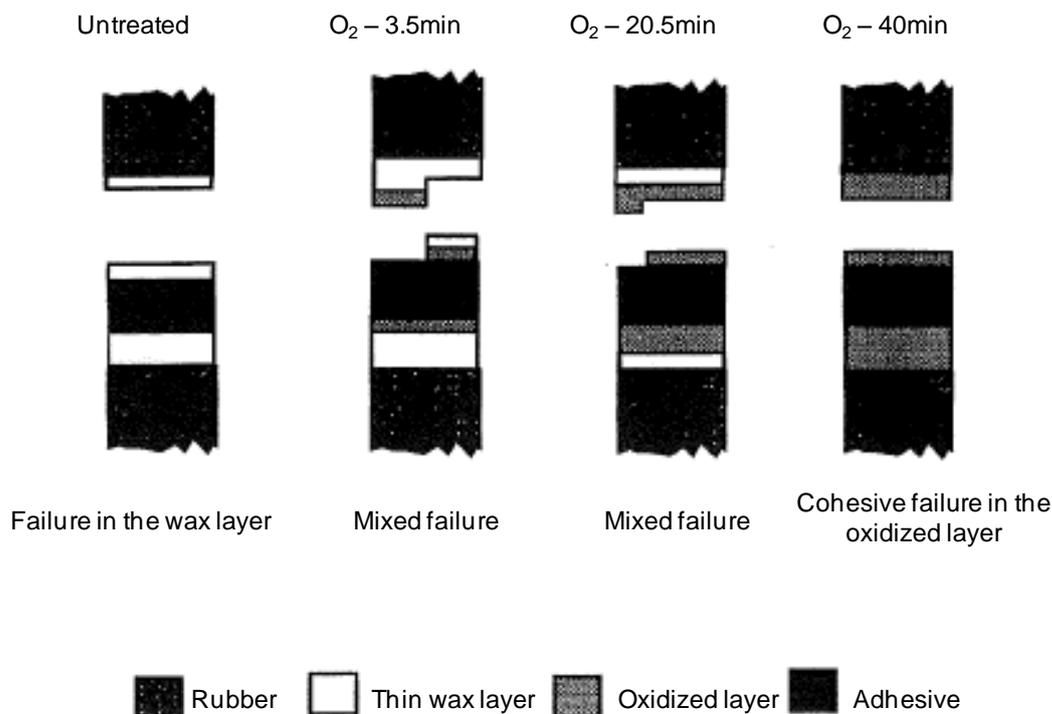


Figure 38 : Schéma de la localisation de la fracture entre le joint polyuréthane et le SBR traité plasma et influence du temps de traitement.¹⁴²

Pastor-Blas, Martin-Martinez et Dillard¹⁴³ ont également travaillé sur l'augmentation de l'adhésion dans des joints de type SBR/PU/SBR après un traitement plasma r.f. oxygène. Le SBR étant chargé et vulcanisé. La puissance de travail varie de 25 à 125 W, le temps de traitement est compris entre 30 s et 40 min et la pression dans la chambre est de 1 Torr. Les auteurs observent une couche riche en paraffines à la surface de l'élastomère après traitement plasma, provenant de la masse de l'élastomère et présente dans le SBR à 0,8 phr. Malgré cela, ils arrivent à augmenter les forces interfaciales. Le traitement conduit à une diminution conséquente de l'angle de contact (Figure 39), même pour des conditions douces (25 W ; 30 s). Cependant, la diminution de l'angle de contact ne correspond pas à l'augmentation de l'adhésion en raison de la migration graduelle des fractions hydrocarbonées du mélange vers la surface du SBR lorsque le joint est collé. De plus, ils montrent que l'utilisation de conditions extrêmes pour supprimer la couche de paraffines favorise l'apparition de sulfates organiques ou inorganiques dus à l'oxydation du soufre pendant le traitement plasma.

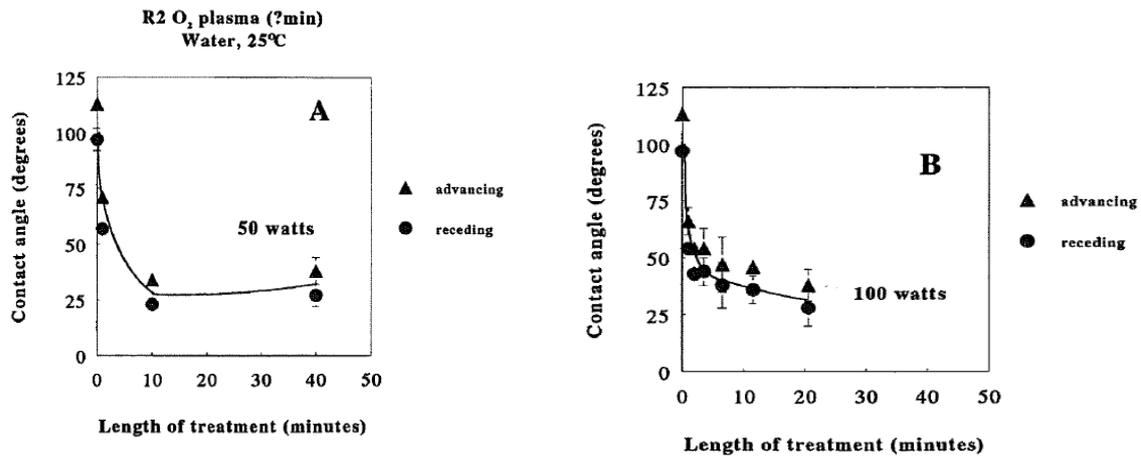


Figure 39 : Angles de contact de l'eau en fonction du temps de traitement pour 50 et 100 W.¹⁴³

Toujours dans le même registre, Ortiz-Magan et Pastor Blas¹⁴⁴ ont travaillé sur l'influence de la formulation et les modifications de surface après un traitement plasma r.f. sur des SBR vulcanisés et leur adhésion avec un adhésif polyuréthane. Ils ont étudié deux formulations relativement complexes à base de SBR, l'une (SW) contenant des paraffines et du stéarate de zinc additionnel, chargé silice et l'autre (ZS) appauvrie sans stéarate de zinc additionnel et cire, chargé par du noir de carbone et de la silice. L'air, l'oxygène et l'azote sont utilisés comme gaz. La puissance est de 40 W, la pression dans l'enceinte est de 1 Torr et les temps de traitement varient de 30 s à 10 min. La surface de SW comparé à ZS avant exposition plasma présente une teneur en butadiène plus importante (et en styrène plus faible) ainsi que de nombreuses espèces soufrées comme indiqué par la spectroscopie infrarouge. Une couche de faible cohésion est formée dans les deux cas, enrichie en cire et en espèces soufrées, à la surface de SW. Les deux surfaces sont hydrophobes initialement comme indiqué par les angles de contact élevés de l'eau et de l'éthylène glycol. La durée du traitement doit être supérieure pour SW par rapport à ZS car il est nécessaire de supprimer la couche de faible cohésion anti-adhérente avant de pouvoir fonctionnaliser la surface par des fonctions polaires. In fine, le joint adhésif avec un polyuréthane est globalement moins performant pour SW que pour ZS avec une rupture qui se produit dans cette couche superficielle comme le montre la Figure 40 qui porte la force de pelage en T en fonction de la durée de traitement et des trois gaz. La nature du gaz utilisé pour générer le plasma affecte directement les propriétés de surface. Les plasmas air et O₂ produisent un degré d'oxydation plus important que le traitement plasma N₂. Ils sont également plus efficaces dans l'ablation des fractions riches en soufre.

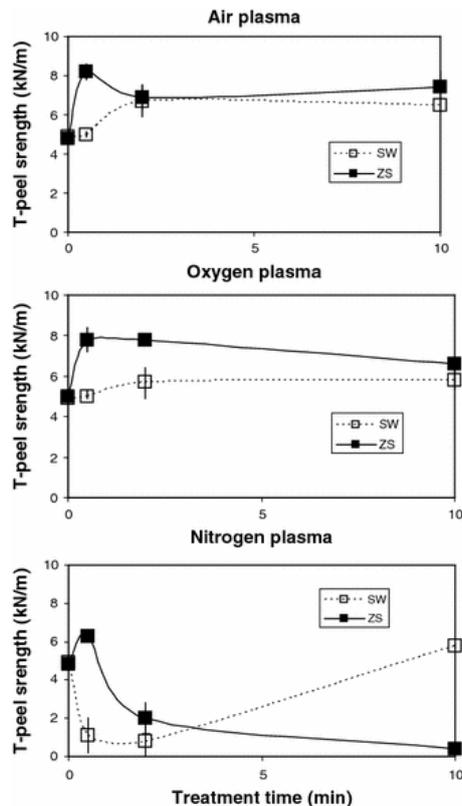


Figure 40 : Evolution de la force de pelage en fonction du temps de traitement pour ZS (carré plein) et SW (carré vide) traité avec l'air, O₂ et N₂.¹⁴⁴

3.7.4 Stabilité du traitement

Sanchis et al¹²⁷ montre le caractère non-permanent avec un recouvrement hydrophobe partiel dans le temps. D'autres études montrent clairement que le vieillissement des surfaces traitées plasma est lié à des phénomènes de réorientation de fonctions chimiques ou de réarrangements moléculaires pour des raisons de minimisation d'énergie interfaciale. Par exemple, Murakami, Kuroda et Osawa¹⁴⁵, ont travaillé sur le traitement plasma r.f. oxygène de films de PDMS réticulé (polydiméthylsiloxane). La puissance utilisée est de 10 W, la pression dans le réacteur est de 20 Pa et le temps de traitement est de 1 min. Le traitement introduit des fonctions polaires à la surface du PDMS puisque l'angle de contact avec l'eau diminue considérablement. Ces résultats suggèrent qu'il y a soit greffage de fonctions à la surface, soit formation de chaînes oxydées de faible masse molaire. Après un lavage au méthanol, le travail thermodynamique d'adhésion diminue car le lavage supprime les chaînes de faibles masses molaires oxydées (Figure 41). De plus, lorsque le PDMS est vieilli sous azote, la valeur du travail thermodynamique d'adhésion diminue avec le temps de vieillissement. Ce travail peut également évoluer de manière réversible en fonction du milieu de vieillissement (H₂O ou N₂) (Figure 42). Cette étude a permis de montrer le comportement

dynamique des fonctions polaires introduites par le traitement plasma dans la chaîne polymère.

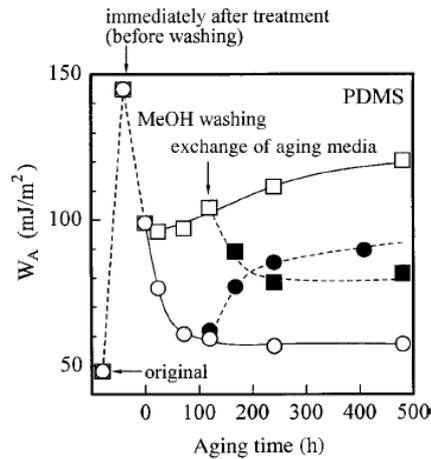


Figure 41 : Travail thermodynamique d'adhésion pour le PDMS traité plasma dans différents milieux de vieillissement (azote, eau, azote puis eau, eau puis azote).¹⁴⁵

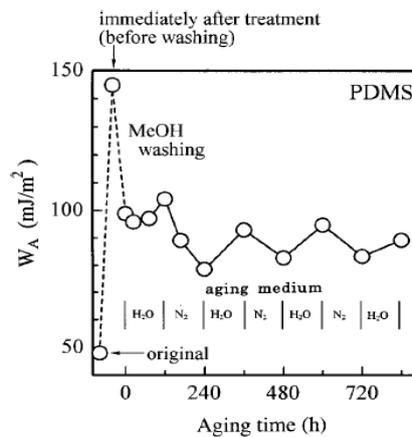


Figure 42 : Travail thermodynamique d'adhésion pour un PDMS traité plasma avec des échanges répétés du milieu de vieillissement.¹⁴⁵

3.7.5 Les traitements à pression atmosphérique

Les traitements plasma à pression atmosphérique présentent également des avantages vis-à-vis des traitements plasma sous vide qui ont été présentés jusqu'à présent. En effet, avec ces traitements à pression atmosphérique, nous pouvons nous affranchir des phénomènes de migration (des espèces à bas poids moléculaires) favorisés par la mise sous vide. Par ailleurs, le dégazage des matériaux élastomères peut se révéler très problématique en raison de la quantité de molécules susceptibles d'être extraites par celui-ci. De plus, la taille de l'objet n'est plus à considérer et il est possible d'effectuer un traitement plasma sur une zone précise d'un objet.

Tyczkowski et al¹⁴⁶ ont travaillé sur les traitements plasma à pression atmosphérique sur un SBS thermoplastique et ont comparé les expositions à un plasma basse pression et un plasma à pression atmosphérique. Dans le cas du plasma basse pression, celui-ci est généré grâce à des radiofréquences dans un réacteur typique basse pression. La puissance varie de 10 à 80 W et le temps de traitement de 5 s à 20 min. Pour le plasma à pression atmosphérique, il est également généré par des radiofréquences avec une puissance de 30 W. Le gaz utilisé est l'hélium pur ou mélangé avec O₂ ou CO₂. La vitesse de déplacement de la buse est de 2 ou 8,5 mm/s, ce qui correspond à des temps d'exposition de 2 et 8 s respectivement. L'étude montre que pour un traitement plasma He sous basse pression, il y a une augmentation importante de la force de pelage pour des assemblages SBS / polyuréthane, pour différentes puissances et différents temps de traitements. Les gaz rares comme l'He sont connus pour créer des radicaux libres en surface qui réagissent avec l'environnement et n'ajoutent pas de nouvelles fonctions en surface (Figure 43).¹⁴⁷

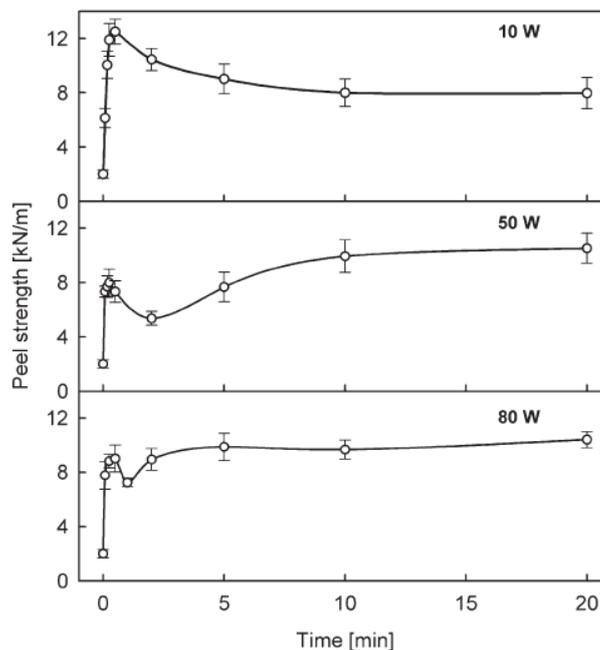


Figure 43 : Mesures des forces de pelage pour un assemblage SBS / PU traité par plasma basse pression He en fonction du temps de traitement et de la puissance.¹⁴⁶

Pour le cas du traitement à pression atmosphérique, les valeurs de force de pelage obtenue pour un traitement avec He et pour un temps de traitement court (2 s) sont plus importantes que pour le cas du plasma à basse pression. La présence d'O détecté dans le spectre d'émission optique de la phase plasma permet d'obtenir une surface plus oxydée plus rapidement qui permet d'obtenir des forces de pelage plus importantes. L'addition contrôlée d'O₂ dans l'hélium permet d'obtenir des forces de pelage encore plus importantes. L'ajout de

CO₂ est quant à lui néfaste pour l'augmentation des propriétés adhésives. Les valeurs finales des forces de pelage sont donc la résultante de deux facteurs : la densité des radicaux libres créés par le plasma et le taux de fonctionnalités en surface responsables de l'adhésion chimique, si bien sûr, elles sont adaptées aux surfaces mises en contact.

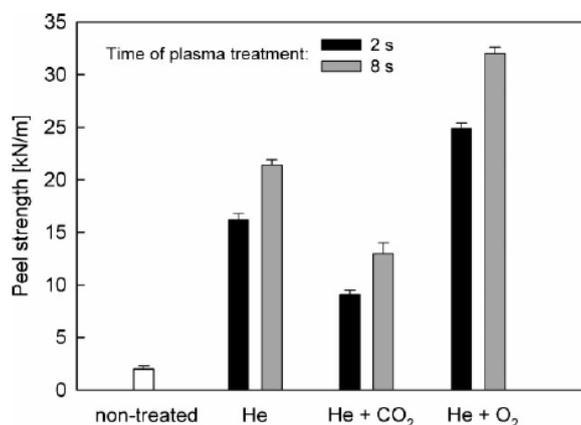


Figure 44 : Force de pelage pour un assemblage SBS / PU exposé au plasma à pression atmosphérique.¹⁴⁶

De par ces résultats, le plasma à pression atmosphérique peut être un bon candidat pour augmenter les propriétés adhésives de formulations élastomères, mais les mécanismes ne sont pas encore totalement connus et maîtrisés.

Romero-Sanchez et al¹⁴⁸ ont étudié les modifications de surface d'un SBR vulcanisé après avoir subi un traitement plasma à pression atmosphérique. Le plasma utilisé est un système commercialisé par PlasmaTreat[®]. Le gaz utilisé est l'air. La vitesse de la plateforme (entre 1 et 60 m/min) et la distance entre l'échantillon et la buse (0,5 et 1 cm) ont été étudiées. Des mesures d'angle de contact, des analyses en spectroscopie infrarouge (ATR), XPS, de microscopie électronique à balayage MEB ainsi que des tests d'adhésion ont été réalisés pour caractériser les évolutions des propriétés. Les auteurs concluent avec les images MEB (Figure 45) que le traitement plasma à une distance de 0,5 cm est plus efficace qu'à 1 cm puisqu'il permet d'augmenter la rugosité de surface et de supprimer les cires en surface. Les auteurs concluent sur le fait qu'une vitesse faible de la plateforme favorise la migration du stéarate de zinc à l'interface SBR-polyuréthane ce qui contribue à la détérioration des propriétés adhésives. L'augmentation de la vitesse de la plateforme permet aussi la migration des cires contenues dans l'élastomère en surface. Une faible distance entre la torche plasma et la surface du SBR permet une augmentation de la mouillabilité et la suppression des cires en surface (Figure 46).

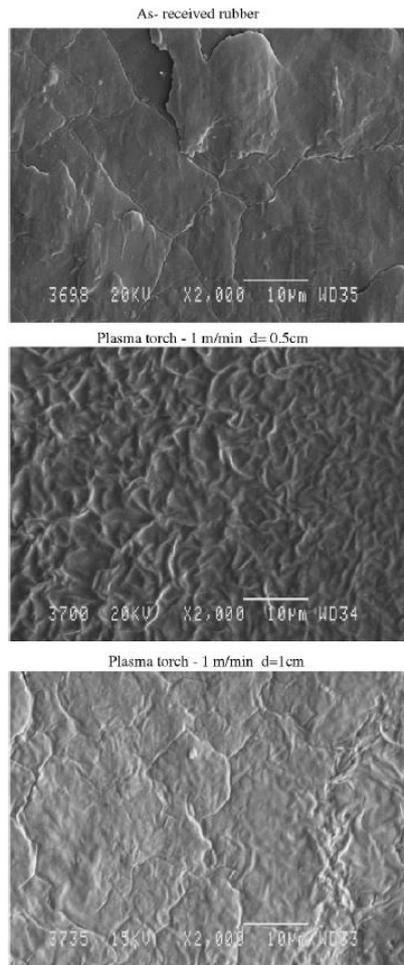


Figure 45 : Influence de la distance de traitement. Image MEB du SBR tel que reçu et traité plasma (vitesse de la plateforme : 1 m/min).¹⁴⁸

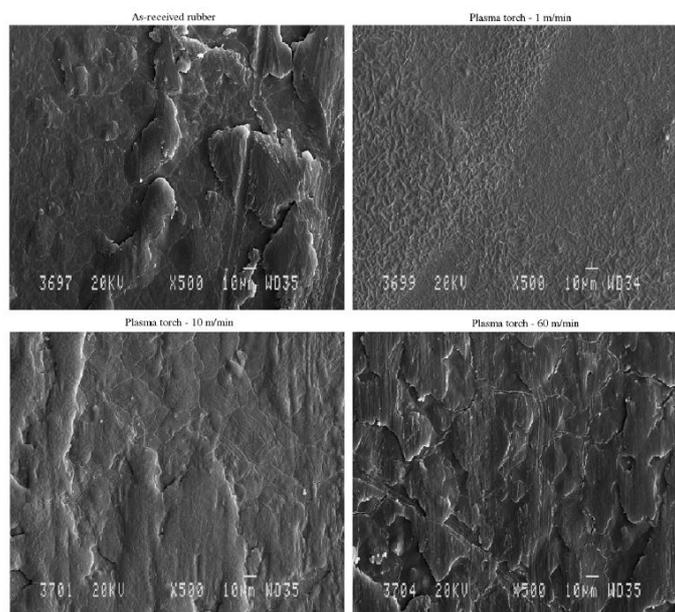


Figure 46 : Images MEB pour SBR non traité et SBR traité plasma pour différentes vitesses de plateforme.¹⁴⁸

4 Conclusions

Nous venons de voir à travers ce chapitre bibliographique, que les propriétés de tack étaient régies par plusieurs paramètres :

- le temps, la pression, la vitesse de séparation, la température, l'humidité relative,
- l'état de surface initial des matériaux tel que la rugosité et la morphologie,
- l'établissement du contact moléculaire entre les matériaux pour favoriser la formation des liaisons interfaciales et les phénomènes d'interdiffusion de chaînes capables de résister à des contraintes importantes avant la rupture,
- les propriétés des chaînes polymères (longueur et distribution de masses, mobilité, ...),
- le comportement viscoélastique mais aussi le comportement aux grandes déformations,
- la composition des formulations et, en particulier, la présence de molécules de faible masse et/ou de charges.

Pour espérer obtenir de bonnes propriétés de tack, il va donc falloir faire des choix judicieux, concernant les paramètres du test de tack et les propriétés des élastomères étudiés.

A travers quelques exemples, nous avons également pu voir l'effet de certains paramètres externes du plasma sur les modifications de surface d'élastomères réticulés ou vulcanisés et/ou formulés et les conséquences sur le comportement d'assemblages. Ce procédé de traitement sans solvant présente l'avantage d'être non polluant et de limiter les modifications du matériau à sa surface sans affecter les propriétés massiques. Lorsque l'on s'intéresse à l'amélioration des propriétés adhésives de ces matériaux, il est souvent nécessaire d'augmenter la fraction de fonctions polaires présentes à leur surface. Les études montrent que les conditions de traitement (principalement puissance, temps de traitement et nature du gaz) influencent drastiquement le résultat final. La surface peut être très facilement dégradée au lieu d'être fonctionnalisée et les cinétiques de vieillissement peuvent varier fortement. La compréhension de la compétition entre l'activation chimique (i.e. fonctionnalisation) et la pulvérisation (ablation) est un point clé lorsque l'on cherche à optimiser un traitement. Les mécanismes de scission de chaînes conduiront également à la création d'une couche réticulée en surface, même si dans la plupart des exemples ci-dessus, les auteurs ne mentionnent pas l'apparition de ces phénomènes.

Mais à ce jour, il n'y a pas de loi universelle qui régit ce phénomène et il est difficile de comparer les résultats lorsque l'on sait que les études ont été réalisées dans des réacteurs et dans des conditions différentes.

Le traitement plasma d'élastomères non réticulés et non chargés n'a été que très peu étudié dans la littérature. A notre connaissance, les études de J. Tyczkowski^{149,150,151,152} sont les seules sur le traitement plasma d'un élastomère non réticulé, le SBS (Styrène Butadiène Styrène). Mais il n'existe, à ce jour, aucune étude traitant du SBR (Styrène Butadiène Rubber) ou du BR (Polybutadiène) non chargé et non réticulé. Les principales conclusions qui ont été données dans ces études, sont la migration des additifs après le traitement plasma et la réticulation de surface. Cette migration conduit à la création d'une interface fragile qui ne permet pas aux phénomènes d'interdiffusion de rentrer en jeu et l'introduction de fonctions polaires en surface, ne permet pas forcément d'améliorer les propriétés adhésives des élastomères étudiés.

Pour compléter les études déjà menées par J. M. Martinez et J. Tyczkowski, nous allons devoir dans notre étude, identifier les mécanismes réactionnels qu'il existe entre le plasma et l'élastomère, étudier l'influence des additifs sur les modifications de surface et comprendre l'impact des modifications de surface sur les propriétés mécaniques des élastomères.

Enfin, il faut noter qu'aucune étude accessible ne porte sur l'influence de l'exposition plasma sur le comportement au tack d'élastomères ou de formulations élastomère non vulcanisés.

5 Références

-
- ¹ Site internet : www.michelin.com.
- ² MAKHIYANOV N., TEMNIKOVA E. V., Polymer Science Series A, **52**, 1292, **2010**.
- ³ TRELOAR L. R. G., The physics of Rubber Elasticity, 3rd Ed, Clarendon Press, Oxford, **1975**.
- ⁴ FONTANILLE M., VAIRON J.-P., Polymérisation, Les Techniques de l'Ingénieur, **1994**.
- ⁵ MARCHAL J., Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : Effet sur les chaînes amorphes, Thèse, Université Paris XI Orsay, **2006**.
- ⁶ WOOD L. A., BEKKEDAHL N., Journal of Applied Physics, **17**, 362, **1946**.
- ⁷ GENT A. N., ZHANG L. Q., Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, **39**, 811, **2001**.
- ⁸ SU T. K., MARK J. E., Macromolecules, **10**, 120, **1977**.
- ⁹ DUPRES S., Dynamique, Déformations locales et irréversibilités dans des élastomères renforcés par du noir de carbone, Thèse, Université Paris Sud, **2006**.
- ¹⁰ WILLIAMS M. L., LANDEL R. F. , FERRY J. D., Journal of American Chemical Society, **77**, 3701, **1955**.
- ¹¹ PETITET G., BARQUINS M., Matériaux caoutchouteux : Morphologies, formulations, adhérence, glissance et usure, Presse polytechniques et universitaires romandes, 1ere Edition, **2008**.
- ¹² Site internet : www.goodyear.com.
- ¹³ SERIER J. B., DIEZ A., VAN DYK A., Histoire illustrée du caoutchouc, **1993**.
- ¹⁴ GEHMAN S.D., AUERBACH I., The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, **1**, 102, **1956**.
- ¹⁵ VALLAT M.F., RUCH F., DAVID M.O., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **185**, 175, **2001**.
- ¹⁶ HESS W. M., BAN L. L., MC DONALD G. C., Rubber Chemistry and Technology, **42**, 1209, **1969**.
- ¹⁷ DONNET J. B., BANSAL R. C., WANG M. J., Carbon Black : Science and Technology, 2nd Edition, Marcel Dekker Inc., **1993**.
- ¹⁸ HAMED G. R., WU P. S., Rubber Chemistry and Technology, **68**, 248, **1995**.
- ¹⁹ SMITTHIPONG W., NARDIN M., SCHULTZ J., NIPITHAKUL K., SUCHIVA K., Journal of Adhesion Science and Technology, **18**, 1449, **2004**.

-
- ²⁰ HAMED G.R., WU P.S. , Rubber Chemistry and Technology, **68**, 248, **1995**.
- ²¹ RHEE C.K., ANDRIES J.C., Rubber Chemistry and Technology, **54**, 101, **1980**.
- ²² GENT A.N., KIM H.J., Rubber Chemistry and Technology, **63**, 613, **1990**.
- ²³ HAMED G.R., SHIEH C.-H., Rubber Chemistry Technology, **55**, 1469, **1982**.
- ²⁴ HAMED G.R., Rubber Chemistry Technology, **54**, 576, **1980**.
- ²⁵ HAMED G.R., Rubber Chemistry technology, **54**, 403, **1980**.
- ²⁶ ZOSEL A., Journal of Adhesion Science and Technology, **11** (11), 1447, **1997**.
- ²⁷ CRETON C., HOOKER J. and SKULL J.K.R., Langmuir, **17**, 4948, **2001**.
- ²⁸ NARDIN M., ALLOUN A., SCHULTZ J., Journal of Adhesion, **47**, 41, **1994**.
- ²⁹ BARQUINS M., MAUGIS D., Journal of Adhesion, **13**, 53, **1981**.
- ³⁰ DAVID M.O., GERRIET T., NARDIN M., SCHULTZ J., Langmuir, **16**, 7346, **2000**.
- ³¹ HAMED G.R., SHIEH C.-H., Rubber Chemistry Technology, **58**, 1038, **1985**.
- ³² ANSARIFAR M.A., FULLER K.N.G., LAKE G.J., International Journal of Adhesion and Adhesives, **13**, 105, **1993**.
- ³³ BUECHE F., CASHIN W.M., DEBYE P., The Journal of Chemical Physics, **20** (12), **1952**.
- ³⁴ BUECHE F., The Journal of Chemical Physics, **20** (12), **1952**.
- ³⁵ ROLAND C.M., BÖHM G.A., Macromolecules, **18**, 1310, **1985**.
- ³⁶ REZAEIAN I., ZAHEDI P. And REZAEIAN A., Journal of Adhesion Science and Technology, **26**, 721, **2012**.
- ³⁷ SCHULTZ J., NARDIN M., Handbook of Adhesive Technology, 2nd Edition, New York, **2003**.
- ³⁸ SHARPE L. H., SCHONHORN H., Chemical and Engineering News, **41**, 67, **1963**.
- ³⁹ FOWKES F. M., Rubber Chemistry and Technology, **57**, 328, **1984**.
- ⁴⁰ FOWKES F. M., Journal of Adhesion Science and Technology, **1**, 7, **1987**.
- ⁴¹ MIKRUT M., low surface energy rubber materials : relationship between network architecture and tack of silicone rubbers, Thèse, Université de Twente, **2007**, Pays-Bas.
- ⁴² ROUSE P. E., Journal of Chemical Physics, **21**, 1272, **1953**.
- ⁴³ ZIMM B. H., Journal of Chemical Physics, **24**, 269, **1956**.
- ⁴⁴ DE GENNES P.-G., Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press : New York, **1979**.
- ⁴⁵ DOI M., TAKIMOTO J., Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, **361**, 641, **2003**.

-
- ⁴⁶ SPENCER N. D., MOORE J. H., Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry : Applications, The Institute of Physics Publishing, Vol. 3, **2001**.
- ⁴⁷ TIRRELL M. Rubber Chemistry and Technology, **57**,523, **1984**.
- ⁴⁸ BUCHAN S., RAE W. D., Rubber Chemistry and Technology, **19**, 968, **1946**.
- ⁴⁹ GENT A. N., SCHULTZ J., Journal of Adhesion, **3**, 281, **1972**.
- ⁵⁰ ANDREWS E. H., KINLOCH A. J., The Royal Society: Proceedings A, **332**, **1973**.
- ⁵¹ MAUGIS D., BARQUINS M., Journal of Physics D: Applied Physics, **11**, 1989, **1978**.
- ⁵² CARRE A., SCHULTZ J., Journal of Adhesion, **17**, 135, **1984**.
- ⁵³ VALLAT M. F., NARDIN M., Journal of Adhesion, **57**, 115, **1996**.
- ⁵⁴ BIKERMAN J. J., The Science of Adhesive Joints, Academic Press, New York, **1961**.
- ⁵⁵ NARDIN M., ASLOUN E. M., MULLER F. et SCHULTZ J., Polymer for Advanced Technologies, **2**, 161, **1991**.
- ⁵⁶ VALLAT M.F., GIAMI S. and COUPARD A., Rubber Chemistry and Technology, **72**, 701, **1999**.
- ⁵⁷ PASTOR-BLAS M. M., SANCHEZ-ADSUAR M. S., MARTIN-MARTINEZ J. M., The Journal of Adhesion, **50**, 191, **2005**.
- ⁵⁸ RAPHAEL E., DE GENNES P. G., The Journal of Physical Chemistry, **96**, 4002, **1992**.
- ⁵⁹ WOOL R. P., Rubber Chemistry and Technology, **57**, 307, **1984**.
- ⁶⁰ GENT A. N, Langmuir, **12**, 4492, **1996**.
- ⁶¹ GENT A. N., International Journal of Non-Linear Mechanics, **40**, 165, **2005**.
- ⁶² GENT A. N., The Journal of Adhesion, **23**, 115, **1987**.
- ⁶³ BUSSEMAKER O. F. K., Rubber Chemistry and Technology, **37**, 1178, **1964**.
- ⁶⁴ GENT A. N., LAI S. M., Rubber Chemistry and Technology, **68**, 13, **1995**.
- ⁶⁵ SCHACH R., TRAN Y., MENELLE A., CRETON C., Macromolecules, **40**, 6325, **2007**.
- ⁶⁶ VOYUTSKII S. S., VAKULA V. L., Journal of Applied Polymer Science, **7**, 475, **1963**.
- ⁶⁷ HUBER N., TSAKMAKIS C., Mechanics of Materials, **32**, 1, **2000**.
- ⁶⁸ KUMAR B., DE P. P., DE S. K., PFEIFER D. G., BHOWMICK A. K., Journal of Adhesion Science and Technology, **15**, 1145, **2001**.
- ⁶⁹ GIRARD-REYDET E., OSLANEC R., WHITTEN P., BROWN H.R., Langmuir, **20**, 708 **2004**.
- ⁷⁰ BROGLY M., Adhésifs polymères : mécanismes et propriétés d'adhésion, GFP, **2010**.
- ⁷¹ SCHULTZ J. and NARDIN M., Theories and Mechanisms of Adhesion, Marcel Dekker Inc. : New York, **1999**.

-
- ⁷² SHARPE L.H., SCHONHORN H., Contact Angle, Wettability and Adhesion, American Chemical Society, **Chapter 12**, 189, **1964**.
- ⁷³ FOWKES F. M., RIDDLE, F. L. Jr., PASTORE W. E., WEBER A. A., *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, **22**, 547, **1984**.
- ⁷⁴ VOYUTSKII S.S., Autohesion and Adhesion of High Polymers, Wiley-Interscience, New York, **1963**.
- ⁷⁵ VASENIN R.M., Adhesion: Fundamentals and Practice, Ministry of Technology, McLaren, London, **1969**.
- ⁷⁶ ARADIAN A., RAPHAEL E., DE GENNES P.G. *Macromolecules*, **33**, 9444, **2000**.
- ⁷⁷ HAMED G.R., *Rubber Chemistry Technology*, **54**, 576, **1981**.
- ⁷⁸ KUMAR K.D., TSOU A.H., BHOWMICK A.K., *Journal of Adhesion Science and Technology*, **22**, 2039, **2008**.
- ⁷⁹ KUMAR K.D., TSOU A.H. BHOWMICK A.K. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **48**, 972, **2010**.
- ⁸⁰ OSTAD MOVAHED S., ANSARIFAR Y., SONG M., *Polymer International*, **58**, 424, **2009**.
- ⁸¹ HAMED G.R., *Rubber Chemistry and Technology*, **54**, 576, **1981**.
- ⁸² AWAJA F., GILBERT M., KELLY G., FOX B. and PIGRAM P.J., *Progress in polymer science*, **34**, 948, **2009**.
- ⁸³ KAMAGATA K., SAITO T. and TOYAMA M., *Journal of Adhesion*, **12**, 279, **1970**.
- ⁸⁴ GIERENZ G., KARMANN W., eds **2001** in *Adhesives and Adhesive Tapes*, New-York, Wiley-VCH, 103-104.
- ⁸⁵ TOBING S. D., KLEIN A., *Journal of Applied Polymer Science*, **76**, 1965, **2000**.
- ⁸⁶ ZOSEL A., *Colloid and Polymer Science*, **263**, 541, **1985**.
- ⁸⁷ HAMMOND F.H. Jr. Polyken probe tack tester, ASTM Special Technical Publication No. 360, 123-134, **1964**.
- ⁸⁸ HAMMOND F.H. Jr., Tack : Handbook of pressure sensitive adhesive technology, edited by Satas, D., New York, Van Nostrand Reinhold, 38-60, **1989**.
- ⁸⁹ ZOSEL A., *Journal of Adhesion*, **30**, 135, **1989**.
- ⁹⁰ ZOSEL A., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **18**, 265, **1998**.
- ⁹¹ CHICHE A., PAREIGE P. and CRETON C., *Le Vide*, **54 (296)**, 419, **1995 (2000)**.
- ⁹² CRETON C., LAKROUT H., *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **38**, 965, **2000**.

- ⁹³ TSUKATAMI T., HATANO Y. and MIZUMACHI H., *Journal of Adhesion*, **31**, 59, **1989**.
- ⁹⁴ GENT A. N., KIM H. J., *Rubber Chemistry and Technology*, **63**, 613, **1990**.
- ⁹⁵ SMITTHIPONG W., NARDIN M., SCHULTZ J., NIPITHAKUL T., SUCHIVA K., *Journal of Adhesion Science and Technology*, **18**, 1449, **2004**.
- ⁹⁶ CRETON C., *Quelques problèmes d'adhésion aux interfaces polymères*, **2004**.
- ⁹⁷ CROSBY A.J., SHULL K.R., LAKROUT H. and CRETON C., *Journal of Applied Physics*, **88**, 2956, **2000**.
- ⁹⁸ AYMONIER A., PAPON E., CASTELEIN G., BROGLY M. and TORDJEMAN P., *Journal of Colloid and Interface Science*, **268**, 341, **2003**.
- ⁹⁹ SHULL K. R., *Materials Science and Engineering R*, **36**, 1, **2002**.
- ¹⁰⁰ JOHNSON K. L., KENDALL K. and ROBERTS A.D., *Proceedings of the Royal Society of London, Serie A*, **324**, 301, **1971**.
- ¹⁰¹ DERJAGUIN B. V., MULLER V. M., TOPOROV Y. P., *Journal of Colloid and Interface Science*, **53**, 314, **1975**.
- ¹⁰² MULLER V. M., DERJAGUIN B.V., TOPOROV Y. P., *Colloids and Surfaces*, **7**, 251, **1983**.
- ¹⁰³ JOHNSON K. L., GREENWOOD J. A., *Journal of Colloid and Interface Science*, **192**, 326, **1997**.
- ¹⁰⁴ GREENWOOD J.A., JOHNSON K.L., *Philosophical Magazine A*, **43**, 697, **1981**.
- ¹⁰⁵ BARTHEL E., *Journal of Physics D : Applied Physics*, **41**, 163001, **2008**.
- ¹⁰⁶ DAVIS C. S., LEMOINE F., DARNIGE T., MARTINA D., CRETON C., LINDNER A., *Langmuir*, **30**, 10626, **2014**.
- ¹⁰⁷ RHEE C.K., ANDRIES J.C., *Rubber Chemistry and Technology*, **54**, 101, **1980**.
- ¹⁰⁸ ANAND J.N., KARAM H.J., *Journal of Adhesion* **1**, 16, **1969**.
- ¹⁰⁹ BEATTY J.R., *Rubber Chemistry and Technology*, **42**, 1040, **1969**.
- ¹¹⁰ MIKRUT M., NOORDERMEER J.W.M., VERBEEK G., *Journal of Applied Polymer Science*, **114**, 1357, **2009**.
- ¹¹¹ MIKRUT M., NOORDERMEER J.W.M., VERBEEK G, *The Journal of Adhesion*, **85**, 413, **2009**.
- ¹¹² Deutsches Patent, DE 19612410 C2, *Pirelli Reifenwerke, Erf. B. Hock US-Patent 5.753.822, Pirelli Reifenwerke, Inv. B. Hock*.
- ¹¹³ GIESE U., SCHUSTER R.H., *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **54**, 660, **2001**.
- ¹¹⁴ BALJON A.R.C. et ROBBINS M.O., *Science*, **271**, 482, **1996**.

-
- ¹¹⁵ GLINZ M., HOMT G., KUNTZ H., Process for manufacturing a preform for vehicles tyres, EP 0870595 A3, **1999**.
- ¹¹⁶ MAJUMDAR R. N., LUKICH L. T., Tire preparation using plasma technology, US 2007/0044894 A1, **2007**.
- ¹¹⁷ MAJUMDAR R. N., LUKICH L. T., Method of preparing a tire using a plasma treatment, EP 1759829 A1, **2007**.
- ¹¹⁸ SCHUTZE A., JEONG J. Y., BABAYAN S. E., PARK J., SELWYN G. S., HICKS R. F., IEEE Transactions on Plasma Science, **26**, 1685, **1998**.
- ¹¹⁹ FERENCZ S. D., SORIN M., Progress in Polymer Science **29**, 815, **2004**.
- ¹²⁰ POINTU A.M., PERRIN J., and JOLLY J., Plasmas froids de décharge Applications et diagnostic, Techniques de l'ingénieur, **1997**.
- ¹²¹ CHAPMAN B., Glow discharge Processes, p 406, **1980**.
- ¹²² ROSSNAGEL S. M., CUOMO J. J., and WESTWOOD W. D., Handbook of Plasma Processing Technology : Fundamentals, Etching, Deposition and Surface Interactions, **1990**.
- ¹²³ HESS K. R., HARRISON W. W., Analytical Chemistry, **60**, 691, **1988**.
- ¹²⁴ NAVANEETHA PANDIYARAJ K., SELVARAJAN V., DESHMUKH R. R., GAO C., Vacuum, **83**, 332, **2008**.
- ¹²⁵ BIEDERMAN H., Plasma Polymers Films, 386, **2004**.
- ¹²⁶ FOZZA A. C., KLEMBERG-SAPIEHA J. E., WERTHEIMER M. R., Plasmas and Polymers, **4**, 183, **1999**.
- ¹²⁷ SANCHIS M. R., CALCO O., FENOLLAR O., GARCIA D., BALART R., Journal of Applied Polymer Science **105**, 1077, **2007**.
- ¹²⁸ MARTINEZ L., ALVAREZ L., HUTTEL Y., MENDEZ J., ROMAN E., VANHULSEL A., VERHEYDE B., JACOBS R., Vacuum **81**, 1489, **2007**.
- ¹²⁹ BREWIS D. M., Plasma and others pre treatments to enhance the adhesion to polymers, 12th Colloquium on Plasma Processes, 157, **1999**.
- ¹³⁰ PASTOR-BLAS M.M., MARTIN-MARTINEZ J.M., DILLARD J.G., Surface and Interface Analysis, **26**, 385, **1998**.
- ¹³¹ GRYTHE K. F., HANSEN F. K., Langmuir **22**, 6109, **2006**.
- ¹³² TYCZKOWSKI J., KRAWCZYK-KLYS I., KUBERSKI S., MAKOWSKI P., European Polymer Journal **46**, 767, **2010**.
- ¹³³ WOLTHUIZEN D. J., MARTINEZ-MARTINEZ D., PEI Y. T., DE HOSSON J. Th. M., Tribology Letters, **47**, 303, **2012**.

-
- ¹³⁴ LEE E. H., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **151**, 29, **1999**.
- ¹³⁵ HINO T., IGARASHI Y., YMAUCHI Y., NISHIKAWA M., Vacuum **83**, 506, **2009**.
- ¹³⁶ MORAES J.H., MACIEL H.S., DUTRA J.C.N., MELLO S.A.C., DA SILVA SOBRINHO A.S., MASSI M., Physica Status Solidi **204**, 956, **2007**.
- ¹³⁷ MORAES J.H., DA SILVA SOBRINHO A.S., MACIEL H.S., DUTRA J.C.N., MASSI M., MELLO S.A.C., SCHREINER W.H., Journal of Physics D: Applied Physics **40**, 7747, **2007**.
- ¹³⁸ OLIVEIRA M. S., MELLO S.A.C., DA SILVA SOBRINHO A.S., GRIGOROV K.G., MASSI M., MACIEL H.S., DUTRA J.C.N., Surface Engineering **26**, 519, **2010**.
- ¹³⁹ TORREGROSA-COQUE R., MARTIN-MARTINEZ J.M., Plasma Processes and Polymers, **8**, 1080, **2011**.
- ¹⁴⁰ BASAK G., BANDYOPADHYAY A., NEOGI S., BHOWMICK A.K., Applied Surface Science **257**, 2891, **2011**.
- ¹⁴¹ ORTIZ-MAGAN A. B., PASTOR-BLAS M. M., Plasma Chemistry and Plasma Processing **28**, 391, **2008**.
- ¹⁴² PASTOR-BLAS M. M., FERRANDIZ GOMEZ T. P., MARTIN-MARTINEZ J. M., Surface and Interface Analysis **30**, 7, **2000**.
- ¹⁴³ PASTOR-BLAS M. M., MARTIN-MARTINEZ J. M., DILLARD J. G., Surface and Interface Analysis **29**, 7, **1998**.
- ¹⁴⁴ ORTIZ-MAGAN A. B., PASTOR-BLAS M. M., Plasma Chemistry and Plasma Processing **30**, 311, **2010**.
- ¹⁴⁵ MURAKAMI T., KURODA S. and OSAWA Z., Journal of Colloid and Interface Science **202**, 37, **1998**.
- ¹⁴⁶ TYCZKOWSKI J., ZIELINSKI J., KOPA A., KRAWCZYK I., WOZNIAK B., Plasma Processes and Polymers, **6**, 419, **2009**.
- ¹⁴⁷ INAGAKI N., Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization, Technomic, Lancaster, **1996**.
- ¹⁴⁸ ROMERO-SANCHEZ M. D., MARTIN-MARTINEZ J. M., International Journal of Adhesion and Adhesives, **26**, 345, **2006**.
- ¹⁴⁹ TYCZKOWSKI J., KRAWCZYK I., WOZNIAK B., Plasma Processes and Polymers, (Eds: R. D'Agostino and al.), Wiley, Weinheim, Ch. 18, **2005**.
- ¹⁵⁰ TYCZKOWSKI J., MAKOWSKI P., KRAWCZYK-KLYS I., WOJCIK J., Journal of Adhesion Science and Technology, **26**, 841, **2011**.

¹⁵¹ TYCZKOWSKI J., KRAWCZYK I., WOZNIAK B., MARTIN-MARTINEZ J. M., European Polymer Journal, **45**, 1826, **2009**.

¹⁵² TYCZKOWSKI J., KRAWCZYK-KLYS I., KUBERSKI S., MAKOWSKI P., European Polymer Journal, **46**, 767, **2010**.

Chapitre II : Influence de la configuration de la chambre plasma

Sommaire

1	Influence de la configuration de chambres plasma sur les modifications de surface de SBR purifié et non vulcanisé traités par un plasma air radio-fréquence	102
1.1	Article publié dans Plasma Processes and Polymers	104
1.2	References.....	136

1 Influence de la configuration de chambres plasma sur les modifications de surface de SBR purifié et non vulcanisé traités par un plasma air radio-fréquence

Résumé

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de deux configurations de réacteurs plasma basse pression sur des échantillons de *SBR* (Styrène Butadiène Rubber), obtenu par un polymérisation en solution, purifié, non réticulé et non chargé. Le SBR utilisé est un copolymère styrène / butadiène commercial (Figure 1) avec un pourcentage de styrène de 26%. Cet élastomère a une température de transition vitreuse de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une masse molaire moyenne de 120 000 g/mol.

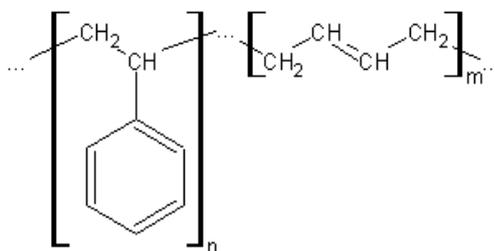


Figure 1 : Formule chimique du SBR

Dans l'une des configurations, l'échantillon se trouve dans la décharge (configuration « directe ») et dans l'autre, l'échantillon se trouve en aval de la décharge (configuration « downstream »). L'objectif de cette étude est de comprendre l'influence de la configuration du réacteur plasma sur les modifications de surface apportées à des films minces de SBR en utilisant la spectroscopie d'émission optique, la mouillabilité, la spectroscopie de photoélectrons X et la microscopie à force atomique.

Pour réaliser ces travaux, des films minces de SBR de 500 nm d'épaisseur ont été réalisés par spin coating. Des analyses effectuées en XPS nous ont permis de déterminer la composition de surface : 98,8 % de carbone et de 1,2 % d'oxygène dû à une faible oxydation de surface. Les spectres infrarouges obtenus avec un cristal de germanium montrent :

- les bandes de vibration asymétriques des C-H (2917 et 2847 cm^{-1}),
- les bandes de vibration des cycles du styrène (3085 cm^{-1}),
- les bandes de vibration des groupements CH_2 (911 cm^{-1}),

- les bandes de vibration des cycles aromatiques (761 cm^{-1}),
- les bandes correspondant à la déflexion des C-H dans les cycles aromatiques (701 cm^{-1})
- les bandes correspondant au butadiène (1452 , et 969 cm^{-1}),
- les bandes de vibration de la double liaison C=C (1642 cm^{-1}).

Les mesures d'angle de contact effectuées à 20°C , ont mis en évidence le caractère non polaire de la surface avec un angle de contact avec l'eau de l'ordre de 100° . Les interactions dispersives (interactions de London) et les interactions non dispersives polaires, (interactions acide-base, liaisons hydrogène...) avec l'eau ont été calculées. Comme attendu, la composante dispersive du travail d'adhésion W_{sl}^d est plus importante ($73,9\text{ mJ/m}^2$) que la composante non dispersive W_{sl}^{nd} ($10,8\text{ mJ/m}^2$).

Dans une première partie de ces travaux, la phase plasma a été caractérisée par spectroscopie d'émission optique. Nous avons pu mettre en évidence les principales espèces présentes comme l'oxygène, l'azote ou l'hydrogène. Les températures du gaz ont également pu être estimées dans les deux configurations et en fonction de la puissance de la décharge. Les températures les plus élevées ont été obtenus dans la configuration directe.

La deuxième partie de l'étude est axée sur le traitement plasma des films minces de SBR. Ces films ont été exposés à un plasma d'air permettant de modifier les propriétés de surface des films. Des modifications de surface ont été mises en évidence même pour des temps de traitement courts (30 s). La diminution de l'angle de contact de l'eau a été attribuée à l'oxydation de la surface pendant et après l'exposition des surfaces au plasma. Différents seuils énergétiques ont été atteints en fonction de la configuration utilisée. Et c'est pour la configuration downstream que ce seuil est le plus faible et que la quantité d'espèces oxygénées est la plus importante. Des différences significatives ont pu être observées dans les rapports O/C, déterminés par XPS, et des comportements spécifiques ont été décrits en fonction des conditions d'exposition plasma utilisées.

Pour finir, la troisième partie de cette étude a été consacrée au vieillissement des échantillons pendant 72 heures à température ambiante. La perte d'efficacité du traitement plasma a été calculée. La perte la plus importante est observée dans le cas de la configuration directe. La concentration importante de chaînes de faible masse moléculaire, les plus mobiles, dans la couche réticulée est à l'origine de ce phénomène. Dans le cas de la configuration downstream, les chaînes macromoléculaires libres ne sont pas aussi proches de la surface de l'échantillon.

La configuration downstream permet d'augmenter durablement la polarité de surface tout en minimisant les phénomènes de réticulation. Cette singularité permet d'éviter un affaiblissement des propriétés adhésives instantanées. Ce point est un sérieux avantage lorsque les élastomères traités plasma seront impliqués dans des processus d'adhésion pour lesquels l'interdiffusion des chaînes joue un rôle crucial.

Cette étude nous a finalement permis de mettre en avant le rôle des chaînes de SBR durant le traitement plasma et a contribué à une meilleure compréhension des mécanismes ayant lieu entre le plasma et l'élastomère. Nous avons également pu faire un choix de configurations pour la suite de nos travaux.

1.1 Article publié dans Plasma Processes and Polymers

“Influence of plasma chamber set-up on the surface modification of non-vulcanized and pure SBR rubber treated at radio-frequencies air plasma”

Cette partie constitue une publication du journal Plasma Processes and Polymers, dont la référence est : A. Henry, C. Noël, T. Belmonte, M.F. Vallat, V. Roucoules, **2015**, (DOI : 10.1002/ppap.201400241).

Abstract

Non-vulcanized styrene-butadiene rubber (*SBR*) thin films were exposed to Radio-Frequency (RF) low-pressure air plasma for 30 s - 300 s. Two different configurations corresponding to direct and downstream RF plasmas were compared. Optical emission spectroscopy provided information about plasma composition and temperature. The gas temperature in the downstream configuration was estimated to be 300 - 350 K for the discharge power used in this study. It increased to 520 - 570 K in direct plasma. The *SBR* surfaces were treated in air plasma and characterized. Only 30 s were sufficient to noticeably decrease the water contact angle (CA) of rubber surface, irrespective of the plasma configuration. A highly cross-linked and weakly oxidized layer was found after direct plasma exposure whereas a hardly crosslinked and strongly oxidized layer was obtained after downstream plasma exposure. The time required for the former surfaces to recover their initial hydrophobicity level was much shorter. Two different phenomenological mechanisms are proposed to describe the observed differences and account for the impact of the activated gas phase on the structure of plasma-treated non-vulcanized *SBR* surface.

1. Introduction

The term rubber (and more generally the term elastomer) is used to describe polymeric materials whose glass transition temperature is sub-ambient. These materials show excellent elasticity, flexibility and toughness after crosslinking (formation of 3D networks).¹ But each of these rubber materials requires additives to achieve unique properties and adopt appropriate behaviors in applications they are used for. A wide variety of synthetic rubber formulations are available and most generally may include vulcanizing or crosslinking agents, processing aids, fillers, anti-degradants, plasticizers and other specific additives.²

Styrene-butadiene rubber (*SBR*) is one synthetic rubber with wide range of industrial applications. Due to its excellent properties (mainly abrasion resistance and stability), it is extensively used in industry.^{3,4,5} Nevertheless, *SBR* exhibits low values of surface energy (as most of the synthetic rubbers), which affects its adhesion properties.⁶ Many studies have emphasized the poor adhesion properties of *SBR* (and of elastomers in general) and have tried to improve them, a task that is sometimes extremely difficult to achieve.^{7,8} To address this issue, a large range of techniques has been scanned to modify the surface of elastomeric materials: mechanical roughening,⁹ solvent wiping,¹⁰ chemical treatments,⁶ halogenation,^{11,12} UV treatments^{13,14} and non-thermal plasma, including low pressure plasma treatments^{15,16} and atmospheric pressure plasma treatments.^{17,18}

The surface of vulcanized rubbers can be functionalized favorably with non-thermal plasma treatments. This class of processes is the most suited to efficiently modify rubber surfaces and overcome the main drawbacks of other processes like the use of polluting solvents or the degradation of bulk properties. Non-thermal plasma treatments lead to oxidation, cleaning, ablation, crosslinking, chain scission and/or roughening of the rubber surface, which generally modify adhesion properties.^{19,20} In particular, low-pressure radio-frequency (RF) air plasmas appear to be good candidates to generate a high level of surface oxidation, *i.e.* a high surface concentration of grafted oxygen.²¹ Studies from Martin-Martinez's group, probably the most achieved works nowadays, evidence the role of low-molecular weight additives in the rubber formulation, which are capable of migrating to the surface and dramatically affect interactions there. For example, a significant increase in the temperature of the rubber during plasma treatment causes additional migration of paraffin wax to the surface. The same authors conclude that the efficiency of plasma treatment on elastomers not only depends on the experimental conditions but also on the formulation of the rubber. The role of each additive

and of the rubber chain itself during plasma treatment remains nevertheless poorly understood so far.

In this work, a new basic approach was undertaken. We decided to focus our study only on the characterization changes in surface composition of pure and non-vulcanized *SBR* (free of additives) after exposure to RF air plasmas. Only few studies dealing with non-vulcanized elastomers were reported in the literature.^{22,23,24,25,26} To our knowledge, such a study was never carried out before on *SBR* substrates. It should give first-hand information about the role of *SBR* chains during plasma treatment. In particular, it should be checked if a direct or downstream plasma configuration has significant influence on the structure and topography of plasma-exposed non-vulcanized rubber samples. This paper investigates these open questions thanks to optical emission spectroscopy (OES) of the activated gas phase and with a systematic study by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and contact angle measurements of the plasma-treated samples.

2. Experimental

Materials. Synthetic *SBR* was used in this study. The microstructure of the synthetic *SBR* is 20 % of 1.2, 40 % of 1.4 trans, 20 % of 1.4 cis and 20 % of styrene. The butadiene to styrene ratio is 80 / 20. The glass transition temperature is $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the average molecular weight is $120\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Before use, *SBR* was purified in toluene, precipitated in ethanol and dried successively during 24 hours in air and 24 hours under vacuum. Then, a solution of 40 g/L of *SBR* in toluene was prepared and spin-coated (5000 rpm during 30 s) onto a silicon square sample ($20\text{ x }20\text{ mm}^2$).

Plasma reactor. Plasma treatments were carried out in electrodeless cylindrical glass reactors (base pressure: $5\text{ x }10^{-4}\text{ mbar}$ and leak rates lower than $1.0\text{ x }10^{-10}\text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$) enclosed in a Faraday cup. On the reactor, one finds a gas inlet, a Pirani pressure gauge, a two-stage rotary pump connected to a liquid nitrogen cold trap and an externally wound copper coil (4 mm diameter, 5 turns). All joints were grease-free. An impedance matching network (Dressler, VM 1500 W-ICP) was used to match the output impedance of a 13.56 MHz radio-frequency (RF) power supply (Dressler, Cesar 133) to the partially ionized gas load. The air flow is $1.776\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ and the work pressure is $2\cdot 10^{-1}\text{ mbar}$.

Two configurations of the plasma chamber were considered (Figure 2) during *SBR* surface modification. The first configuration is "direct plasma" where the non-vulcanized *SBR* films are placed 20 cm from the gaz inlet and exposed to the plasma, Figure a. The second is "downstream plasma" where the non-vulcanized *SBR* films are placed 5 cm below the gaz inlet, Figure b. In this case, the non-vulcanized *SBR* films were exposed to a softer non-equilibrium medium where the ion density is almost negligible, contrary to the direct plasma configuration.

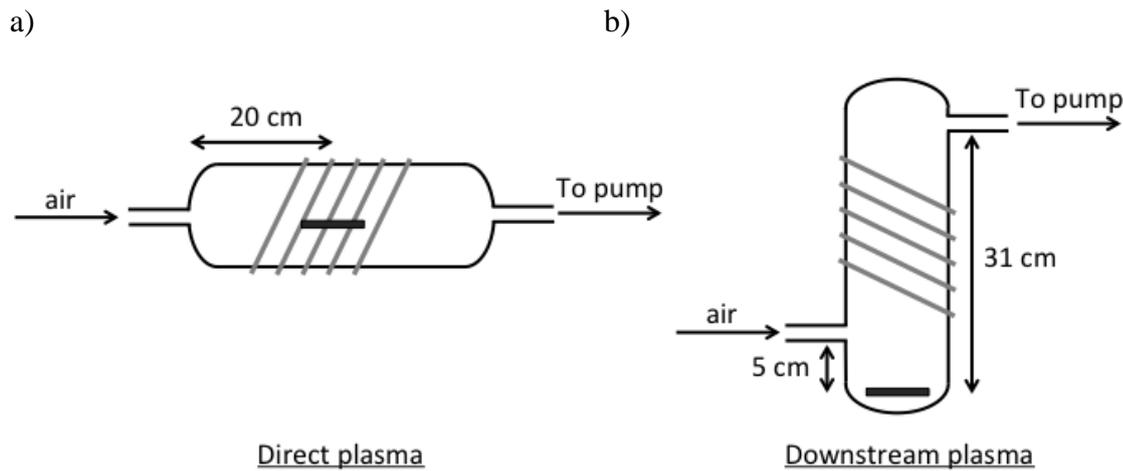


Figure 2: Configurations of plasma chambers used in this study, a) direct plasma and b) downstream plasma.

Contact Angle Measurements. Contact angle (CA) measurements were carried out using a video capture apparatus (Krüss DSA100) with 2- μ l high-purity water drops. Measurements were made on both sides of the drop and averaged. Series of 5 experiments were carried out for each treatment.

Contact angle measurement and solid-liquid interactions. To calculate the surface energy from contact angles, several methods are commonly used, but opinions may vary about the reliability of a few of them. These methods also tend to give different results. According to Fowkes' theory, the work of adhesion W_{sl} at the solid-liquid interface is the sum of a dispersive component W_{sl}^d due to London forces and a non-dispersive component W_{sl}^{nd} including all the other types of interactions. W_{sl} is calculated according to Equation 1 :

$$W_{sl} = W_{sl}^d + W_{sl}^{nd} = \gamma_l (1 + \cos \theta) \quad \text{Equation (1)}$$

Where θ is the equilibrium contact angle and γ_l is the surface tension of liquid probes. Besides, the dispersive component of the surface energy can be estimated from the contact angles of purely dispersive liquids, where $\gamma_l = \gamma_l^d$ (*i.e.* diiodomethane which is considered here as such to a first approximation). Due to intrinsic property of London forces, the dispersive component of the work of adhesion at the solid-liquid interface is defined as the geometric mean of the non-polar liquid surface tension and the dispersive component of the solid surface energy (Equation 2) :

$$W_{sl} = W_{sl}^d = \gamma_l^d (1 + \cos \theta) = 2 (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} \quad \text{Equation (2)}$$

By combining equations (1) and (2) we can determine the non-dispersive component of the work of adhesion at the solid-liquid interface for polar liquids (*i.e.* water in this study) as indicated by Equation (3) :

$$W_{sl}^{nd} = \gamma_l (1 + \cos \theta) - 2 (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} \quad \text{Equation (3)}$$

Thus, in order to estimate the solid-water interactions, we first evaluated the dispersive component of the surface energy of the solid from the advancing CA values obtained with dispersive liquids by using Equation (2). Then, we calculate the non-dispersive component of the work of adhesion at the solid-water interface from the CA values of water by using Equation (3). The γ_l and γ_l^d of water are respectively 72.5 ± 1 mJ/m² and 21.5 ± 1 mJ/m².²⁷ Diiodomethane was considered in a first approximation like a purely dispersive liquid with γ_l equal to 50.8 mJ/m².

XPS analysis. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were recorded with a VG SCIENTA SES-2002 spectrometer equipped with a concentric hemispherical analyzer. The incident radiation used was generated by a monochromatic Al K α x-ray source (1486.6eV) operating at 420 W (14kV, 30mA). Photo-emitted electrons were collected at a take-off angle of 90° from the substrate, with electron detection in the constant analyzer energy mode. Survey spectrum signal was recorded with a pass energy of 500 eV and for high resolution spectra (C1s and O1s) pass energy was set to 100 eV. The analyzed surface area was approximately 3 mm² and the base pressure in the analyze chamber during experimentation

was about 10^{-8} - 10^{-9} mbar. Charging effects on these isolating samples were compensated by using a Flood Gun. The spectrometer energy scale was calibrated using the Ag 3d^{5/2}, Au 4f^{7/2} and Cu 2p^{3/2} core level peaks, set respectively at binding energies of 368.2, 84.0 and 932.6 eV. Spectra were subjected to a Shirley baseline and peak fitting was made with mixed Gaussian-Lorentzian components with equal full-width-at-half-maximum (FWHM) using CASAXPS software. The surface composition expressed in atom% was determined using integrated peak areas of each components and take into account transmission factor of the spectrometer, mean free path and Scofield sensitivity factors of each atom (C1s: 1.00 and O1s: 2.93). All the binding energies (BE) are referenced to the C1s (CHx) peak at 285.0 eV and given with a precision of 0.1 eV.

Scanning Electron Microscopy. SEM images were acquired using an FEI environmental microscope (Quanta 400 model) working at 30 keV. Samples were observed using high vacuum mode.

Optical Emission Spectroscopy. The optical emission spectroscopy measurements were carried out to find which excited species are present in the plasma phase. The discharge light was collected by an optical fibre connected to a Jobin Yvon TRIAX550 spectrometer equipped with 3 diffraction gratings (1800, 1200 and 100 lines/mm) and an ICCD detector.

AFM Measurements. AFM experiments were carried out with a Nanoscope IV from VEECO in Tapping mode under ambient atmosphere. The stiffness constant of the tip was $k = 0,20$ N/m. The scan rate was 0.7 Hz and the scan size was 1 μm .

Infrared Analysis. Attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectra were recorded with a Bruker IFS 66 FTIR spectrometer equipped with an ATR accessory from Specac. The spectrometer was equipped with a nitrogen cooled MCT detector. Spectra were the result of the sum of 100 scans and were recorded in the range of 4000-600 cm^{-1} with a spectral resolution of 4 cm^{-1} . A single reflection Ge crystal (refractive index ~ 4.0) with a 65° beam incidence was used. The spectrum of a freshly cleaned Ge crystal was used as a background.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the spin-coated rubber thin film

The thickness of pure and non-vulcanized *SBR* thin films spin-coated onto silicon wafers was estimated to 500 nm by cross-sectional imaging (Figure 3).

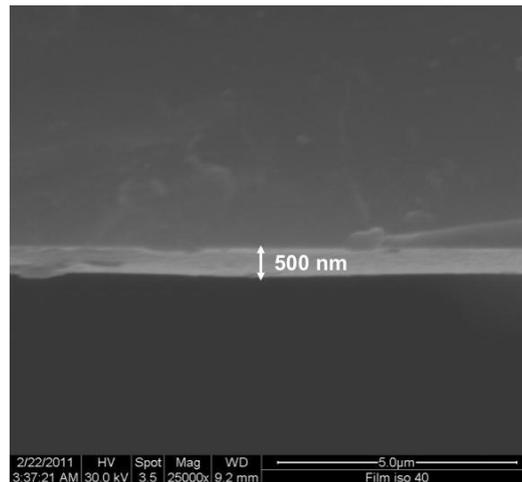


Figure 3 : Scanning Electronic Microscopy image of cross-section of *SBR* film deposited onto silicon wafer. Scale bar: 5.0 μm .

The surface is relatively smooth, which is consistent with the R_a value (0.164 nm) calculated from AFM images, Figure 4.

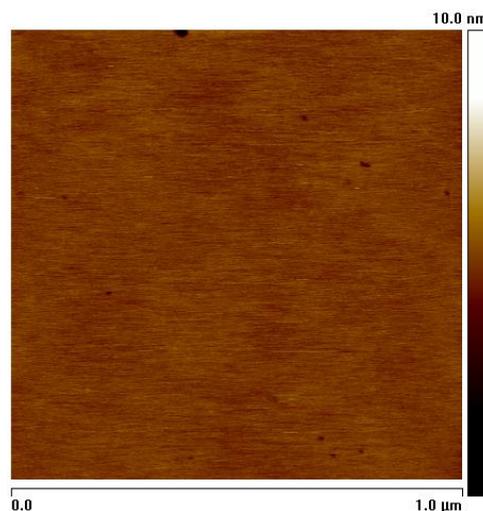


Figure 4 : Atomic Force Microscopy image of the surface of *SBR* film deposited onto silicon wafer. Size: 1.0 x 1.0 μm . $R_a = 0.164 \text{ nm}$.

The atomic composition of the surface determined by XPS analysis is 98.8% of carbon and 1.2 % of oxygen, Table 1. The small amount of oxygen might correspond to oxidation or contamination processes occurring during the spin-coating step. High-resolution XPS spectra show four types of carbon in the C(1s) envelope: hydrocarbon ($\text{C}\text{H}_x \sim 285.0 \text{ eV}$), carbon singly bonded to oxygen ($\text{C}\text{-O} \sim 286.7 \text{ eV}$) and C1s shake-up satellite ($\pi \rightarrow \pi^*$) characteristic

to conjugated aromatic carbons at ~ 291.7 eV. Only one type of oxygen ($\text{-C}\underline{\text{O}} \sim 534.1$ eV) was detected in the O(1s) envelope, Table 1 and Figure 5. Complete coverage of the underlying silicon substrate was confirmed by the absence of any Si(2p) signal showing through.

Elements	Binding energy (eV)	SBR surfaces (at%)	Plasma treatment Before aging (0h) (at%)		Plasma treatment After aging (72h) (at%)	
			<i>Direct</i>	<i>Downstream</i>	<i>Direct</i>	<i>Downstream</i>
C		98.8	87.6	85.4	91.3	88.5
O		1.2	12.4	14.6	8.7	11.5
O/C		0.012	0.141	0.171	0.095	0.129
Species						
$\underline{\text{C}}\text{-C} / \underline{\text{C}}\text{-H}$	285.0	96.3	85.4	85.8	91.0	85.6
$\underline{\text{C}}\text{-C(O)=O}$	285.5	-	2.7	2.8	1.0	2.5
$\underline{\text{C}}\text{-O}$	286.7	2.0	6.8	6.3	5.8	5.9
$\underline{\text{C}}=\text{O} / \text{O-}\underline{\text{C}}\text{-O}$	288.0	0.3	2.4	2.3	1.2	3.5
$\text{O-}\underline{\text{C}}=\text{O}$	289.4	-	2.7	2.8	1.0	2.5
Satellite	291.7	1.3	-	-	-	-
$\underline{\text{O}}\text{-C}$	533.05	100	32.3	27.5	43.7	33
$\text{O-C}=\underline{\text{O}} / \text{C}=\underline{\text{O}}$	532.5	-	43	44.8	36.2	46.4
$\underline{\text{O}}\text{-C=O}$	533.95	-	23.2	26.3	18.3	19.7
$\text{H}_2\underline{\text{O}}$	535.7	-	1.5	1.4	1.8	0.9

Table 1: X-Ray photoelectron spectroscopy experiments. Chemical composition of untreated and plasma-treated SBR surface at 60 W during 5 min using direct and downstream plasma configurations and plasma-treated SBR surface after 72 hours of aging.

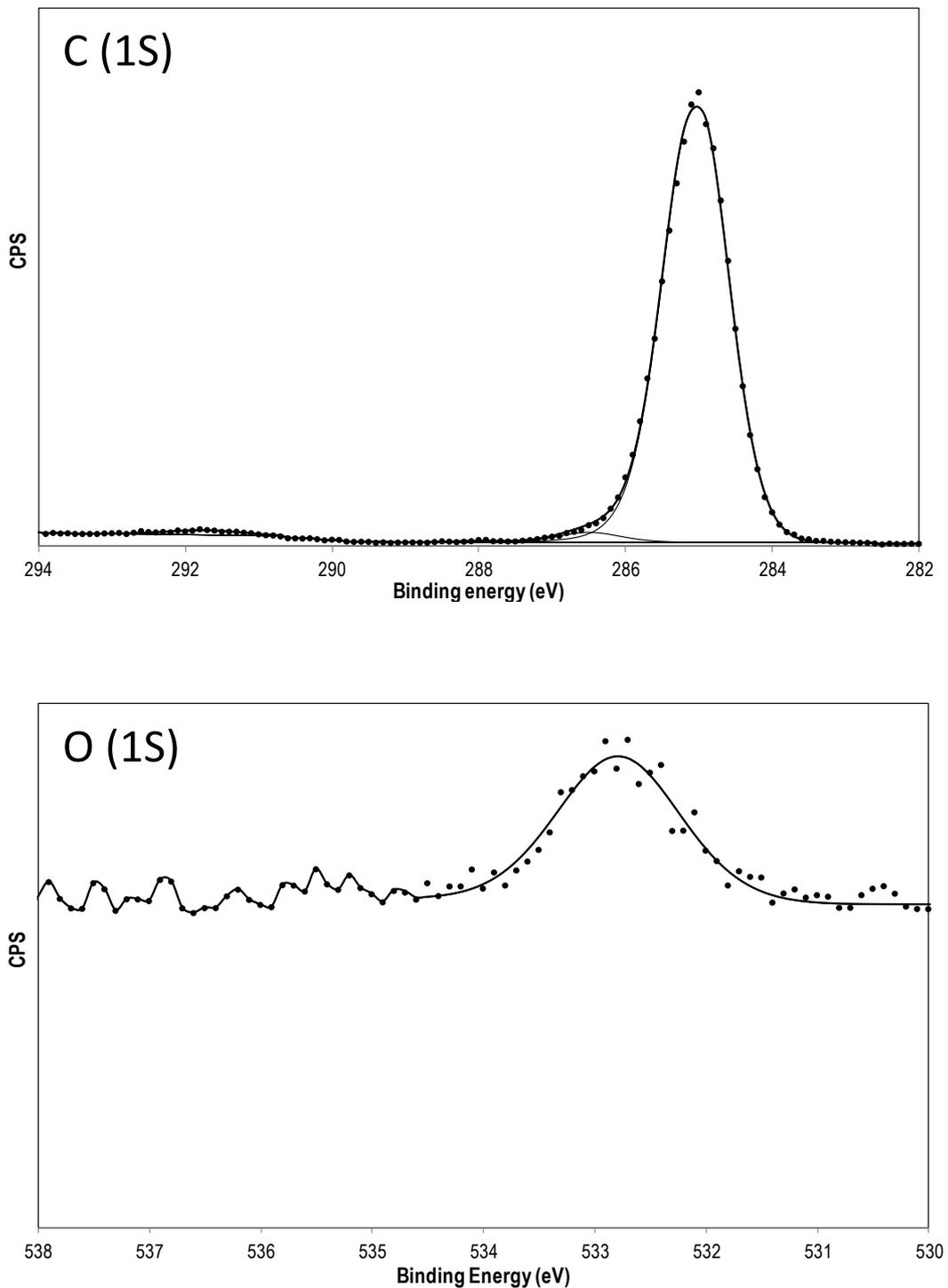


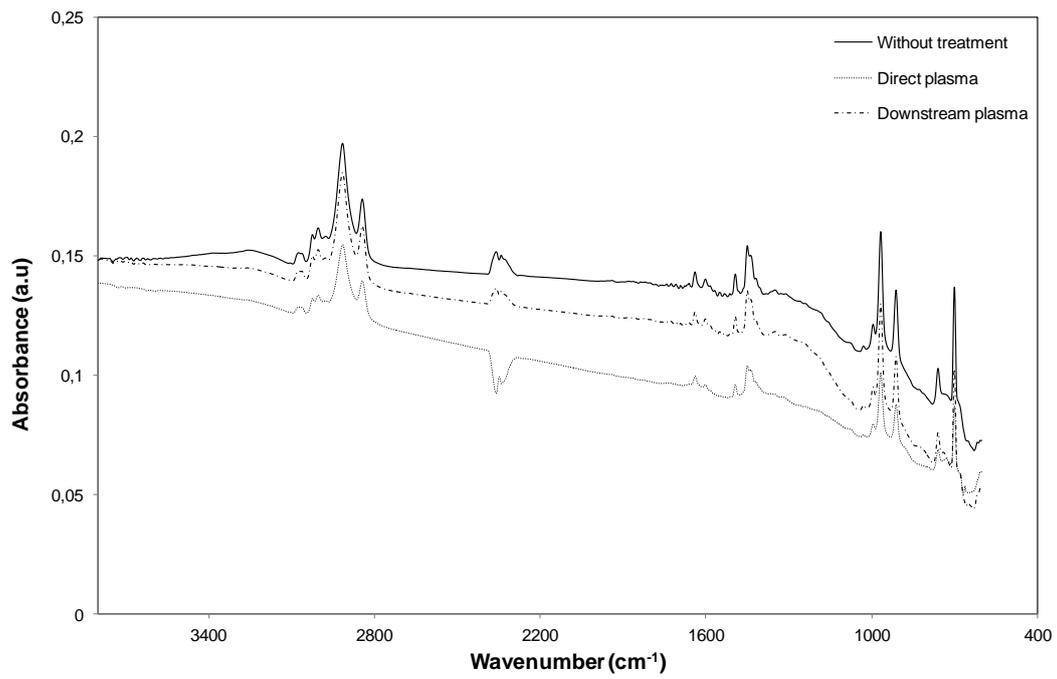
Figure 5 : C1s and O1s high resolution XPS spectra of SBR surface.

Infrared analysis shows bands due to C-H stretching (2917 and 2847 cm^{-1}), styrene (3085 , 911 , 761 and 701 cm^{-1}) and butadiene (1452 , 969 cm^{-1}), Table 2 and Figure 6.

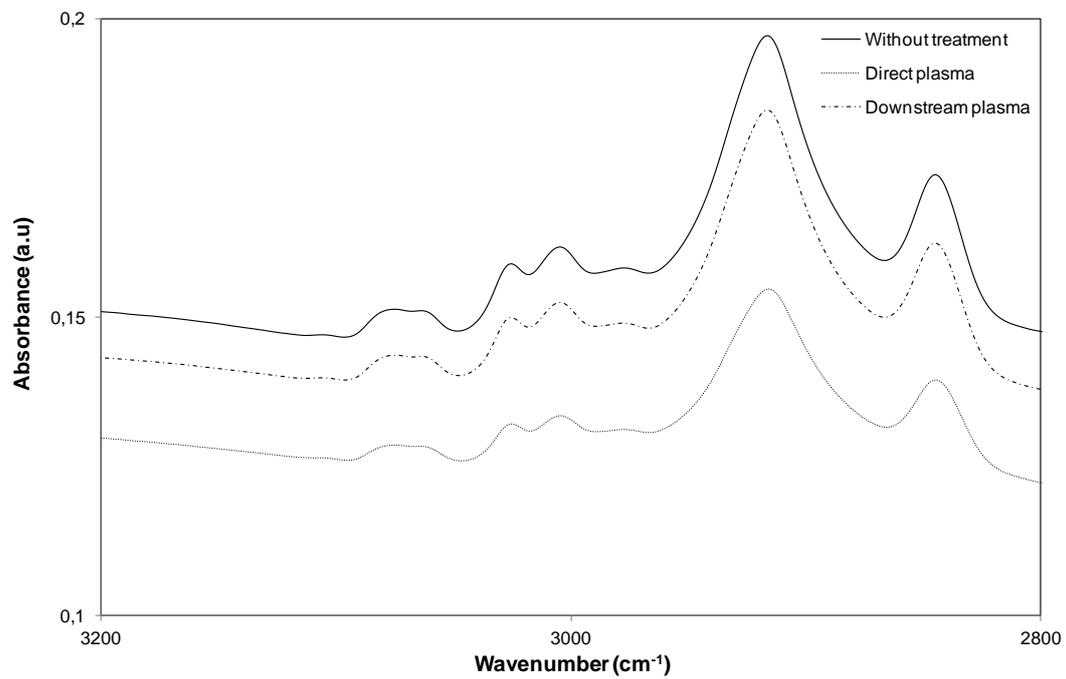
Infrared band assignments	
Wavenumber (cm^{-1})	Assignments
3085	C-H stretching
3027, 3007	Stretching vibrations of CH groups in aromatic rings and stretching vibrations of CH_2 groups
2917	Asymmetric stretching vibrations of CH_2 groups
2847	CH_2 asymmetric stretching
1642	Stretching vibrations of $\nu(\text{C}=\text{C})$
1604, 1495, 1439	Stretching vibrations of carbons in aromatic rings
1452	$\delta(\text{C-H})$ in $\text{CH}_2=\text{CH-}$
1421	Deformation vibrations $\delta(\text{CH}_2=)$
997	Out of plane bending of $-\text{CH=}$ groups
969	Out of plane (wagging) vibrations of CH groups near the double bond.
911	Out of plane (wagging) vibrations of CH_2 groups near the double bond.
761	Deformation vibrations in the aromatic ring
701	Aromatic C-H out of plane bending of C-H groups in aromatic rings.

Table 2 : Infrared band assignments of spin-coated of non-vulcanized SBR thin films.²¹

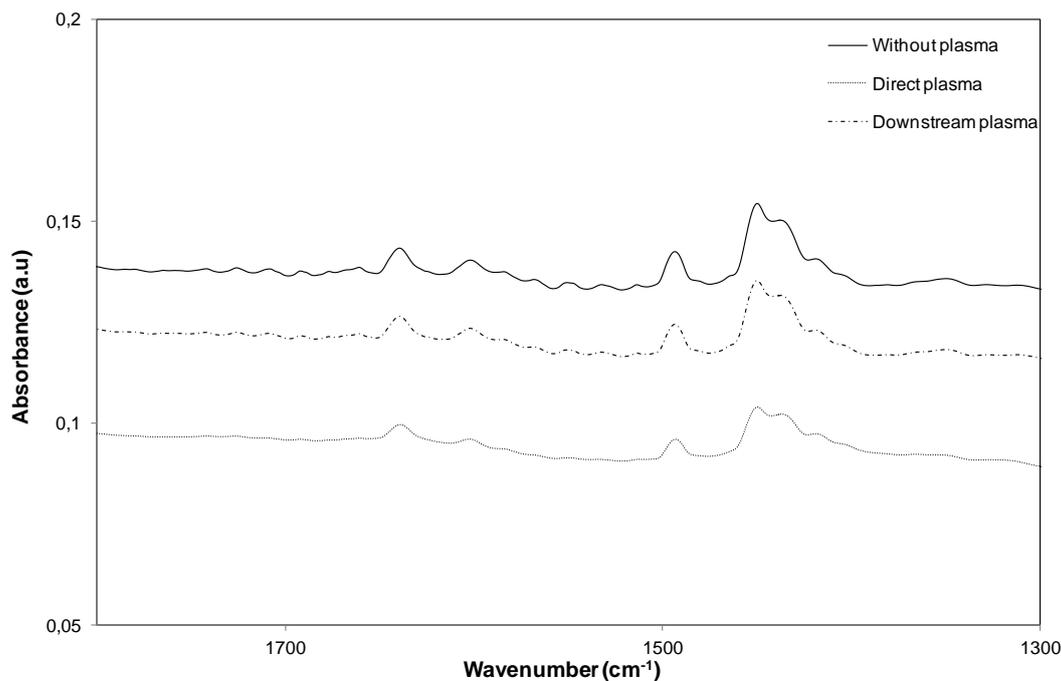
a)



b)



c)



d)

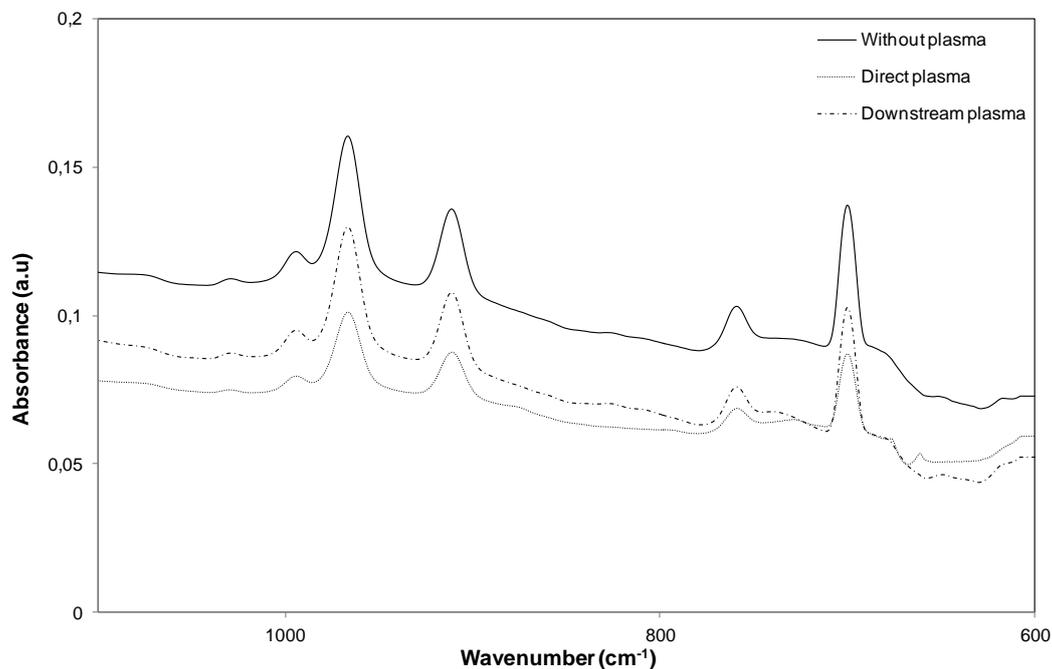


Figure 6 : FTIR-ATR spectra of SBR surface, plasma treated SBR surface in direct plasma configuration and plasma treated SBR surface in downstream plasma configuration. a) 3600 - 400 cm⁻¹, b) 3200 - 2800 cm⁻¹, c) 1800 - 1300 cm⁻¹ and d) 1100 - 600 cm⁻¹.

The non-polar nature of non-vulcanized SBR surface was evidenced by high water CA values (~100 °). In order to evaluate the respective contributions of dispersive interactions (associated with London interactions) and polar interactions (associated with all other types of

interactions like polar, acid-base, hydrogen bonding, etc.) on the work of adhesion W_{sl} at the solid-water interface, CA values of dispersive and non-dispersive liquids have been considered (see experimental part). The results obtained on non-vulcanized *SBR* thin films are presented in Table 3. As expected, the dispersive component of the work of adhesion W_{sl}^d at the solid-water interface (74 mJ m^{-2}) is much higher than the non-dispersive component W_{sl}^{nd} (11.6 mJ m^{-2}).

	Contact angle values (°)		Work of adhesion (mJ m^{-2})	
	H ₂ O	CH ₂ I ₂	$W_{Solid/CH_2I_2}^d$	W_{Solid/H_2O}^{nd}
Non-vulcanized SBR	100.2	62.9	74	11.6
Plasma treatment				
Direct (60W, 5min)	43.1	33.6	93.1	64.9
Downstream (60W, 5 min)	15.1	51.5	82.4	88.6

Table 3 : Contact angle values and work of adhesion of untreated and plasma-treated *SBR* surface.

3.2. Monitoring of low-pressure air plasma by OES

Spectra of the discharges in various exposure conditions, *i.e.* discharge power and plasma configuration, were recorded by OES in the wavelength range 250 - 950 nm. The first configuration was a direct plasma. The optical fibre was placed 20 cm far from the gas inlet. The second one was a downstream plasma and the fibre was located 5 cm below the gaz inlet (see Figure 7). All the recorded spectra show the same emission lines corresponding to active emitting species that are listed in Table 4.

Emitting species	Wavelength (nm)
$N_2(C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g)$	337, 358, 360, 406
$N_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+)$	661, 670, 750
$N^+_2(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$	391
O I	436, 777, 844
H α , H β	656, 486
CN($B^2\Sigma - X^2\Sigma$)	388
Na I	588, 598
NO ₂	Deviation of the baseline between 400 and 700 nm at low discharge power in downstream configuration.

Table 4 : List of emitting species identified in the air plasma discharge.

The only difference observed is a strong baseline deviation which is observed between 400 nm and 700 nm in the case of the downstream configuration at low discharge power (5 W). This baseline deviation is the signature of NO₂ species. The intensities of the emitting bands varied with the experimental settings, Figure 7.

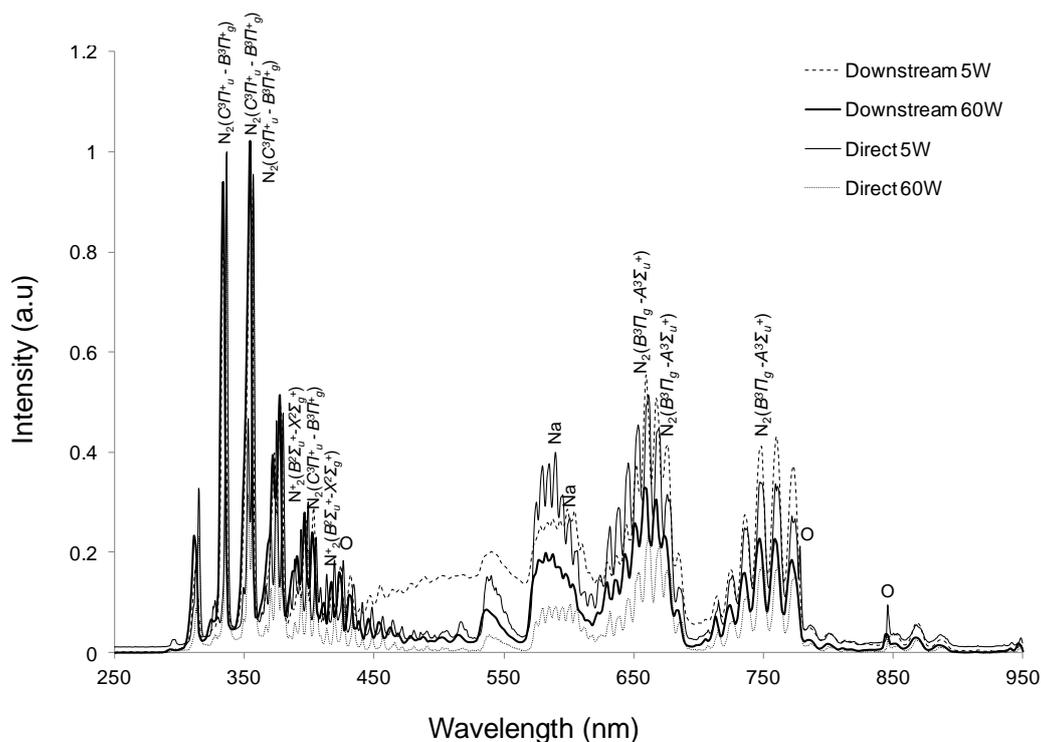


Figure 7 : OES spectra recorded in air discharge at different RF powers (5 W and 60 W) and different plasma configurations (direct plasma or downstream plasma) without sample. Emission line identifications were realized on spectra recorded with the 1800 lines/mm grating for a better resolution.

Molecules contained in the air are introduced into the vacuum chamber and dissociated in the plasma. This gives rise to emission of species coming from N_2 , O_2 and H_2O . CN radicals emitting at 388 nm come from wall's pollution from previous samples. Sodium atoms emitting at 588 and 598 nm come from etching processes occurring at the plasma reactor walls that are made of glass and contain sodium. In all spectra, the emission of the second positive system of molecular nitrogen $N_2(C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+)$ dominates. The corresponding vibrational band heads, $v' = 0 \rightarrow v'' = 0, 1, 2, 3$ are located at the wavelengths: $\lambda = 337, 358, 360$ and 406 nm. The second order emissions of the second positive system of molecular nitrogen are also visible at 672 and 716 nm. The emission of the first positive system of molecular nitrogen $N_2(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+)$ was observed at higher wavelengths ($661, 670$ and 750 nm for example). At $\lambda = 391$ nm, the $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ band of the first negative system of molecular nitrogen ions $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+)$ is also observed.

Beside these emitting bands of nitrogen, the observation of lines from atomic oxygen ($436, 777$ and 844 nm) and hydrogen (486 and 656 nm) is patent. Atomic oxygen is usually produced by electron-impact excitation from ground state of atomic oxygen. The H- α line at $\lambda = 656$ nm and H- β line at $\lambda = 486$ nm confirms the presence of water.

The intensities of the species observed in the plasma discharge were monitored in order to control the stability of the discharge. The intensities are plotted for two delivered powers and for both configurations, Figure 8.

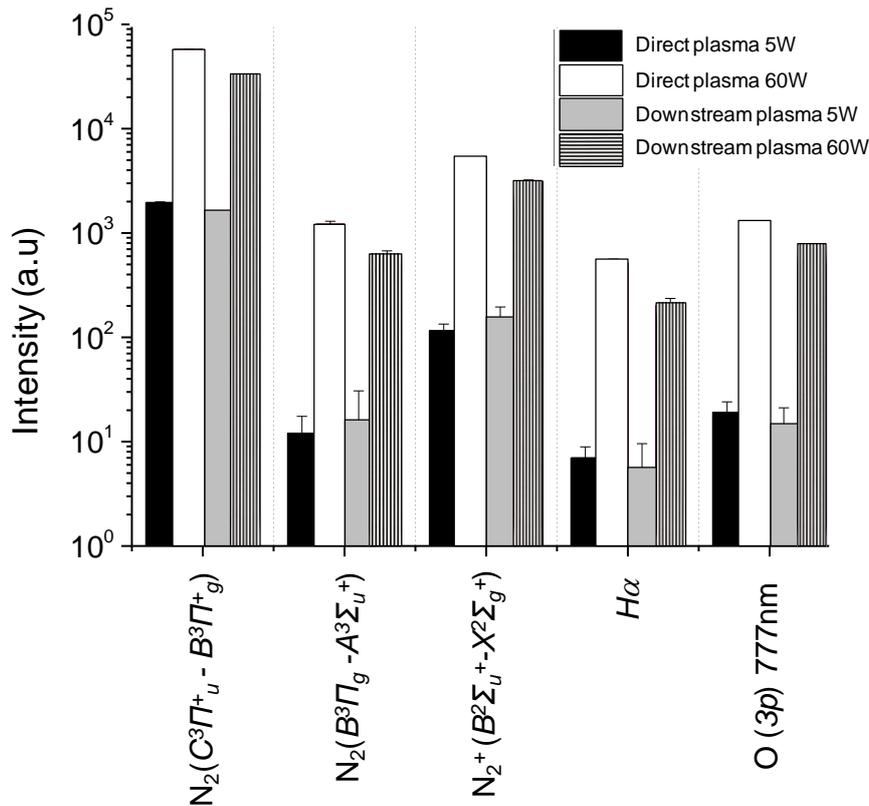


Figure 8 : Intensities of selected emission lines observed in air discharges at two RF powers (5 W and 60 W) and for each configuration.

The intensities of all monitored species increase with power, which is a consequence of higher concentrations of excited species present in the discharge due to higher electron density at higher powers. In the case of constant discharge power, no significant variation was observed in the emission intensities, regardless of the reactor configuration used.

The rotational temperatures of nitrogen molecules in the discharge were determined from emission bands of the second positive system of molecular nitrogen $N_2(C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+)$ at $\lambda = 405.9$ nm ($v = 0 \rightarrow 3$) and $\lambda = 380.5$ nm ($v = 0 \rightarrow 2$). The method was based on simulating theoretical spectra to match the measurement points.²⁸ The rotational energy distribution is usually assumed to be in equilibrium with the gas molecule kinetic energy distribution and so, the rotational temperature reflects the neutral gas temperature.²⁹ The rotational temperature varies according to the plasma set-up used. For example, when the discharge power is kept at 60 W, the rotational temperature is estimated to be 350 ± 30 K in the case of the downstream plasma while it is much more higher ($\sim 570 \pm 30$ K) in the case of the direct plasma. In addition, the rotational temperature was found to decrease with decreasing discharge power.

For downstream exposure, the rotational temperature is estimated to be 350 ± 30 K at 60 W but only 300 ± 30 K at 5 W.

To sum up, the similar active species can be found in both downstream and direct plasma but with a lower electron energy in the downstream configuration. It is also colder with a lower gas temperature.

3.3. Low-pressure air plasma treatment of *SBR* thin films.

SBR polymer samples were exposed to low-pressure air plasma leading mainly to chain scissions and formation of free radicals.²¹ As explained hereafter, it turns out that these radicals react mainly with plasma reactive species and oxygen of the atmosphere (after removal of the samples from the plasma chamber) to form an oxidized and hydrophilic layer. They can also react together, inducing cross-linking at the topmost surface layer. It is also well demonstrated in the literature that rubber material experiences some heating during low-pressure plasma treatment.³⁰ The temperature reached by the rubber is generally influenced by the plasma parameters but also by the configuration of the plasma used. In this work, two configurations of the plasma chamber were considered during *SBR* surface modification. The first configuration corresponds to a direct plasma where the non-vulcanized *SBR* films are placed 20 cm from the gas inlet. According to OES results (see section 3.2), by varying the discharge power from 5 W to 60 W, the temperature of the rubber sample increases slightly from ~ 520 K to ~ 570 K. We assume here that the sample temperature is equal to the gas phase temperature. This is only true if the steady-state is reached. Otherwise, the substrate temperature rises as a function of time to reach equilibrium.³⁰ Our OES results confirmed the steady-state as the intensity of the bands did not vary with time and kept constant after 20 s of the plasma ignition which is lower than all the exposure times used (> 30 s). The second configuration corresponds to the downstream plasma where the non-vulcanized *SBR* films are placed 5 cm below the gas inlet. In this case, the non-vulcanized *SBR* films are exposed to a softer plasma (*i.e.* a plasma with lower electron and gas temperatures) and, by varying the discharge power from 5 W to 60 W, the temperature of the *SBR* sample increases from ~ 300 K to ~ 350 K.

Air plasma exposure produces changes in wettability, surface chemistry and topography of the *SBR* thin films. While ATR-IR spectra did not exhibit any differences before and after plasma exposure (see Figure 6), the CA values change according to the plasma set-up and the plasma parameters. Figure 9 shows the water CA values obtained after direct or downstream

plasma exposures at different powers (5 W, 30 W and 60 W) and different treatment times (30 s, 2 min and 5 min).

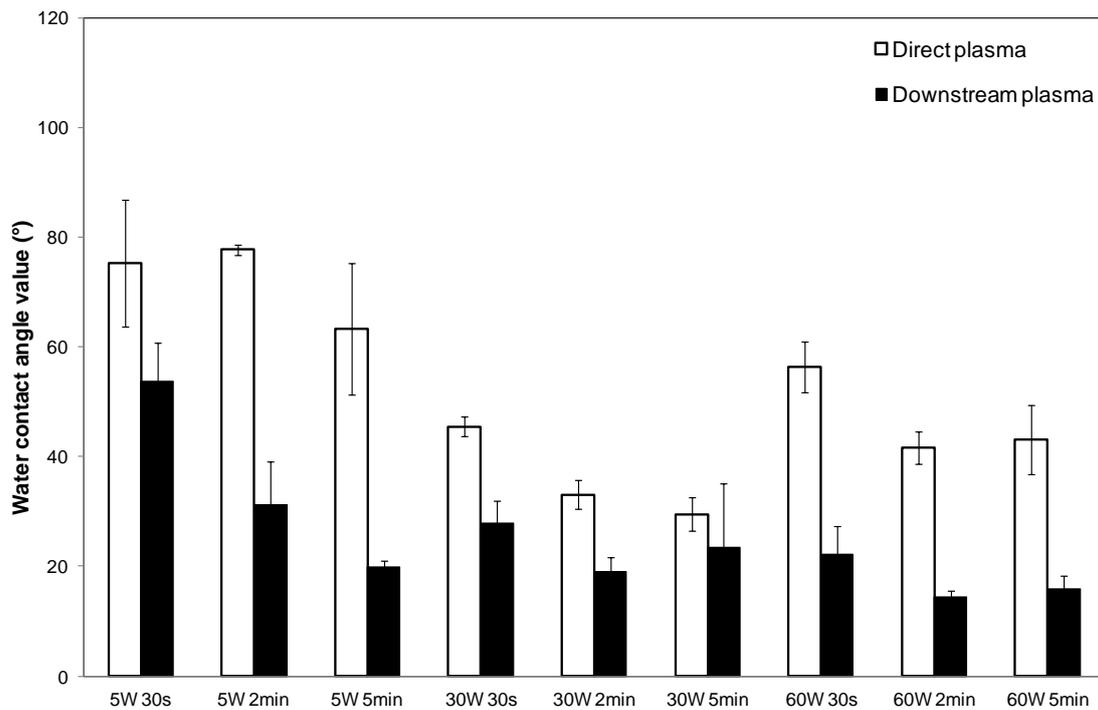


Figure 9 : Water contact angle values of plasma treated SBR surface. The white bars correspond to the results obtained in direct plasma. The black bars correspond to the results obtained in downstream plasma.

The CA value which initially has a value of $\theta \sim 100^\circ$ decreases after air plasma exposure. The change from hydrophobic to hydrophilic behavior is usually attributed to a certain degree of surface oxidation (this point will be confirmed hereafter by XPS analysis). A plasma treatment of 30 s only produces a considerable decrease in the water CA values. The increase in the plasma treatment time further decreases the CA values until reaching a limit that depends on the power discharge and configuration. Basically, the surface modification is a transient process, treatment times being of the same order of magnitude than heat transfer characteristic times reported previously. With the direct plasma, the lowest CA value is obtained at 30 W after 5 min of exposure ($\theta \sim 30^\circ$). Further increase in power has a negative effect associated with a loss in hydrophilicity. With the downstream plasma, the lowest value ($\theta \sim 20^\circ$) was obtained at 5 W after 5 minutes of exposure time. Further increases in power and exposure time had a minor effect on CA values. Besides the strong sensitivity of the hydrophilic character to plasma power and exposure time, our results clearly show the influence of the plasma configuration. All the CA values obtained after downstream plasma

exposure (Figure 9, black bars) are lower than the value obtained after direct plasma exposure (Figure 9, white bars).

Using these CAs, it is possible to calculate the evolution of the dispersive component of the surface energy according to the diiodomethane CA and Equation 2 and the non-dispersive interactions with water according to Equation 3. Water is used for its high non-dispersive component of the surface energy and its ability to exchange polar, acid-base and hydrogen bonds and therefore to lead to high non-dispersive interactions. These values for the *SBRs* after treatment are reported on Figure 10 and Figure 11 respectively as a function of treatment time show a clear distinction between both plasma configurations.

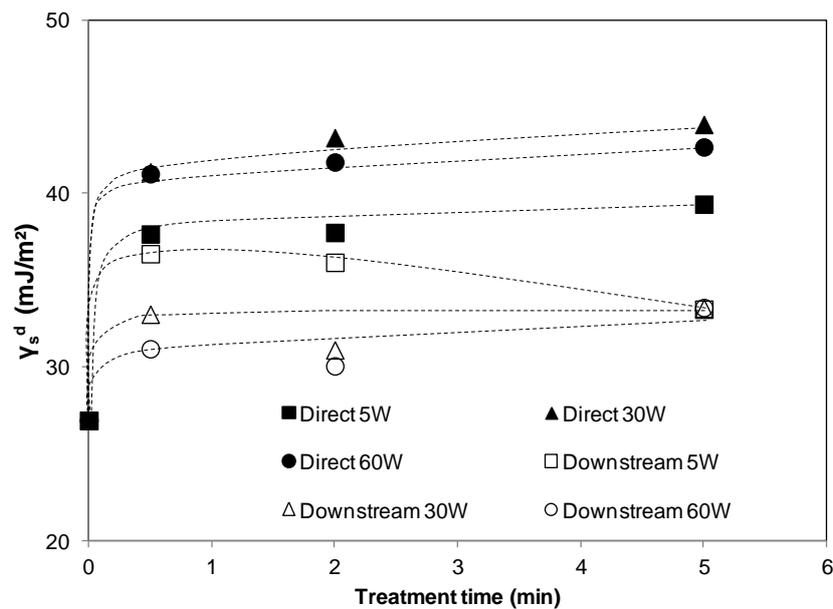


Figure 10 : Value of γ_s^d for *SBR* after plasma exposure in function of treatment time.

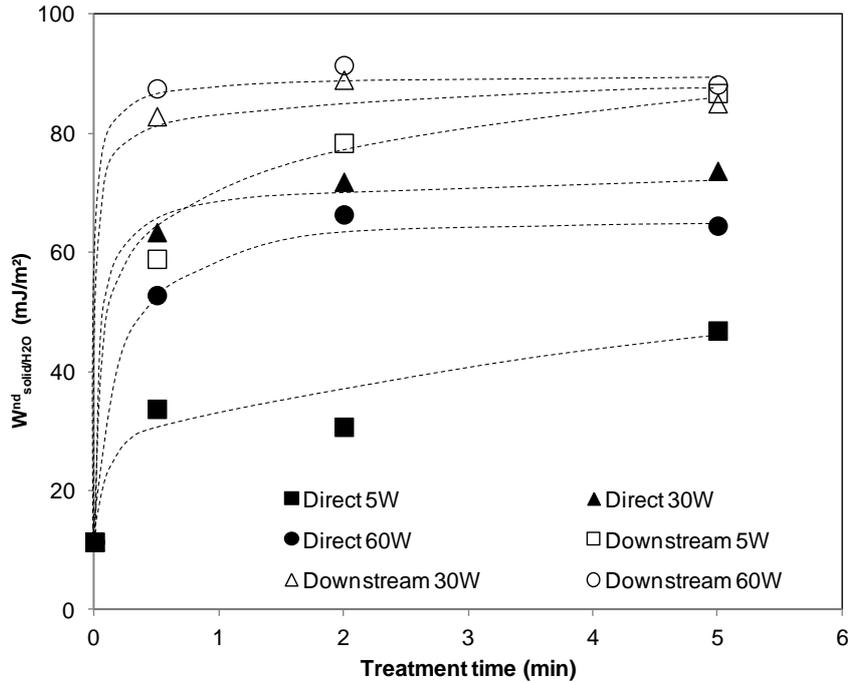
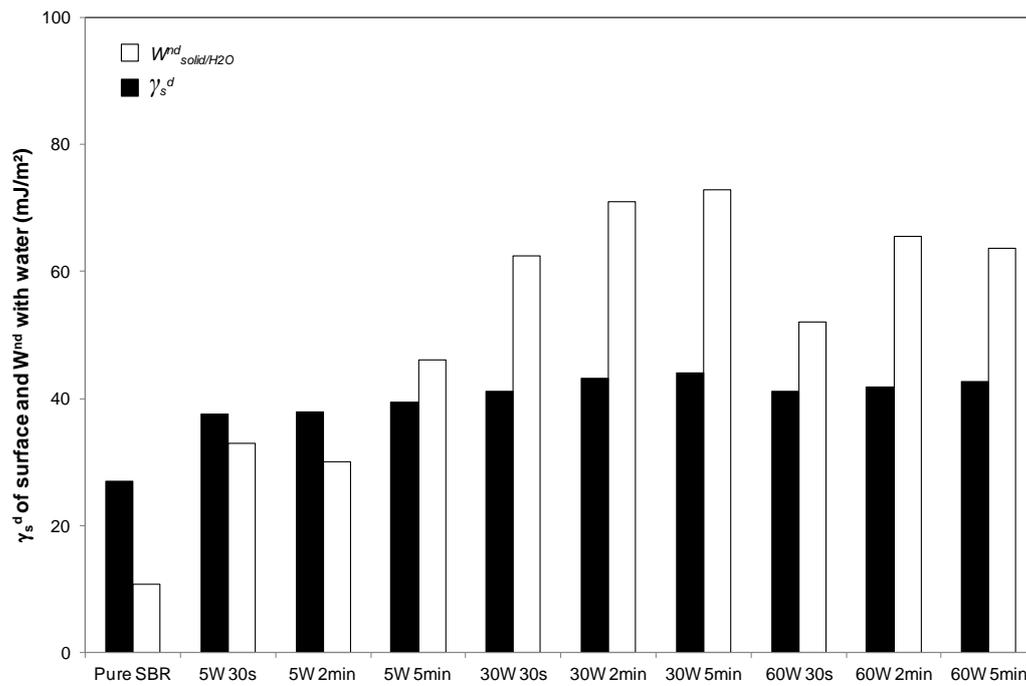


Figure 11 : Value of $W_{\text{solid}/\text{H}_2\text{O}}^{\text{nd}}$ for SBR after plasma exposure in function of treatment time.

Plasma exposure leads to a rapid increase in both γ_s^{d} and $W_{\text{solid}/\text{H}_2\text{O}}^{\text{nd}}$ to reach a plateau. This maximum value depends strongly on the configuration used and is directly affected by the discharge power. While the role of the discharge power becomes on the second order for high values (30 W and 60 W), singular behavior is observed at 5 W. In direct configuration, the non-dispersive interactions remain weaker and vary progressively with treatment time. In downstream configuration, 5 W leads to a rapid increase of γ_s^{d} and then a continuous decrease whereas a progressive increase is observed for $W_{\text{solid}/\text{H}_2\text{O}}^{\text{nd}}$. Finally, the same surface state (γ_s^{d} and $W_{\text{solid}/\text{H}_2\text{O}}^{\text{nd}}$) is reached independently of the plasma power for 5 min treatment.

Changes in γ_s^{d} and $W_{\text{solid}/\text{H}_2\text{O}}^{\text{nd}}$ values are mainly due to surface oxidation which increases with the density of active species (mainly driven by the power) present in the plasma discharge and, of course, with the exposure time. If one considers that the energy of the plasma phase is related to power and time, the values reported on Figure 10 and Figure 11 can be reported as in Figure 12.

a)



b)

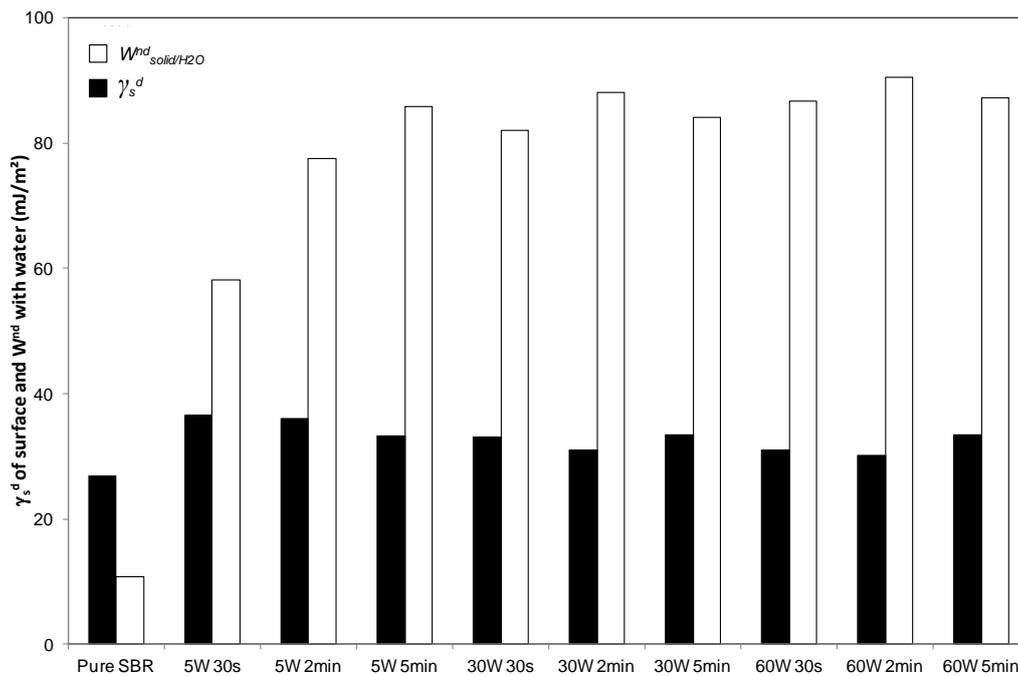
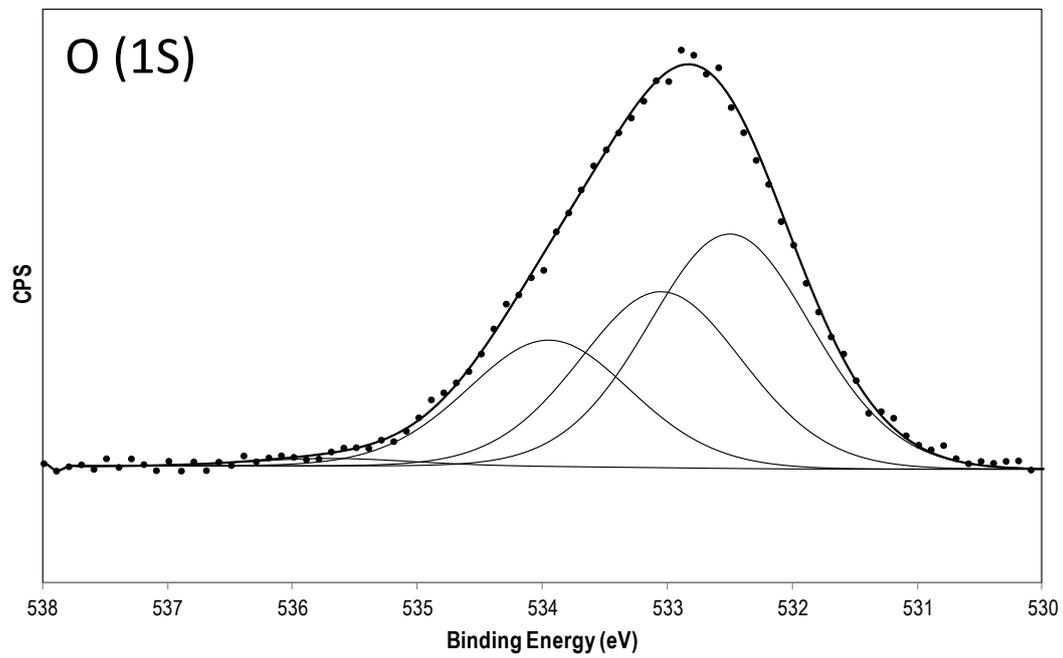
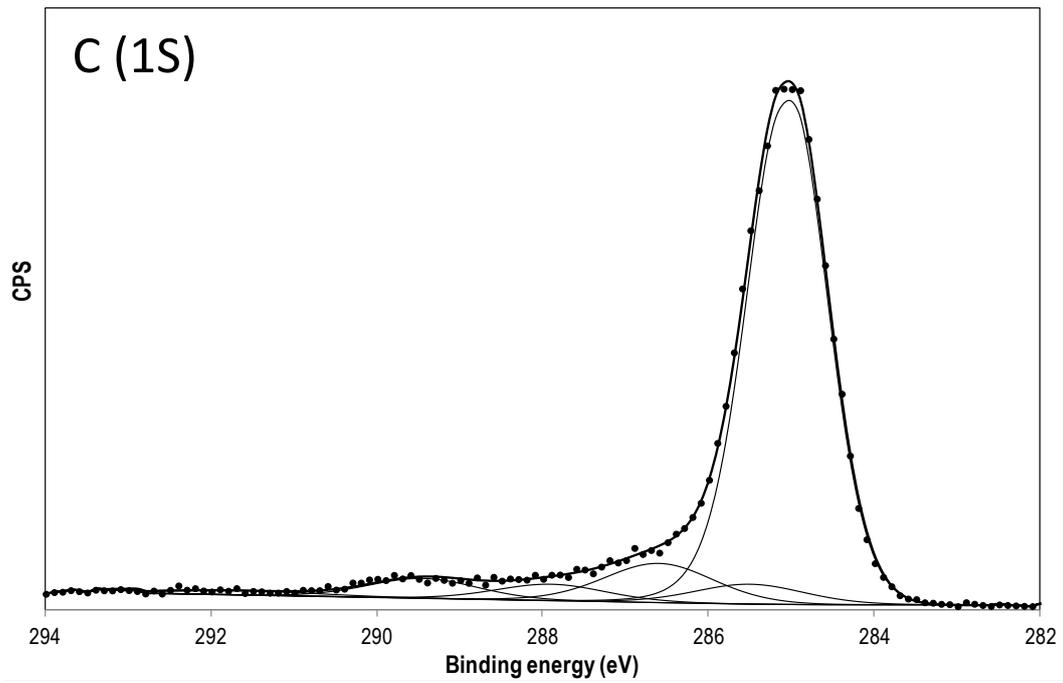


Figure 12 : γ_s^d of surface (black bars) and W_{solid/H_2O}^{nd} with water (white bars) for plasma treated SBR surface in the case of a) direct plasma and b) downstream plasma.

This figure shows that beyond a certain value of plasma energy (in our case 30 W - 2 min), the *SBR* surface is saturated by new oxygen-containing functional groups, a steady-state is established and the concentration of functional groups remains constant. Further increase in the discharge power (*i.e.* further surface oxydation) leads to a drop in the polar component values, which can be explained by the degradation of the polar functions. This degradation is accompanied by the production of gaseous by-products like CO, CO₂ and H₂O similarly to what is observed with polyolefines during oxygen plasma treatment.³¹ Results are different when the downstream configuration is used (Figure 12b). First, the threshold energy to reach the steady-state is much lower (5 W – 2 min). At this point, the *SBR* surface is saturated with new oxygen-containing functions which are, in the downstream configuration, stable under the air plasma discharge even at high powers. Interestingly, the values of dispersive components and the values of non-dispersive components are of the same order. Table 3 indicates the values of the components of the work of adhesion after plasma exposure for the two plasma set-ups (the plasma parameters were kept constant and set at 60 W and 5 min). While the dispersive component is predominant in the case of the direct plasma, it is lower than the non-polar component in the case of the downstream plasma.

XPS analysis confirms the aforementioned results. Table 1 demonstrates the incorporation of oxygen into the surface of non-vulcanized *SBR* when it is treated. After 5 min of exposure at 60 W in the downstream configuration, the O/C ratio increases from 0.012 to 0.171. Under the same conditions, the O/C ratio is only 0.141 in the direct plasma configuration. These results confirm the origin of the differences in the CA values reported previously and assigned to a higher surface oxidation level. Figure 13a and b show the C(1s) and O(1s) XPS peaks after plasma exposure and their corresponding fits. Similar deconvolutions were found between direct plasma or downstream plasma exposure (see Table 1): ~ 85.6% of hydrocarbon ($\underline{\text{C}}\text{H}_x \sim 285.0 \text{ eV}$), ~ 2.7% of carbon singly-bonded to C(O)=O group ($\underline{\text{C}}\text{-C(O)=O-} \sim 285.5 \text{ eV}$), ~ 6.6% of carbon singly bonded to oxygen ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{-O} \sim 286.7 \text{ eV}$), ~ 2.4% of carbon doubly bonded to oxygen ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{=O/O-C-O} \sim 288.0 \text{ eV}$) and ~ 2.7% of carbon triply bonded to oxygen ($\text{O}=\underline{\text{C}}\text{-O} \sim 289.4 \text{ eV}$). Three types of oxygen were detected in the O(1s) envelope : $\text{-C-}\underline{\text{O}} \sim 533.05 \text{ eV}$, $\text{O-C}=\underline{\text{O}} / \text{C}=\underline{\text{O}} \sim 532.5 \text{ eV}$, $\underline{\text{O}}\text{-C=O} \sim 533.95 \text{ eV}$ and $\text{H}_2\underline{\text{O}} \sim 535.70 \text{ eV}$. The nature of the oxygen-containing functions grafted onto the *SBR* chains and their relative contributions are not influenced by the plasma set-up. However, the overall density of oxygen-containing functions is strongly affected by the plasma set-up as shown by the difference in the O/C ratios.

a)



b)

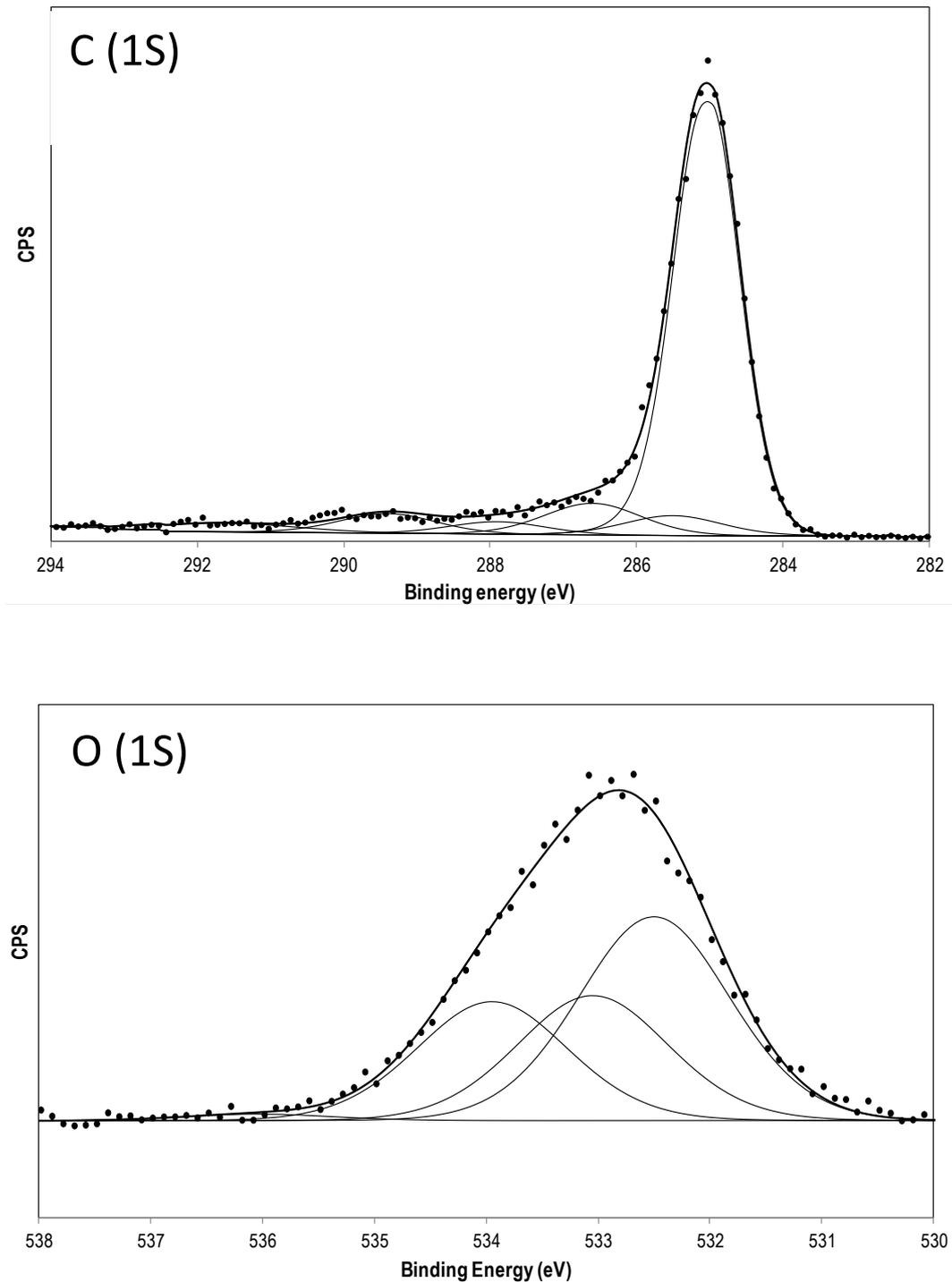


Figure 13 : C_{1s} and O_{1s} high resolution XPS spectra of a) plasma treated SBR surface in direct plasma configuration and b) plasma treated SBR surface in downstream plasma configuration.

Non-vulcanized *SBR* polymer samples were exposed to low-pressure air plasma leading mainly to chain scissions and formation of free radicals (mainly of free low molecular weight oligomers and free radicals in the polymer main chains). Then, during plasma exposure, both migration of modified/non-modified low molecular weight oligomers and

conformational/rotational changes in the polymeric chains might also occur. Besides, the freshly formed radicals might react with each other (inducing crosslinking) or with surrounding reactive species (leading mainly to surface oxidation). The relative contribution of the different aforementioned dynamic processes is expected to be different according to the plasma set-up. Indeed, each of these mechanisms is affected by the temperature rise in the SBR matrix during plasma exposure. At high temperature, polymer chains gain energy simply by thermal activation. This driving force is proportional to $\sim k_B T$. Let us consider first the low molecular weight oligomers. The thermal driving force could be accounted for by the diffusion coefficient in SBR matrix through the Stokes-Einstein equation:

$$D_{\text{chains}} = \frac{k_B T}{6\pi r_s \eta} \quad \text{Equation (4)}$$

where r_s is the solute radius (in our case, the low molecular weight oligomer radius) and $\eta_{(t)}$ is the viscosity of the SBR matrix. The diffusion of low molecular weight oligomers in the SBR matrix decreases when the temperature T decreases. Besides, the viscosity of the SBR matrix, which could be described as $\eta_{(t)} \sim \eta_0 \exp(E/k_B T)$, also decreases. Furthermore, Equation (4) also accounts for the decreased mobility of the polymeric chains in the SBR matrix as T decreases. Indeed that mobility μ scales with viscosity, as $\mu \sim (D_{\text{chains}} / k_B T)$, *i.e.* as $\sim \eta^{-1}$. The overall result of this temperature-dependent interface dynamics is that both migration of low molecular weight chains and conformational/rotational changes of the SBR chains slow down with temperature decrease. In the case of the direct plasma configuration, the temperature is relatively high, ranging from ~ 520 K to ~ 570 K. The aforementioned interface dynamics (migration and conformational/rotational changes) are predominant, which increases the probability of polymer chain collisions and thus promoting macroradical-macroradical reactions and crosslinking. These reactions occur within much shorter time scales compared to reactions with plasma reactive species. The result was a highly crosslinked and poor oxidized surface layer. In this case, the plasma threshold energy to reach the steady-state was high. In the case of the downstream configuration (*i.e.* low temperatures, ~ 300 K - 350 K), the diffusion rate and the reorientation dynamics decrease while the contribution of reactions with plasma species increases. The threshold energy to reach the steady-state is lower with regards to direct plasma exposure and the result is a less crosslinked and strongly oxidized interface.

Figure 14 shows AFM images of plasma exposed non-vulcanized *SBR* surfaces during 5 min at 60 W. After exposure to the downstream plasma, the *SBR* surface is relatively smooth with a R_a value of 0.197 nm, which is very close to the value obtained on *SBR* surface before plasma exposure (0.167 nm). However, after exposure to the direct plasma, the R_a value is higher and estimated to 0.437 nm, which indicates a more heterogeneous surface. According to the previous discussion, the surface treated in the downstream plasma, must be less crosslinked than in the direct plasma. Determination of elastic modulus via AFM force measurements have been tested but without success. A possible explanation is the thickness of the *SBR* layer (~ 500 nm) which is of very low modulus is too thin not to be influenced by the underlying substrate (here a silicon wafer) during AFM force measurements.

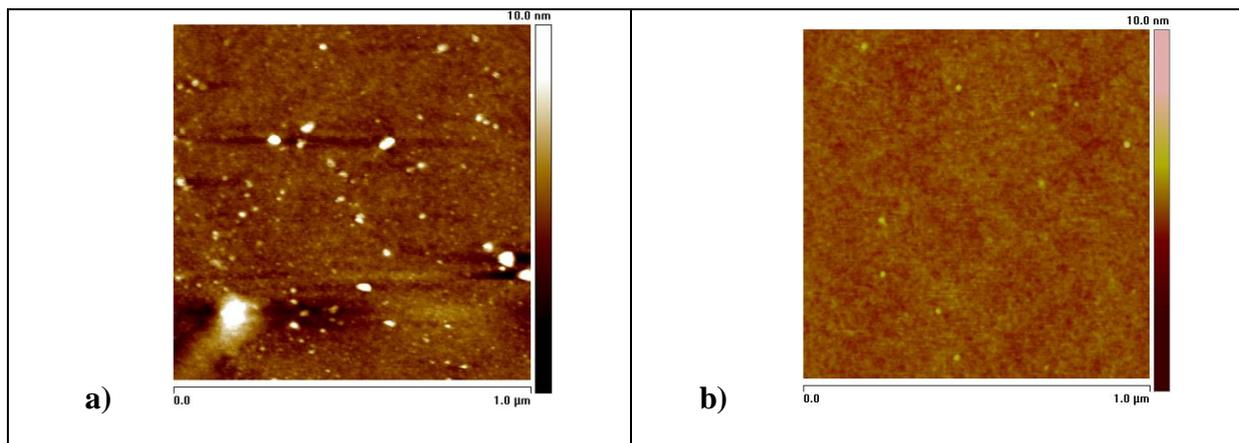


Figure 14 : Atomic Force Microscopy images of the surface of non-vulcanized *SBR* film deposited on a silicon wafer after a) direct plasma exposure ($R_a = 0.437$ nm) and b) downstream plasma exposure ($R_a = 0.197$ nm). Size: $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$.

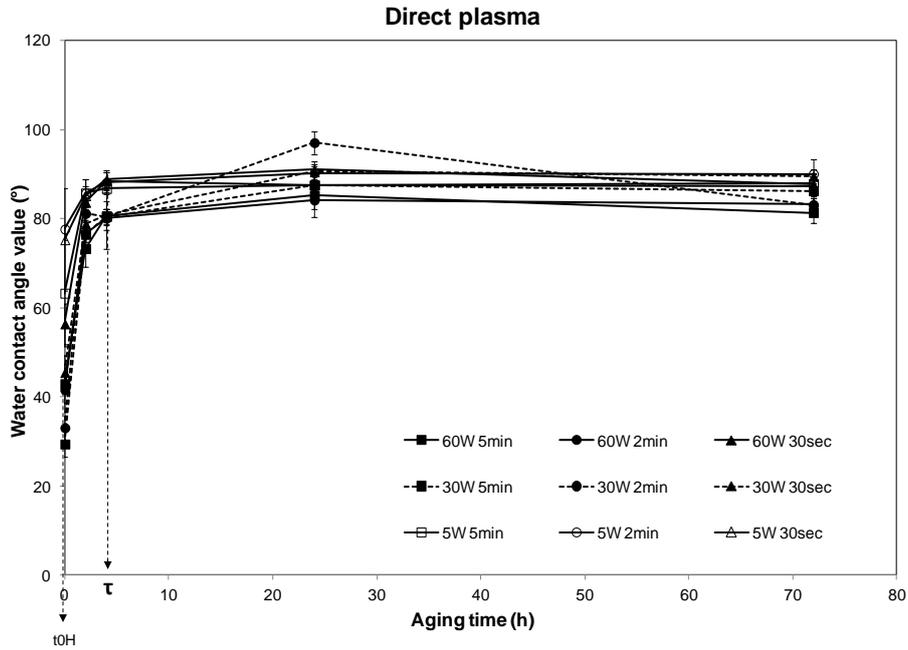
3.4. Aging of the plasma treated *SBR* thin films

We have seen that during plasma exposure, the non-vulcanized *SBR* surface is driven away from its thermodynamic equilibrium by developing crosslinking and polar groups in the subsurface region. After exposure (*i.e.* as soon as the plasma is off), the modified surface reconstructs in order to minimize its energy and to return to equilibrium. This entails the migration of non-modified low molecular weight species from the bulk to the subsurface region, the migration of oxidized low molecular weight species from the topmost layer inside the bulk, the migration of unmodified macromolecules to the surface, the reorientation of the bulk polar chemical groups especially near the surface and even the relaxation of the surface roughness. Most of the time, surface de-activation (decrease of hydrophilicity) proceeds through the combined effects of the aforementioned temperature-dependent relaxation

processes (which are driven by the same mechanisms detailed in section 3.3) and organic contamination coming from the surrounding atmosphere.³²

The aging of the plasma-treated surface was followed by water CA measurements. Figure 15a and b show the CA values of water drops on plasma-treated SBR surfaces that were stored in air at ambient temperature.

a)



b)

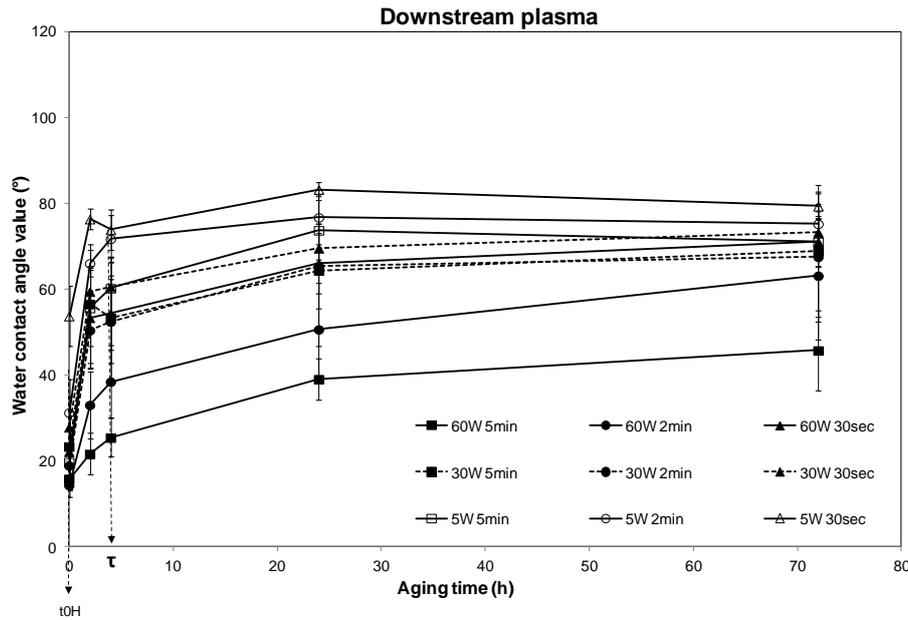


Figure 15 : Contact angle values of water drops on plasma treated SBR surfaces a) in direct plasma and b) in downstream configuration stored in air at ambient temperature during 72 hours. τ is the characteristic time of the hydrophobic recovery.

The initial CA value is measured within a few minutes after plasma treatment and this time is considered as the initial time t_0 of the aging process. The CA values of the water drop are initially such as $30^\circ < \theta_0 < 80^\circ$ and increase during aging to reach a plateau.

The kinetics of this recovery can be described by an exponential function $\theta(t) \sim (\theta_0 - \theta_\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \theta_\infty$ where θ_0 is the initial CA at t_0 , θ_∞ the CA value on the plateau of the hydrophobic recovery and τ the characteristic time of the hydrophobic recovery. It is worth noting here that $\theta_\infty \sim \theta_{\text{virgin}}$ where θ_{virgin} is the CA value measured on the non-vulcanized SBR surface before plasma exposure. The differences found between θ_∞ and θ_{virgin} are due to permanent surface modifications induced by the plasma treatment. While τ is not affected by the plasma configuration (in both cases, τ is relatively short and close to ~ 3 hours), the permanent surface modifications are strongly affected by the plasma configuration. To quantify these differences, the loss in treatment efficiency L (%) is calculated according to the following equation:

$$L(\%) = 100 \times \frac{\theta_0 - \theta_\infty}{\theta_0 - \theta_{\text{virgin}}} \quad \text{Equation (5)}$$

where θ_0 is the initial water CA value after plasma treatment and θ_∞ the water CA value after 72 h of aging. The results are presented in Figure 16 and show that L is always higher on the surface exposed to the direct plasma.

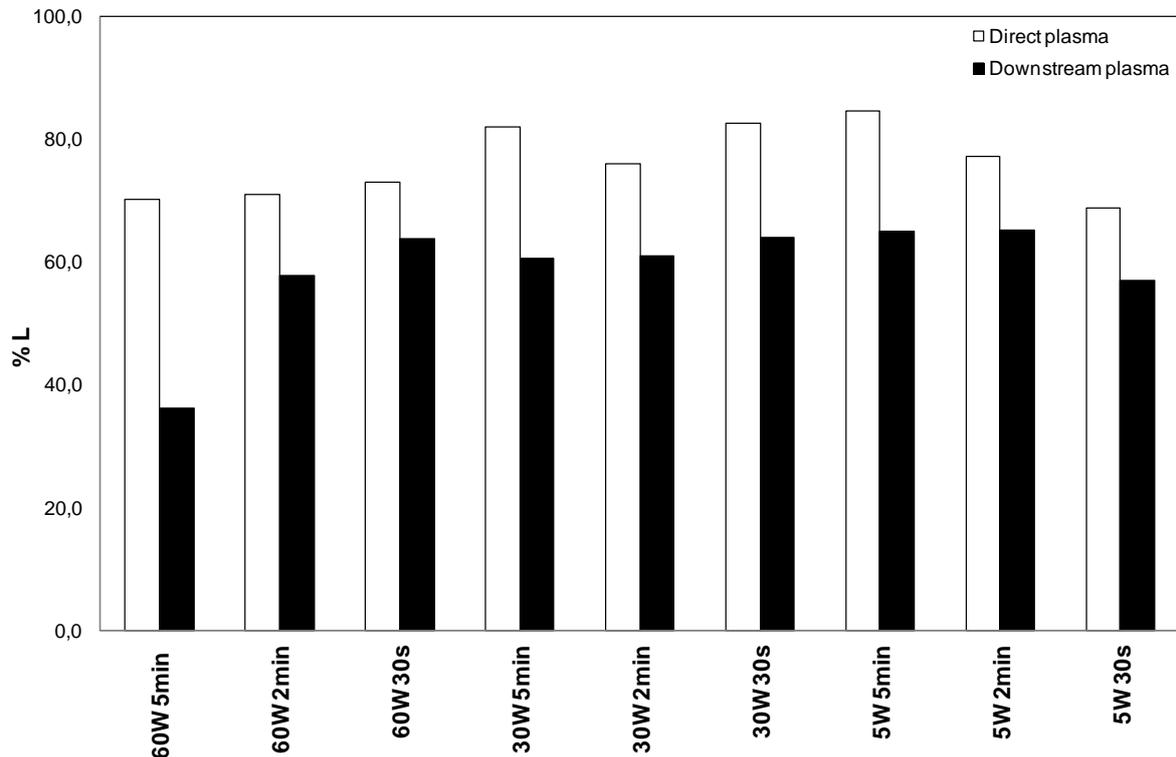


Figure 16 : Loss in treatment efficiency L (%) according to the plasma parameters and plasma configurations. The white bars correspond to the direct plasma. The black bars correspond to the downstream plasma.

XPS analyses have been also performed on the SBR surfaces after 72 hours of aging, Table 1. The decrease in O/C ratio after aging is closely the same on plasma treated surfaces for the two adopted configurations ($\Delta(O/C) \sim 0.04$). However, differences in the contributions of oxygen-containing functions are observed. The contributions of carbons doubly bonded to oxygen (C=O / O-C-O) and carbons bonded to two oxygen atoms (O-C=O) are lower in the case of direct plasma treated surfaces. Besides, no difference was observed in the contribution of carbon singly bonded to oxygen (C-O) (mainly due to organic contamination coming from the surrounding environment).

We have shown previously that air plasma ensures free radical formation and subsequent crosslinking in the sub-surface region. According to the discussion in section 3.3, we could consider crosslinking to be different according to the plasma set-up used: a highly crosslinked (and weakly oxidized layer) in the case of direct plasma exposure and a softer and less crosslinked (but strongly oxidized layer) in the case of downstream plasma exposure.

Because high temperatures are reached during direct plasma exposure, chain scission and diffusion dynamics strongly dominates. Fresh short chains diffuse mainly from the bulk to the subsurface region. This provides a high concentration of low molecular weight chains trapped in the highly crosslinked layer close to the surface. On the other hand, in the case of the downstream configuration, chain diffusion processes are slower due to lower temperature and therefore most of the free molecular weight chains are kept away from the subsurface region. During aging, the directional diffusion over the distance d is associated to the characteristic time τ which scales according to the Einstein relation, as $\tau \sim \frac{d^2}{D(T)}$. As a result, for these low molecular weight chains to contribute to the same level of hydrophobic recovery, they have to cross from the soft subsurface region a shorter distance in the case of a sample treated in direct plasma and a longer distance in the case of sample treated in downstream plasma. In other words, for the same time scale (same value of τ), the density of low molecular weight chains capable of reaching the surface is lower in the case of sample treated in downstream plasma. Our results are well supported by this phenomenological picture where the values of L are systematically higher in the case of surfaces exposed to direct plasma. Aside this relaxation processes arising from diffusion of low molecular weight chains, a second and simultaneous relaxation occurs that involves the reorientation of polar groups at the surface. Contrary to the aforementioned diffusion of short chains, the reorientation processes of surface polar groups occur within much shorter time scales³², contributing to the hydrophobic recovery during $\tau \ll 3h$. Finally, the contribution of organic contamination during the hydrophobic recovery is the same as it is independent of the properties of the subsurface region.

To conclude, the downstream configuration allows us to increase durably the polarity of the non-vulcanized SBR surface while minimizing the crosslinking phenomena in the subsurface region. This singularity has the beneficial effect to avoid weakening in the interface region. This point will be a serious advantage when such non-vulcanized and plasma treated rubber surfaces will be involved in adhesion processes for which it is well known that interdiffusion processes of polymer chain at elastomer / elastomer interface plays a crucial role.

4. Conclusion

Two different configurations of RF low-pressure air plasmas were used to modify the surface of non-vulcanized styrene-butadiene rubber: direct plasma and downstream plasma.

First, optical emission spectroscopy was used to identify the plasma species. In both cases, nitrogen, oxygen and hydrogen dominate. The rotational temperatures of the nitrogen molecules in the discharge were determined from the emission bands of the second positive system of molecular nitrogen. When the discharge power was kept to 60 W, the rotational temperature was estimated to be 350 K in the case of the downstream plasma while it was much higher (~570 K) in the case of the direct plasma. The rotational temperature was found to increase with increasing discharge power. During exposure to the downstream plasma, the rotational temperature was estimated to be 350 K at 60 W while it was only 300 K at 5 W.

Then, the impact of plasma configuration during exposure of non-vulcanized *SBR* surfaces was studied. Just 30 seconds of plasma treatment produced a noticeable decrease in the water CA values, irrespective of the configuration used. Beyond a certain value of plasma energy during direct plasma exposure (30 W - 2 min in our case), the *SBR* surface was saturated with new oxygen-containing functions, a steady-state was established and the concentration of functional groups remained constant. Further increase in the discharge power provokes a drop in the non-dispersive component values. The results were different when the downstream configuration was used. The threshold energy to reach the steady state was much lower (5 W - 2 min). At this point, the *SBR* surface was saturated with new oxygen-containing functions which were, in the downstream configuration, stable under the air plasma discharge, even for higher powers. Detailed analysis of C(1s) peaks showed the same O-containing groups with very similar percentages to those measured after exposure to the direct plasma. Significant differences were observed in the O/C ratio indicating different gradients of oxygen and a specific behavior when exposure to the plasma is considered. The specific mechanisms involved during plasma exposure were driven mainly by the temperature reached by the *SBR* substrate. In the case of the direct plasma configuration, the temperature was relatively high. The temperature-dependent interface dynamics (mainly migration and conformational/rotational changes) were predominant, which increased the probability of polymer chains collisions promoting macroradical-macroradical reactions and crosslinking. These reactions occurred within much shorter time scales compared to reactions with plasma reactive species and a highly cross-linked and weakly oxidized surface layer was obtained. In the case of the downstream configuration, the rate of diffusion and reorientation dynamics

decreased (because of lower temperature) while the contribution of reactions with plasma species increased. The result was a less crosslinked and strongly oxidized interface.

Finally, aging was also investigated. The loss in treatment efficiency was found to be higher in the case of direct plasma. This result was explained mainly by the difference between concentrations of low molecular weight chains close to the surface. Because of a high concentration of low molecular weight chains trapped in the highly crosslinked layer close to the surface, the characteristic time for these chains to reach the surface was shorter compared with the one for samples treated in the downstream plasma where the free molecular weight chains were kept far away from the subsurface region.

This work highlighted the role of the SBR chain during plasma exposure and contributed to a better understanding of mechanisms involved during plasma-SBR interaction. Further studies are required to complete this work. For example, it would be interesting to examine the heat transport from the rubber surface into the substrate and the kinetic of temperature changes on the rubber surface during plasma exposition.

Downstream configuration allowed us to increase durably the polarity of the non-vulcanized SBR surface while minimizing the cross-linking phenomena in the subsurface region. This point will be a serious advantage when such non-vulcanized rubber surfaces will be involved in adhesion processes for which it is well known that interdiffusion processes of polymer chain at elastomer/elastomer interface plays a crucial role and confer to the rubber surfaces some tack properties.³³

From a fundamental point of view, it will be advantageous to work with more linear polymer chains rather than branched chains or copolymers. Indeed, styrene-butadiene rubber is a copolymer from styrene and butadiene, each of these copolymer blocks involving different binding energy. Under plasma exposure (which is described by a certain energy distribution), it still remains impossible to discriminate the role of each block in the mechanisms of surface modifications. Non-vulcanized polybutadiene rubber should be a good candidate and the effect of downstream plasma exposure should be investigated.

5. Acknowledgement

The authors wish to thank Philippe Fioux for numerous XPS measurements.

1.2 References

- ¹ Elastomers and Rubber Compounding Materials, I. Franta, Elsevier, **1989**.
- ² WOOD L. A., Rubber Chemistry and Technology, **13**, 861, **1940**.
- ³ RAULINE R., (Michelin Recherche et Technique S.A.), FR CA 2368002 A1, **2001**.
- ⁴ RINGOT C., (Michelin Recherche et Technique S.A.), FR WO 2012152696 A1, **2012**.
- ⁵ CHEKANOV Y.A., STUBBLEFIELD R. L., (Michelin Recherche et Technique S.A.), FR WO2013147827 A1, **2012**.
- ⁶ ROMERO-SANCHEZ M. D., PASTOR-BLAS M. M., MARTIN-MARTINEZ J. M., International Journal of. Adhesion and Adhesives, **21**, 325, **2001**.
- ⁷ PASTOR-BLAS M. M., SANCHEZ-ADSUAR M. S., MARTIN-MARTINEZ J. M., Journal of Adhesion Sciences and Technology, **8**, 1093, **1994**.
- ⁸ PASTOR-BLAS M. M., MARTIN-MARTINEZ J. M., DILLARD J. G., Surface and Interface Analysis, **26**, 385, **1998**.
- ⁹ TORRO-PALAU A., FERNANDEZ-GARCIA J. C., ORGILES-BARCELO A. C., MARTIN-MARTINEZ J. M., Journal of Adhesion, **57**, 203, **1996**.
- ¹⁰ MARTIN-MARTINEZ J. M., FERNANDEZ-GARCIA J. C., HUERTA F., ORGILES-BARCELO A. C., Rubber Chemistry and Technology, **64**, 510, **1991**.
- ¹¹ FERNANDEZ-GARCIA J. C., ORGILES-BARCELO A. C., MARTIN-MARTINEZ J. M., Journal of Adhesion Science and Technology, **5**, 1065, **1991**.
- ¹² TYCZKOWSKI J., KRAWCZYK I., WOZNIAK B., Surface and Coatings Technology, **174-175**, 849, **2003**.
- ¹³ GOLOB G., KLANJSEK GUNDE M., KAPLANOVA M., LOVRECEK M., MOZETIC M., Polymers and Polymer Composites, **21**, 51, **2012**.
- ¹⁴ MOYANO M. A., MARTIN-MARTINEZ J. M., International Journal of Adhesion and Adhesives, **55**, 106, **2014**.
- ¹⁵ M LISTON E., MARTINU L., WERTHEIMER M. R., Journal of Adhesion Science and Technology, **7**, 1091, **1993**.
- ¹⁶ DA MAIA J. V., PEREIRA F. P., DUTRA J. C. N., MELLO S. A. C., BECERRA E. A. O., MASSI M., DA SILVA SOBRINHO A. S., Applied Surface Science, 918, **2013**.
- ¹⁷ LEE B.-J., KUSANO Y., KATO N., NAITO K., HORIUCHI T., KOINUMA H., Japanese Journal of Applied Physics, **36**, 2888, **1997**.
- ¹⁸ ROMERO-SANCHEZ M. D., MARTIN-MARTINEZ J. M., International Journal of Adhesion and Adhesives, **26**, 345, **2006**.

- ¹⁹ MORENO-COURANJOU M., CHOQUET P., GUILLOT J., FRACHE G., AUDINOT J.-N., *Plasma Processes and Polymers*, **7**, 963, **2010**.
- ²⁰ LAROUSSE M., AKAN T., *Plasma Processes and Polymers*, **4**, 777, **2007**.
- ²¹ ORTIZ-MAGAN A. B., PASTOR-BLAS M. M., *Plasma Chemistry and Plasma Processes*, **30**, 311, **2010**.
- ²² TYCZKOWSKI J., KRAWCZYK I., WOZNIAK B., *Plasma Processes and Polymers*, (Eds: R. D'Agostino and al.), Wiley, Weinheim, Ch. 18, **2005**.
- ²³ TYCZKOWSKI J., ZIELINSKI J., KOPA A., KRAWCZYK I., WOZNIAK B., *Plasma Processes and Polymers*, **6**, S419, **2009**.
- ²⁴ TYCZKOWSKI J., MAKOWSKI P., KRAWCZYK-KLYS I., WOJCIK J., *Journal of Adhesion Science and Technology*, **26**, 841, **2011**.
- ²⁵ TYCZKOWSKI J., KRAWCZYK I., WOZNIAK B., MARTIN-MARTINEZ J. M., *European Polymer Journal*, **45**, 1826, **2009**.
- ²⁶ TYCZKOWSKI J., KRAWCZYK-KLYS I., KUBERSKI S., MAKOWSKI P., *European Polymer Journal*, **46**, 767, **2010**.
- ²⁷ VONNA L., HAIDARA H., SCHULTZ J., *Macromolecules*, **33**, 4193, **2000**.
- ²⁸ BRUGGEMAN P. J., SADEGHI N., SCHRAM D. C., LINSS V., *Plasma Sources Science and Technology*, **23**, 023001, **2014**.
- ²⁹ LAUX C., SPENCE T., KRUGER C., ZARE R., *Plasma Sources Science and Technology*, **12**, 125, **2003**.
- ³⁰ TORREGOSA-COQUE R., MARTIN-MARTINEZ J. M., *Plasma Processes and Polymers*, **8**, 1080, **2011**.
- ³¹ ROSSMANN K., *Journal of Polymer Science*, **19**, 141, **1956**.
- ³² BACHAROUCHE J., HAIDARA H., KUNEMANN P., VALLAT M.F., ROUCOULES V., *Sensors and Actuators A-Physical*, **197**, 25, **2013**.
- ³³ VOYUTSKII S. S., VAKULA V. L., *Rubber Chemistry and Technology*, **37**, 1153, **1964**.

Chapitre III : Etudes des modifications de surfaces induites par un plasma d'air sur des chaînes polymères de polybutadiène – Effet de l'antioxydant sur les mécanismes d'interactions plasma-surface

Sommaire

1	Stabilité du traitement plasma sur des surfaces de polybutadiène non vulcanisés Rôle des paramètres du plasma et influence des additifs.	143
1.1	Article soumis dans Plasma Chemistry and Plasma Processing.....	145
2	Influence des interactions plasma/élastomère sur les propriétés d'autohésion de l'élastomère aux temps courts	174
2.1.1	Mesure et analyse	175
2.1.2	Autohésion des 3 BRs non traités	178
2.1.3	Influence de l'exposition plasma sur l'autohésion.....	182
3	Diagnostic plasma.....	192
3.1	La spectroscopie d'émission optique (SEO).....	192
3.1.2	Principe de nos analyses.....	194
3.2	Résultats.....	197
3.2.1	Cartographie spatiale.....	197
3.2.2	Cartographie temporelle.....	202
3.2.3	Détermination de la température du plasma.....	203
3.2.4	Effet de la présence de l'élastomère.....	206
3.3	Conclusions	208
4	Conclusions.....	209
5	Références.....	210

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié deux configurations différentes de réacteurs plasma. Les résultats obtenus nous ont permis de conclure que le traitement de surface dans la configuration « downstream » permet d'augmenter durablement la polarité de surface, tout en minimisant les phénomènes de réticulation en surface. Cette configuration a donc été choisie pour poursuivre le travail. Ces travaux reposaient principalement sur l'étude du comportement d'un élastomère de type copolymère styrène-butadiène (SBR). Dans ce chapitre, nous avons étudié un autre élastomère : le polybutadiène. En effet, contrairement au SBR, le polybutadiène présente l'avantage de ne comporter qu'un seul type d'unité monomère. Il a pu être montré que la sensibilité du styrène et du butadiène aux rayonnements ionisants n'était pas identique.¹ Il sera, par suite, facile d'extrapoler ce comportement au traitement plasma et donc plus facile de comprendre les mécanismes réactionnels qui entrent en jeu. Par ailleurs, pour des raisons industrielles, le SBR est dans la plupart des cas extrudés à chaud et ne présente pas de problèmes au niveau des interfaces alors que le polybutadiène est souvent mis en contact avec d'autres élastomères incompatibles. Le traitement de surface prend alors tout son sens pour améliorer la résistance interfaciale du joint formé.

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première partie concerne les résultats obtenus sur l'effet de l'exposition au plasma d'air de surfaces de polybutadiène en focalisant sur le rôle des additifs et notamment celui d'un antioxydant, la 6PPD (N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine). Les modifications de surface sont étudiées par des mesures d'angles de contact, de la spectroscopie de photoélectrons X et des mesures d'adhésion sur un substrat de référence (le verre) viennent compléter ces analyses. La seconde partie est dédiée à l'étude de l'influence des modifications de surface obtenues sur les propriétés d'autohésion. Enfin, dans une dernière partie, une caractérisation de la phase plasma par spectroscopie d'émission optique est réalisée afin de prévoir les mécanismes mis en jeu au cours de l'interaction plasma/élastomère.

1 Stabilité du traitement plasma sur des surfaces de polybutadiène non vulcanisés Rôle des paramètres du plasma et influence des additifs.

Résumé

Nous avons, dans un premier temps, étudié l'influence des paramètres d'exposition plasma (puissance, temps d'exposition, distance par rapport à la décharge) et l'impact de la présence d'additifs dans des polybutadiènes non vulcanisés sur les modifications de surface.

Trois types de polybutadiène (BR) ont été étudiés. Un BR utilisé tel que reçu, un BR Purifié par solubilisation dans le toluène et précipitation dans l'éthanol suivi d'une étape de séchage, et un BR dopé avec un antioxydant : N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6PPD). C'est un polybutadiène commercial avec une Tg de -109°C et une masse molaire moyenne de 128 000 g/mol qui a été utilisé pour obtenir ces trois élastomères (Figure 1). L'ensemble des traitements plasma et des analyses de surface a été réalisé sur des films de 2 mm d'épaisseur.

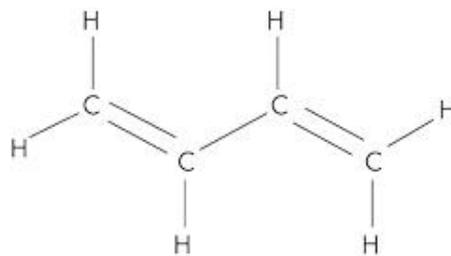


Figure 1 : Formule chimique du polybutadiène

Avant exposition plasma, les mesures d'angle de contact effectuées à 20°C , ont confirmé le caractère hydrophobe de la surface avec un angle de contact avec l'eau de l'ordre de 115° . Les contributions dispersives (interactions de London) et non dispersives, (interactions acide-base, liaisons hydrogène...) du travail d'adhésion avec l'eau ont été également estimées. Comme attendu, la composante dispersive du travail d'adhésion W_{sl}^d est plus importante que la composante non dispersive W_{sl}^{nd} pour les trois types de polybutadiène étudiés. Après exposition plasma, les valeurs d'angle de contact avec l'eau diminuent et la composante non-dispersive W_{sl}^{nd} augmente de manière significative. La puissance de la décharge a un effet significatif sur les résultats, avec des angles de contact plus faibles pour les puissances les plus élevées. Au-dessous d'une certaine énergie seuil du plasma, la distance du substrat par

rapport à la décharge devient du premier ordre. Le vieillissement des surfaces a également été suivi sous différentes conditions de stockage (4 °C, 20 °C, 60 °C, sous air et sous azote). Les résultats montrent que le recouvrement hydrophobe est contrôlé principalement par des processus dynamiques dépendant de la température. Les recouvrements hydrophobes les plus lents sont observés aux énergies plasma les plus élevées. A ces niveaux énergétiques, la surface de l'élastomère est fortement réticulée et agit comme une véritable barrière physique en s'opposant aux dynamiques de réarrangement (diffusion, réorientation...).

Les analyses de spectroscopie XPS viennent confirmer les résultats de mouillabilité. Avant exposition plasma, un fort taux de carbone (> 95%) et un faible taux d'oxygène (~ 1-3%) sont observés. La présence d'oxygène étant due à une faible oxydation de surface ou à la contamination de la surface lors du procédé d'obtention des films. Une augmentation du rapport O/C a pu être observée après exposition plasma, ce qui confirme l'oxydation de surface et la diminution de l'angle de contact de l'eau. Ce rapport O/C est plus faible dans le cas du *BR + AO*. Ceci met en évidence le rôle crucial de l'antioxydant au cours de l'exposition plasma. Il est intéressant de noter également que le rapport des fonctions COOH/C=O varie suivant la composition du BR étudié et diminue en présence d'antioxydant. L'ensemble des résultats nous a permis de proposer des mécanismes réactionnels liés respectivement aux chaînes polymères et aux molécules d'antioxydant au cours de l'exposition plasma.

Enfin, l'impact des modifications de surface sur les propriétés d'adhésion des différents polybutadiènes sur du verre a été étudié. Avant exposition plasma, les valeurs de la force maximale F_{\max} enregistrée lors du détachement varient proportionnellement à la composante dispersive W_{sl}^d du travail thermodynamique d'adhésion. L'énergie d'adhésion $W_{\text{adhésion}}$ évolue linéairement en fonction du temps de contact, en suivant une loi de puissance. Après exposition plasma, les valeurs de F_{\max} sont identiques à celles obtenues sans traitement plasma pour le *BR Purifié* et le *BR*. En revanche F_{\max} augmente pour *BR + AO* avec, dans ce cas une rupture cohésive. L'influence des paramètres plasma reste du second ordre. L'énergie d'adhésion $W_{\text{adhésion}}$ suit une loi de puissance dans le cas de *BR* et *BR Purifié*. Pour *BR + AO*, un comportement singulier est observé et la loi de puissance n'est plus vérifiée. Enfin, l'influence de la concentration de 6PPD a été étudiée. Les résultats obtenus montrent que même des conditions de traitement très énergétiques (60 W / 5 min / 5 cm), la présence d'antioxydant permet de maintenir de très bonnes propriétés d'adhésion, à partir d'une concentration critique (3 phr dans notre cas).

Finalement, cette étude nous a permis *i)* de déterminer le rôle des chaînes polymères et de l'antioxydant dans les mécanismes d'interactions plasma/élastomère et *ii)* de mettre en avant le rôle des paramètres du plasma et le rôle de l'antioxydant sur la minimisation des réactions de réticulation à la surface du polybutadiène permettant le maintien des propriétés adhésives.

1.1 Article soumis dans Plasma Chemistry and Plasma Processing “Stability of plasma treated non-vulcanized polybutadiene surfaces. Role of plasma parameters and influence of additives”

Cette partie constitue une publication du journal Plasma Chemistry and Plasma Processing, dont la référence est : Alicia Henry, Marie-France Vallat, Gauthier Schrodj, Philippe Fioux, Vincent Roucoules, Gregory Francius, Jalal Bacharouche, DOI : 10.1007/s11090-015-9659-0

Abstract

Surface modification studies of non-vulcanized BR elastomers by low-pressure air plasma treatment and the effect on ageing and adhesion performances are presented in this paper. In particular, influence of discharge power and distance from the glow discharge and impact of antioxidant molecules in the BR formulation were examined. To characterize the changes to the BR surface, XPS spectroscopy, contact angle measurements, AFM nanoindentation experiments and tack measurements were utilized. Oxidation and crosslinking were the main mechanisms observed on the polymer chains regardless to the plasma conditions used. Beyond a certain threshold plasma energy (in our case, discharge power of 60W and exposure time of 30s), a steady state was reached irrespective to the distance from the glow discharge. The presence of antioxidant molecules reduced considerably crosslinking phenomena while maintaining oxidation processes on polymer chains and increasing the nitrogen content in the near surface region. Mechanisms which could explain this difference have been identified. Interestingly, COOH/C=O ratio was changing according to the balance between oxidation and crosslinking. The hydrophobic recovery rate was mainly driven by temperature-dependent dynamics and depended strongly on the degree of crosslinking in the surface region. It was lower in presence of antioxidant molecules in air atmosphere. Finally, the presence of antioxidant molecules in the BR formulation allowed to significantly increasing the adhesion performances after plasma exposures.

Keywords

Air plasma treatment, polybutadiene rubber, antioxidant, adhesive bonding

1. Introduction

Rubbers are a fascinating class of materials which is widely used in industry.^{2,3,4} They exhibit a unique combination of characteristics such as very good elasticity, chemical inertness and excellent mechanical properties.⁵ But they require also additives to adopt appropriate behaviors in applications they are used for.⁶ This is the reason why a wide variety of complex rubber formulations are elaborated. They include vulcanizing or crosslinking agents, processing aids, fillers, anti-degradants, plasticizers and other specific additives.⁶ However, the surface properties of the vulcanized rubbers often do not meet the demands regarding, wettability, biocompatibility, or adhesion. Hence, an additional surface modification is required to achieve the desired properties while maintaining the characteristics of the volume.^{7,8,9} To meet this demand, oxidative plasma treatments are widely investigated.^{10,11,12,13}

Upon oxidative plasma exposure, the rubber surface is driven away from its thermodynamic equilibrium by developing gradient of polar groups and gradient of crosslinking in the surface region or in the sub-surface region. During ageing, the modified surface reconstructs in order to minimize its surface energy and to return to an equilibrium state. This entails migration of non-modified low molecular weight species from the bulk to the near surface region, migration of oxidized low molecular weight constituents from the top most layer inside the bulk, reorientation of polar chemical groups near the surface and even relaxation of the surface roughness.^{10,14} The kinetic of this surface dynamics is affected by many factors including plasma parameters (pressure, gaz, power and exposure time), molecular structure (mobility, glass transition, degrees of crystallinity and crosslinking) and storage conditions (temperature, humidity and dielectric constant of environment).¹⁵ Because of the extreme complexity of the vulcanized rubber formulation (i.e. cross-reactions between constituents), it remains very complicated, even quasi-impossible, to identify actual role of rubber polymer chains from those of additives during plasma-surface interactions and how each of these components can contribute in ageing processes.¹⁶

To overcome this difficulty, few authors have suggested to work on simplified systems starting from non-vulcanized rubbers, i.e. free of additives. Tyczkowski *et al* made efforts on understanding the competition between functionalization and etching processes during plasma treatment of thermoplastic poly(styrene-butadiene-styrene) (SBS).^{17,18,19,20,21} They gave

evidence of the formation of free radicals due to electron and ion bombardments, which led to crosslinking phenomena. Henry *et al* studied the impact of plasma configurations during plasma treatment on non-vulcanized styrene butadiene rubber (SBR).²² Downstream configuration allowed to increase durably the polarity of the non-vulcanized SBR surface while minimizing the cross-linking phenomena in the sub-surface region. Other studies from Ortiz-Magan *et al*²³ *et al* highlighted the role of additives, causing creation of a weak boundary layer in the surface region during plasma exposure.

Although free-additives systems have been considered in the aforementioned examples, the polymers used (SBS or SBR) remained complex. These polymers are copolymers from styrene and butadiene, each of these monomers involving different binding energy. During impact of plasma species with surface, the atomic scale mechanisms associated with the interaction with each of these monomers would be different, generating complications in the understanding of the role of the polymer chains in the overall mechanism during plasma exposure and ageing.¹ It will be advantageous to consider polymer chains constituted by only one monomer rather than copolymers.

In this work, we proposed to study linear non-vulcanized cis1,4 polybutadiene chains. The role of polymer chains and the impact of antioxidant molecules (here N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine) on the mechanisms involved during air plasma exposure and during ageing processes have been distinguished and identified.

2. Experimental

Materials. Polybutadiene (BR) was commercial and contained 1.9 % of 1,2 polybutadiene, 1.1 % of 1,4 trans polybutadiene and 97 % of 1,4 cis polybutadiene. Mn value was equal to 128000 g/mol and the polydispersity was equal to 2.1. Three different BR specimens were studied: *i*) the first one was BR solubilized in toluene, precipitated in ethanol and dried successively during 24 hours in air and 24 hours under vacuum (named *Purified BR*), *ii*) the second one was BR used as received (named *BR*) and *iii*) the last one was BR mixed with 3phr (per hundred grams of elastomer) of N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD) in an internal mixer (named *BR + AO*).

Thin films (2 mm in thickness) of each BR specimen were prepared under press with a pressure of 1.16 MPa during 3 hours at 90 °C and cooled with cold water circuit in platen press during 15 min. In the case of adhesion measurements, discs of 45 mm in diameter were prepared from each BR specimen thin films.

Plasma reactor. Plasma treatments were carried out in an electrodeless cylindrical glass reactor (base pressure: 5×10^{-4} mbar and leak rates lower than 1.0×10^{-10} kg.s⁻¹) enclosed in a Faraday cup. The reactor was equipped with a gas inlet, a Pirani pressure gauge, a two-stage rotary pump connected to a liquid nitrogen cold trap and an externally wound copper coil (4 mm diameter, 5 turns). All joints were grease-free. An impedance matching network (Dressler, VM 1500 W-ICP) was used to match the output impedance of a 13.56 MHz radio-frequency (RF) power supply (Dressler, Cesar 133) to the partially ionized gas load. The air flow is 1.776 cm³ min⁻¹ and the work pressure is 2.10^{-1} mbar. The plasma chamber was used in downstream configuration where the BR specimens were placed at 5 cm or 20 cm below the gas inlet, Figure 2. In this case, the BR specimens films were exposed to a soft non-equilibrium medium where the ion density is almost negligible.²²

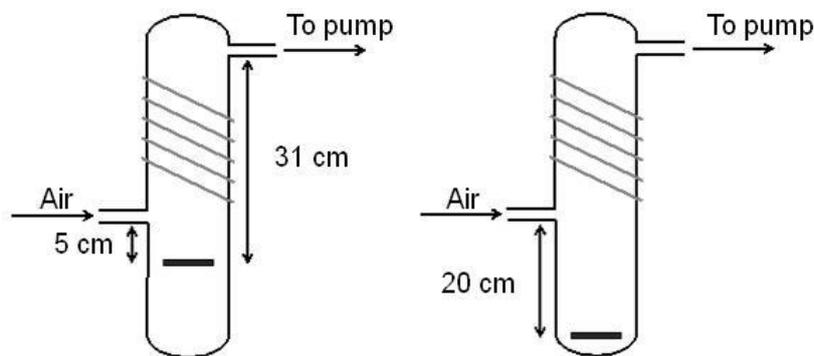


Figure 2 : Illustration of the plasma reactor used in this study. The plasma chamber was used in downstream configuration where the BR specimens were placed at 5 cm or 20 cm below the gaz inlet.

Contact Angle Measurements. Equilibrium contact angle (CA) measurements were carried out using a video capture apparatus (Krüss DSA100) with 2- μ l high-purity water drops. Measurements were made on both sides of the drop and averaged. Series of 5 experiments were carried out for each treatment. These angles were measured just after plasma exposure as well as a function of time when stored either at room temperature, 4 °C or 60 °C under air or nitrogen.

Contact angle measurements and solid-liquid interactions. To calculate the surface energy from contact angles of drops of various liquids deposited on solid substrates, several methods are commonly used, but opinions may vary about the reliability of a few of them. These methods also tend to give different results. According to Fowkes' theory, the work of adhesion W_{sl} at the solid-liquid interface is the sum of the dispersive component W_{sl}^d due to

London forces and the non-dispersive component W_{sl}^{nd} including all the other types of interactions. W_{sl} is calculated according to equation 1:

$$W_{sl} = W_{sl}^d + W_{sl}^{nd} = \gamma_l (1 + \cos \theta) \quad \text{Equation (1)}$$

Where θ is the equilibrium contact angle and γ_l is the surface tension of liquid probes. Besides, the dispersive component of the surface energy can be estimated from the contact angles of purely dispersive liquids, where $\gamma_l = \gamma_l^d$ (*i.e.* diiodomethane which is considered here as such to a first approximation). Due to intrinsic property of London forces, the dispersive component of the work of adhesion at the solid-liquid interface is defined as the geometric mean of the non-polar liquid surface tension and the dispersive component of the solid surface energy (Equation 2):

$$W_{sl}^d = \gamma_l^d (1 + \cos \theta) = 2 (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} \quad \text{Equation (2)}$$

By combining equations (1) and (2), we can determine the non-dispersive component of the work of adhesion at the solid-liquid interface for polar liquids (*i.e.* water in this study) as indicated by Equation (3):

$$W_{sl}^{nd} = \gamma_l (1 + \cos \theta) - 2 (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} \quad \text{Equation (3)}$$

Thus, in order to estimate the solid-water interactions, we first evaluated the dispersive component of the surface energy of the solid from the equilibrium CA values obtained with dispersive liquids by using Equation (2). Diiodomethane was considered in a first approximation like a purely dispersive liquid with γ_l equal to 50.8 mJ/m². Then, we calculate the non-dispersive component of the work of adhesion at the solid-water interface from the CA values of water by using Equation (3). The γ_l and γ_l^d of water are respectively 72.5 ± 1 mJ/m² and 21.5 ± 1 mJ/m².²⁴

XPS analysis. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were recorded with a VG SCIENTA SES-2002 spectrometer equipped with a concentric hemispherical analyzer. The

incident radiation used was generated by a monochromatic Al K α x-ray source (1486.6 eV) operating at 420 W (14kV, 30 mA). Photo-emitted electrons were collected at a take-off angle of 90° from the substrate, with electron detection in the constant analyzer energy mode. Survey spectrum signal was recorded with a pass energy of 500 eV and for high resolution spectra (C1s, O1s and N1s) pass energy was set to 100 eV. The analyzed surface area was approximately 3 mm² and the base pressure in the analyze chamber during experimentation was about 10⁻⁸-10⁻⁹ mbar. Charging effects on these isolating samples were compensated by using a flood gun. The spectrometer energy scale was calibrated using the Ag 3d^{5/2}, Au 4f^{7/2} and Cu 2p^{3/2} core level peaks, set respectively at binding energies of 368.2, 84.0 and 932.6 eV. Spectra were subjected to a Shirley baseline and peak fitting was made with mixed Gaussian-Lorentzian components with equal full-width-at-half-maximum (FWHM) using CASAXPS software. The surface composition expressed in atom% was determined using integrated peak areas of each components and taking into account transmission factor of the spectrometer, mean free path and Scofield sensitivity factors of each atom (C1s: 1.00, O1s: 2.93, N1s: 1.80, Na1s: 8.52, Si2p: 0.82, S2p: 1.68 and Cl2p: 2.29). All the binding energies (BE) are referenced to the C1s (C \underline{H} x) peak at 285.0 eV and given with a precision of 0.1eV.

Measurements of elastic modulus by AFM nanoindentation. AFM experiments were carried out using a MFP3D-BIO instrument (Asylum Research Technology, Atomic Force F & E GmbH, Mannheim, Germany). The nanoindentation method provided the Young's modulus calculated from the force vs. indentation curve. Silicon nitride cantilevers of conical shape were purchased from Bruker (MLCT-AU, Bruker-nano AXS, Palaiseau, France). The spring constants of the cantilevers measured using a thermal noise method were found to be 500 pN/nm. Experiments were performed in NaNO₃ at room temperature. Maps of mechanical properties were obtained by recording a grid map of 32-by-32 force curves at different locations of the film surface. The maximal loading force was 200 nN. Elasticity maps and the corresponding histograms (statistic distribution) were estimated from the analysis of the approach curves according to the Dimitradis model ²⁵ :

$$F = \frac{2E \cdot \tan(\alpha)}{\pi \cdot (1-\nu^2)} R^{1/2} \delta^2 \quad \text{Equation (4)}$$

where δ is the indentation depth, E the Young's modulus, ν the Poisson coefficient and R the radius of the tip.

All the FVI were analyzed by mean of an automatic Matlab algorithm described elsewhere.²⁶

Adhesion measurements. Tack is the adhesion property developed at short times of contact between two solids. In this study, we were concerned by contact time between 1 and 100s. In this part, glass / rubber contact were considered. Only interfacial interactions without any chain interdiffusion mechanisms were possible. The system that was used is based on a curved rubber substrate that comes into contact with a flat glass plate (See Figure S1 in supplementary information). The measurements²⁷ were performed on a tensile testing machine (INSTRON upgraded Zwick). The holder of the rubber substrate moves up at 10 mm/min up to the defined force (20 N in this study). The applied force is then maintained for various contact times (1, 5 or 100 s) before the retraction step that occurs at a rate of 60 mm/min. This instrument was interfaced to a computer and enabled to record simultaneously and precisely the force and the displacement during contact formation and separation (See Figure S2 in supplementary information). The total energy required for separation ($G_{\text{debonding}}$) of the two surfaces in contact could be obtained by integration of values under the curve and can be described by equation 5:

$$G_{\text{debonding}} = \frac{\int F(x)dx}{A} \quad \text{Equation (5)}$$

where $G_{\text{debonding}}$ is the tack energy, F the measured force, x the displacement and A the contact area before separation.²⁸

However, during all our experiments the contact area A can be considered constant as such to a first approximation. Then, only the variation in the work of adhesion (noted W_{adhesion} and described by equation 6) has been considered in this work.

$$W_{\text{adhesion}} = \int F(x)dx \quad \text{Equation (6)}$$

3. Results and discussion

Three different non-vulcanized BR specimens were considered in this work. The first specimen was the commercial BR, which has been used as received (named *BR*). The second one was the commercial BR, which has been purified as indicated above (named *Purified*

BR). And the last specimen was the commercial *BR*, which has been doped with an antioxidant (named *BR + AO*).

3.1. Wettability and Solid/Liquid Work of Adhesion

3.1.1. Before plasma exposure

All the *BR* specimens were hydrophobic polymers as shown by the static water contact angles measured on the *BR* specimens prepared in this work which were equal to $\sim 115^\circ \pm 2^\circ$ (Table 1). However, when a non-dispersive liquid probe was used (diiodomethane has been used and considered in first approximation as purely dispersive), the contact angle values measured on the surfaces of *BR*, *Purified BR* and *BR + AO* were different and equal to $66^\circ \pm 2^\circ$, $56^\circ \pm 2^\circ$ and $47^\circ \pm 2^\circ$, respectively. Then, it was possible to evaluate the respective contributions of the dispersive (associated with London interactions) and polar (associated with all other types of interactions like polar, acid-base, hydrogen bonding, etc.) interactions on the work of adhesion at the solid-water interface $W_{\text{Solid/Water}}$ (Table 1).

	Contact angle values			Work of adhesion	
	H ₂ O (°)	CH ₂ I ₂ (°)	γ_s^d (mJ/m ²)	$W_{\text{Solid/Water}}^d$ (mJ/m ²)	$W_{\text{Solid/Water}}^{nd}$ (mJ/m ²)
<i>BR</i>	$114^\circ \pm 2$	$66^\circ \pm 2$	25.8	71 ± 2	~ 0
<i>Purified BR</i>	$115^\circ \pm 2$	$56^\circ \pm 2$	30.9	78 ± 2	~ 0
<i>BR + AO</i>	$115^\circ \pm 2$	$47^\circ \pm 2$	35.8	85 ± 2	~ 0

Table 1: Equilibrium contact angle values measured on the *BR* specimens considered in this work and the corresponding components of the thermodynamic work of adhesion.

As expected, the dispersive component of the work of adhesion $W_{\text{Solid/Water}}^d$ was much higher than the non-dispersive component $W_{\text{Solid/Water}}^{nd}$ which was close to zero. The untreated *BR* substrates could be considered as mainly purely dispersive solids. The lowest value of the dispersive component $W_{\text{Solid/Water}}^d$ was found for *BR* (71 mJ/m^2), and the highest one for *BR + AO* (85 mJ/m^2).

3.1.2. After plasma exposure

Modifications at rubber surface depend on the mixture of ions, electrons, neutral and excited molecules and photons that co-exist in the plasma. For non-equilibrium (or non-thermal) plasmas, the electron temperature is much higher than the mean ion temperature giving access to high-energy electron-initiated reactions without accessing the high thermal gas temperature that can cause substrate degradation.²⁹ In a previous work, we have shown that beyond a certain value of air plasma energy (i.e. threshold energy), Styrene-Butadiene Rubber surfaces were saturated with new oxygen-containing functions.²² We have also shown the importance of the plasma configuration. In particular the downstream configuration allowed to keep the density of functional groups constant even for plasma energies higher than the threshold energy.²²

Here, air plasma treatments in downstream configuration turned BR specimen surfaces hydrophilic (Figure 3). The dotted lines indicate the values of the contact angles before plasma exposures.

A decrease in the water contact angle values was systematically observed, irrespective of the plasma parameters used. This change confirmed that oxidation processes occurred during plasma exposition at the surface of BR specimens leading to an increase in solid/water interactions (this point will be confirmed by XPS analysis).

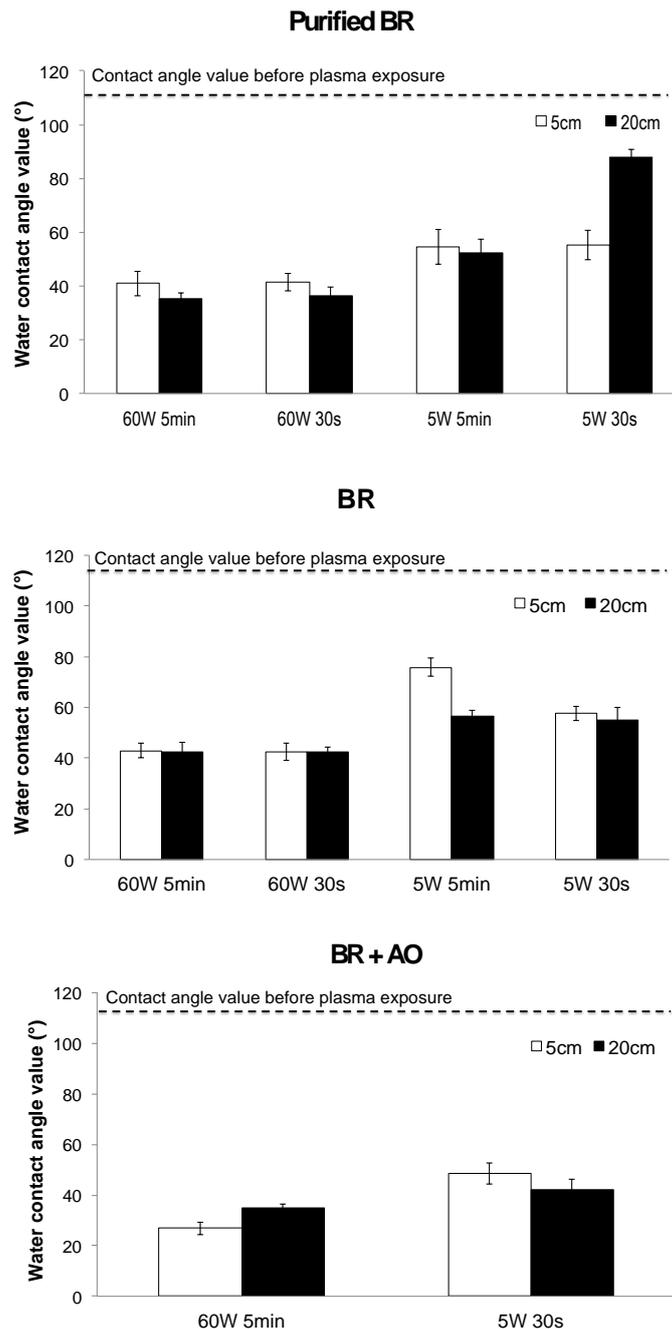


Figure 3 : Water contact angle values after plasma exposure in different conditions.

The contact angle values were found to be lower when the plasma power was kept at 60 W showing clearly the role of the density of active species (mainly driven by the power) present in the plasma discharge on surface oxidation. An increase in plasma energy by increasing the exposition time (from 30 s to 5 min) had no additional impact on the contact angle values attesting that a steady state was reached.

The influence of the position of the BR specimens inside the plasma chamber was evidenced only at low plasma energy (i.e. 5 W – 5 min or 5 W – 30 s), Figure 2. When *Purified BR*

substrates were placed at 20 cm from the gas inlet and exposed to a plasma discharge of 5 W during 30 s, the water contact angle values remained high ($\sim 90^\circ$), Figure 2. At such distance from the glow discharge and using such low energy level, the electron density was too low to induce significant oxidation of the surface and to impact the contact angle values. Changing the distance from 20 cm to 5 cm allowed to increase the density of active species and readily underwent a decrease in the water contact angle value. For higher plasma energy, the density of active species was high enough (i.e. higher than the threshold plasma energy) and well distributed in the plasma chamber that any change in the distance from the gas inlet did not affect the contact angle values. In the case of *BR* substrate, the water contact angle values remained high when the substrate was placed at 5 cm from the gas inlet and exposed to a plasma discharge of 5 W during 5 min (Figure 3). Very surprisingly, the water contact angle values decreased when the plasma energy decreased (5 W / 5 cm / 30 s). Although this singularity was experimentally reproducible, it was not possible at this stage to give a rational physical interpretation. Finally, no significant difference was observed in the case of *BR + AO* substrates according to their position inside the plasma chamber.

Besides this sensitivity of the contact angle values to power and distance from the gas inlet, our results also clearly show the influence of the precise composition of *BR* specimens. While the contact angle values were found closely the same on *Purified BR* and *BR* for a given plasma exposure condition (excepted for the singularity found at 5 W / 5 min / 5 cm on *Purified BR* substrates), those found on *BR + AO* are lower indicating a higher surface sensibility to oxidation (Figure 3).

The impact of the position of the *BR* substrates inside the plasma chamber was also evaluated on the thermodynamic work of adhesion $W_{\text{Solid/Water}}$. In this case, the power and the time of deposition have been selected to 5 W and 5 min respectively in order to be lower than the threshold energy but high enough to obtain significant surface oxidation (Table 2).

	Plasma treatment			
	<i>5W 5min / 5cm</i>		<i>5W 5min / 20cm</i>	
	W_{sl}^d (mJ/m ²)	W_{sl}^{nd} (mJ/m ²)	W_{sl}^d (mJ/m ²)	W_{sl}^{nd} (mJ/m ²)
BR	87 ± 2	67 ± 2	84 ± 2	62 ± 2
Purified BR	85 ± 2	75 ± 2	85 ± 2	79 ± 2
BR + AO	91 ± 2	68 ± 2	88 ± 2	70 ± 2

Table 2 : Components of the thermodynamic work of adhesion after exposure to air plasma during 5 min at two different positions (5 cm from the gas inlet and 20 cm from the gas inlet).

Plasma exposure allowed to considerably amplify the non-dispersive component of the thermodynamic work of adhesion and to slightly increase the dispersive component. Variation in the distance between BR specimens and gas inlet had a minor impact. However, our results showed a significant influence of the composition of BR samples on the value of the non-dispersive component. *Purified BR* substrates (supposed free of additives) showed higher values irrespective to the plasma condition used. When the BR specimens contained additives from synthesis and commercialization purposes (*BR*) or were doped with 6PPD molecules (*BR+AO* substrates), the values of the polar components were always lower (this point will be clarified latter with XPS analysis).

3.1.3. Ageing

The ageing of the plasma treated surface was followed by contact angle measurements. It has been shown that the contact angles increased with time and reached a plateau level within a few hours. To quantify the differences in ageing between the BR specimens and the conditions of ageing, the loss in treatment efficiency L(%) was calculated according to the following equation:

$$L (\%) = \frac{\theta_{\text{treated}} - \theta_{\text{aged}}}{\theta_{\text{treated}} - \theta_{\text{virgin}}} \times 100 \quad \text{Equation (7)}$$

where θ_{virgin} is the equilibrium water contact angle of the untreated BR specimens, θ_{treated} the equilibrium water contact angle after plasma treatment and θ_{aged} the equilibrium water contact angle after 72 hours of ageing.

Figures 4, 5 and 6 show the loss in treatment efficiency of plasma treated BR specimens which were stored in air or under nitrogen atmosphere at three different temperatures, 4 °C, 20 °C and 60 °C respectively. Upon exposure to air or nitrogen, the BR specimens lost their hydrophilic properties. The loss in treatment efficiency has been calculated after 2 hours and 72 hours of ageing time, the later corresponding to the time for which the contact angle values of the water drop reached a plateau value. Deviation from 100 % was due to permanent surface modifications induced by the plasma treatment.

BR

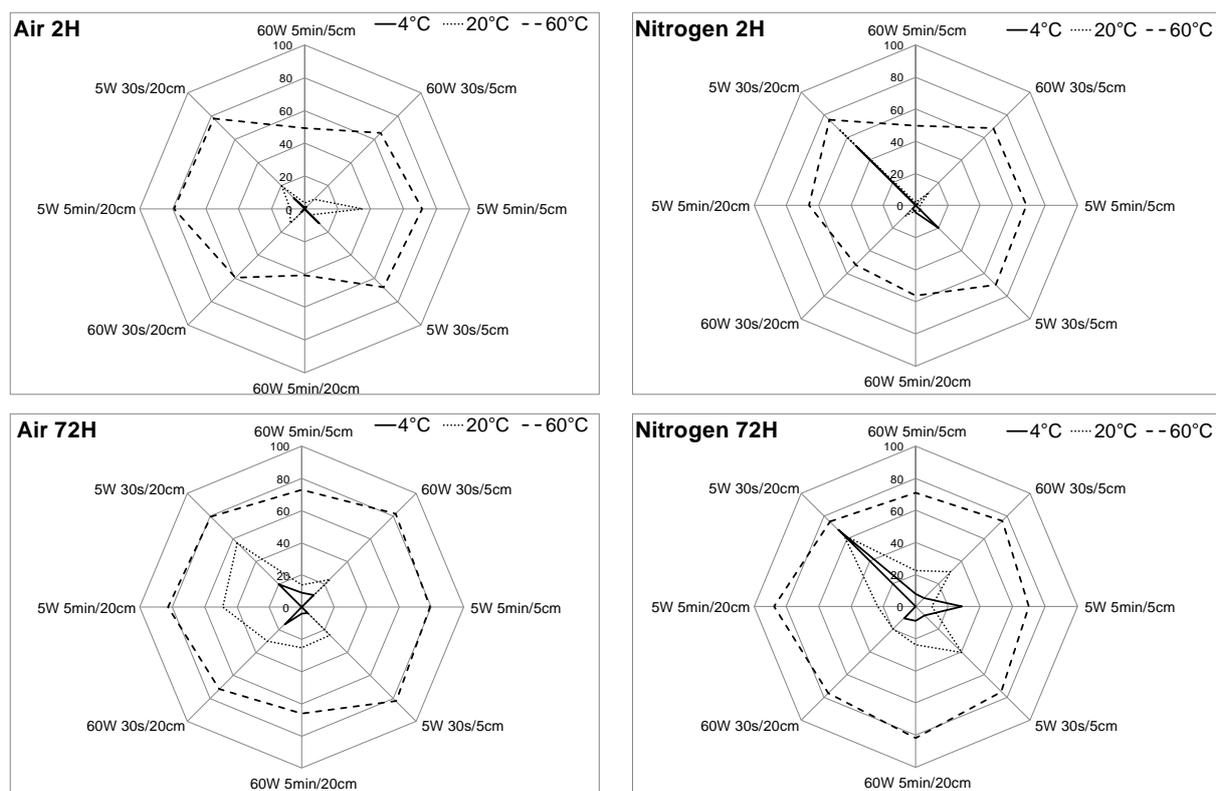


Figure 4 : Loss in treatment efficiency of plasma treated BR specimens stored in air or under inert nitrogen atmosphere at three different temperatures, 4 °C, 20 °C and 60 °C during 2 hours and 72 hours.

The loss in treatment efficiency increased during ageing to a value which depends on the storage temperature. This hydrophobic recovery was attributed to diffusion and molecular reorientation and all these mechanisms have been already described elsewhere.^{29,30}

Besides, solubility of molecules such as 6PPD needs to be taking into account. Solubility of 6PPD molecules is limited in BR matrix. While quantitative information has not been found in the literature, it should be mentioned that this antioxidant molecule is in crystalline form at room temperature but melts around 45 °C, affecting therefore solubility. It can be expected complex migration phenomena.

Purified BR

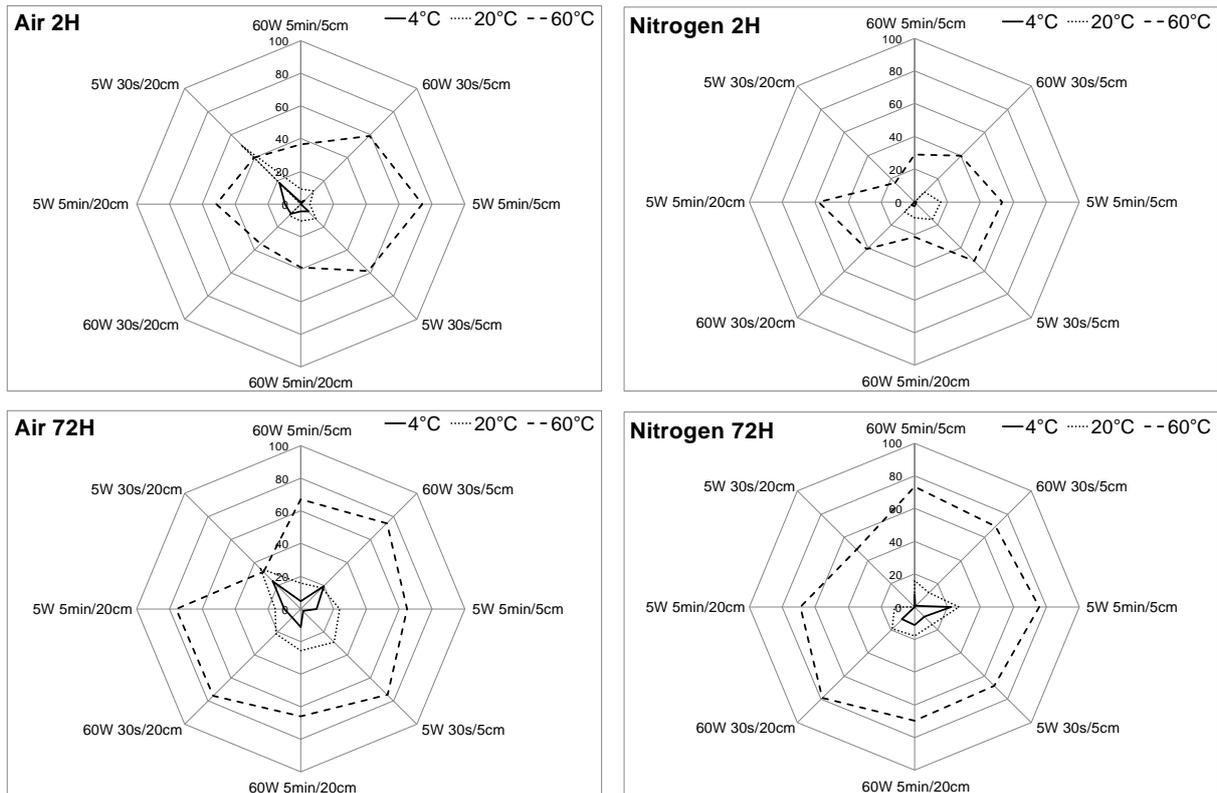


Figure 5 : Loss in treatment efficiency of plasma treated *Purified BR* specimens stored in air or under inert nitrogen atmosphere at three different temperatures, 4 °C, 20 °C and 60 °C during 2 hours and 72 hours.

In conditions of ageing, the contact angle values and thus the kinetics of the hydrophobic recovery depended strongly on the temperature. At high temperature, the system gained energy simply by thermal activation which was proportional to $\sim k_B T$ (where k_B is the Boltzmann constant and T is the temperature in Kelvin). The result was a temperature-dependent dynamic which impacts strongly the migration and angular reorientation of low molecular weight chains and surface polar groups through the temperature dependence of the diffusion coefficient (both translational and angular), $D_{(T)} \sim D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$ where E_a is the self-diffusion activation energy. At 60 °C in particular, both ageing atmospheres (air and nitrogen) led to fast recovery kinetics. At this temperature, diffusion and reorientation dynamics strongly dominated the hydrophobic recovery. However, the kinetic of the hydrophobic recovery was different according to the plasma conditions used. In previous work, we have shown that air plasma ensures free radical formation and subsequent gradient of crosslinking at the surface and in the sub-surface region due to radical recombination

mechanisms. As a rough assumption, we can consider the gradient to be composed of two regions: a highly crosslinked and oxidized topmost layer of thickness e , and a second one softer and less crosslinked sub-region.³⁰ Depending on the plasma energy used, the degree of crosslinking and the degree of oxidation could be more or less important and the thickness e varied as a function of the exposition time. In the former topmost layer the low molecular weight chains were strongly involved and immobilized in the tightly crosslinked network resulting in a very low density of these free low molecular weight chains. At the opposite, in the softer sub-region the low crosslinking rate left more free low molecular weight chains which could therefore freely move in this sub-surface region. As a result, for these low molecular weight chains to contribute to the hydrophobic recovery (surface free energy minimization process), they had to cross the distance corresponding to the thickness e of the highly crosslinked topmost layer which varied according to the plasma conditions used. The thickness e was high when the plasma energy was high (i.e. 60 W – 5 min) and low when the plasma energy was low (i.e. 5 W - 30 s). After 2 hours of ageing, our results show that the loss in treatment efficiency (i.e. increase in the hydrophobic recovery) was lower for a 60 W plasma discharge during 5 min. When the plasma energies decreased, the barrier effect was less pronounced and the kinetic of hydrophobic recovery was higher. Only the very low plasma energy (5 W – 30 s – 20 cm) gave a singular behavior. At such low level of energy, minor changes occurred at the rubber surface (i.e. minor changes in the contact angle values before and after plasma exposure) inducing a very low loss in hydrophobic recovery.

BR + AO

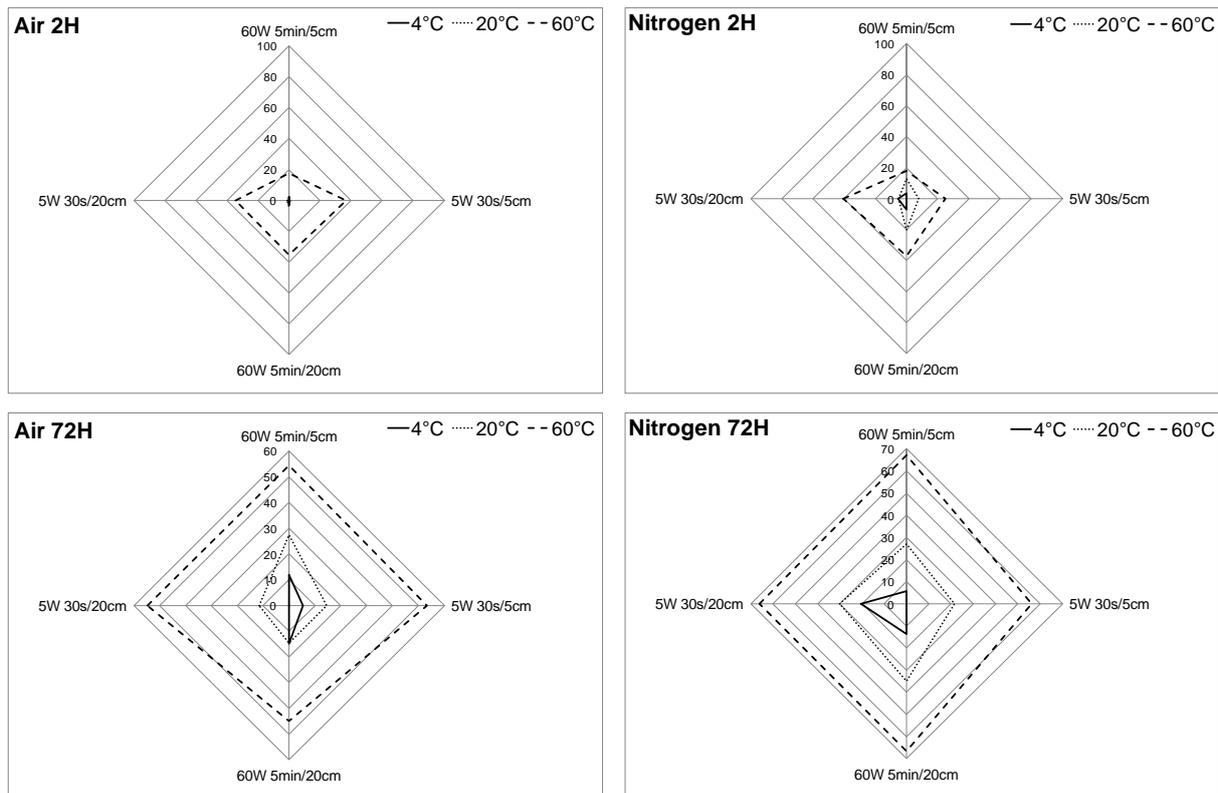


Figure 6 : Loss in treatment efficiency of plasma treated *BR + AO* specimens stored in air or under nitrogen atmosphere at three different temperatures, 4 °C, 20 °C and 60 °C during 2 hours and 72 hours.

Changes in crosslinking (which drive the hydrophobic recovery rate as described before) should lead to changes in mechanical properties of the BR specimen surfaces. To confirm this point, nanoindentation experiments with AFM were performed (Figure S3 in Supplementary Information). Only *BR* substrates have been tested. These measurements indicate that the stiffness (elastic modulus or Young modulus) was about 1,3 MPa for *BR* substrates. Plasma exposure further increased this Young's modulus to 1,7 MPa (*BR* surface plasma treated in 5 W plasma discharge during 30 s) up to 2,3 MPa (*BR* surface plasma treated in 60 W plasma discharge during 5 min). Finally a direct correlation between the increase in elastic modulus of the *BR* surfaces (due to crosslinking) after plasma exposure and the kinetic of ageing can be made.

Our results also show that the contribution of contamination on the overall hydrophobic recovery could be considered as negligible in the case of *BR* and *Purified BR*, even in the case of contaminant air environment. However, in presence of additives (*BR + AO*), the loss in treatment efficiency was lower under air even at high temperature. This result shows clearly higher reactivity of the *BR + AO* surface during ageing (this point will be clarified with XPS

analysis). Surface oxidation occurring during the contact with air (and leading to a decrease in the contact angle values) opposed the hydrophobic recovery due to diffusion and reorientation dynamics.

3.2. XPS analysis

3.2.1. Before plasma exposure

In order to explain the increase in wettability of the BR surface specimens after plasma exposition, XPS analysis were performed. The atomic composition of the surfaces has been determined before and after plasma treatments. The results obtained for each BR specimen surfaces are summarized in Tables 3, 4 and 5.

Elements	<i>Purified BR</i>	Plasma treatment			
	(at%)	(at%)			
		<i>5W 5min/20cm</i>	<i>5W 5min/5cm</i>	<i>60W 30s/5cm</i>	<i>60W 5min/5cm</i>
C	95.7	72	77.1	79	75.4
O	2.5	20.4	18.5	18.8	21.7
N	/	1.8	1.3	1	0.6
Na	/	/	/	/	/
Si	1.8	4.1	1.6	0.5	1.1
S	/	1.4	1.3	0.6	1.1
Cl	/	0.3	0.2	0.1	0.1
O/C	0.03	0.28	0.24	0.24	0.29

Table 3: XPS composition of *Purified BR* surfaces before and after plasma exposures.

Elements	<i>BR</i>	Plasma treatment			
	(at%)	(at%)			
		<i>5W 5min/20cm</i>	<i>5W 5min/5cm</i>	<i>60W 30s/5cm</i>	<i>60W 5min/5cm</i>
C	95.8	80.8	83.8	77.9	72.8
O	2.5	16.3	14.1	19.2	20.9
N	/	0.9	0.6	0.6	1.2
Na	/	/	0.1	0.1	0.6
Si	1.7	0.9	0.5	1.3	3
S	/	1	0.9	0.8	1.2
Cl	/	0.1	/	0.1	0.3
O/C	0.03	0.20	0.17	0.25	0.29

Table 4 : XPS composition of *BR* surfaces before and after plasma exposures

Elements	BR + AO	Plasma treatment			
	(at%)	(at%)			
		5W 30s/20cm	5W 5min/20cm	5W 5min/5cm	60W 5min/5cm
C	98.1	79.5	81.9	77.4	81.4
O	1.1	13.6	11.2	13.7	11.9
N	/	4.8	5.7	5.9	5.2
Na	/	/	/	/	/
Si	0.8	1.6	0.4	1.7	0.7
S	/	0.2	0.4	0.8	0.3
Cl	/	0.3	0.4	0.5	0.5
O/C	0.01	0.17	0.14	0.18	0.15

Table 5 : XPS composition of BR + AO surfaces before and after plasma exposures.

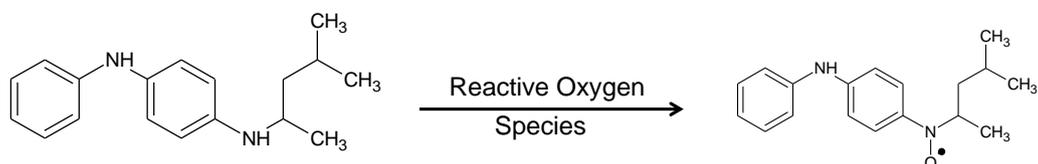
Before plasma treatment, carbon was predominant. The small amount of oxygen and silicon might correspond to oxidation or contamination processes occurring during sample preparation. Contaminations were slightly lower in the case of *BR + AO* specimens.

High resolution XPS spectra show four types of carbon in the C(1s) envelope (see Figure S4 – S5 in supplementary information): hydrocarbon ($\underline{\text{C}}\text{H}_x \sim 285.0$ eV), carbon singly bonded to oxygen ($\underline{\text{C}}\text{-O} \sim 286.7$ eV), carbon doubly bonded to oxygen ($\underline{\text{C}}=\text{O} \sim 288.0$ eV), and C1s shake-up satellite ($\pi \rightarrow \pi^*$) characteristic to conjugated aromatic carbons at ~ 291.7 eV. Three types of oxygen were detected in the O(1s) envelope : $\underline{\text{C}}\text{-O} \sim 532.9$ eV, $\text{O-C}=\underline{\text{O}} / \text{C}=\underline{\text{O}} \sim 532.1$ eV, and $\underline{\text{O}}\text{-C}=\text{O} \sim 533.6$ eV. $\text{H}_2\underline{\text{O}} \sim 535.7$ eV was detected only in the case of *Purified BR*. And finally, the Si(2p) envelope indicated that the small amount of silicon impurities corresponded to Si-O₂ species.

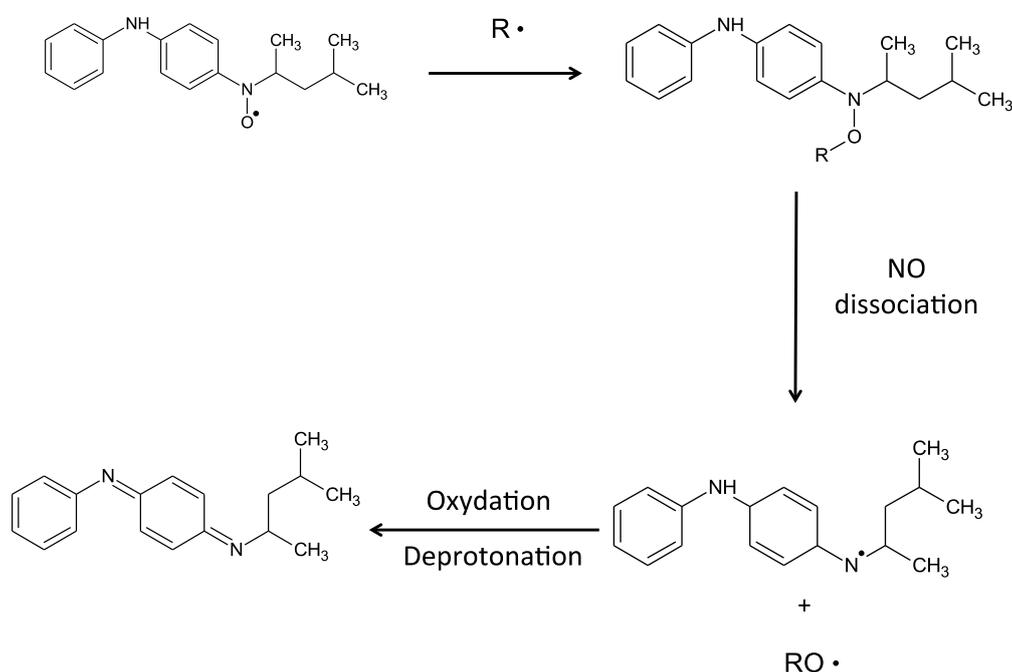
3.2.2. After plasma exposure

Upon plasma exposure, the oxygen content at the surface strongly increased. The O/C ratio increased from 0.03 to 0.24-0.28 ($\Delta_{\text{O/C}} \sim 0.21\text{-}0.25$) in the case of *Purified BR*. This increase was lower when BR specimens contained additives: $\Delta_{\text{O/C}} \sim 0.17\text{-}0.26$ in the case of *BR* and only $\Delta_{\text{O/C}} \sim 0.13\text{-}0.17$ in the case of *BR + AO*. This result confirms the difference in the non-dispersive interactions values observed during wetting with water. While no correlation was found between O/C ratio and plasma parameters, the impact of 6PPD molecules was clearly demonstrated here. The amount of oxygen-containing functionalities at the rubber surfaces was lower in presence of 6PPD. How to account for this difference? It is known that 6PPD molecules can be easily oxidized under reactive oxygenated species exposures by developing polar groups as nitroxide radicals NO• (see Scheme 1). However, as it can be seen in Figure

S4 in supplementary information, no signal corresponding to N-O bonds has been detected at the *BR + AO* surface. This result indicates that further reactions involving cleavage of N-O bonds could proceed as dissociation of NO bonds³¹ and/or oxidation/recombination processes³² and let to non-oxidized molecules as illustrated in Scheme 2. And finally, when BR substrates contained antioxidant molecules, oxidation proceeded mainly on the polymer chains.



Scheme 1 : Oxidation reaction of the 6PPD molecule used in this work.³²



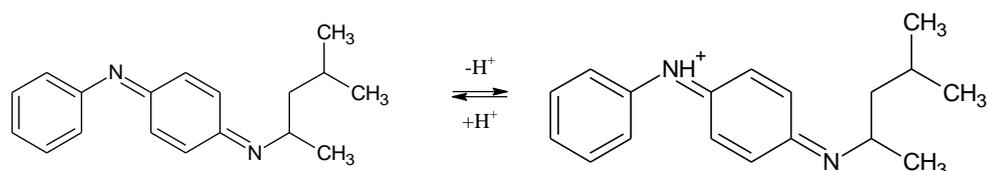
Scheme 2 : NO dissociation in the oxidized 6PPD structure.³²

Beside oxidation, small amounts of Cl, S, Na and N incorporation were detected. This can be attributed to impurities in the discharge chamber coming from working gas impurities (we recall here that ambient air laboratory was used in this work) or desorption from the reactor walls. But more probably, the detection of these atoms was due to impurities coming from the industrial formulation of BR specimens. However, in the case of *BR + AO* substrates, the nitrogen content was too high (~ 5 %) to be considered as impurity. This important amount of

nitrogen was explained by the capacity of nitrogen-containing antioxidant molecules to diffuse toward the surface. Finally, for the three BR specimens, the increase in oxygen and nitrogen content was responsible for the strong increase in wettability of the BR specimen surfaces after plasma exposure.

High resolution XPS spectra show three new types of carbon in the C(1s) envelope of the BR specimens after plasma exposure (see Figure S6 - S8 in supplementary information): hydrocarbon singly-bonded to C(O)=O group ($\underline{\text{C}}\text{-C(O)=O-}$ ~ 285.5 eV), carbon doubly bonded to oxygen ($\text{-}\underline{\text{C}}\text{=O/O-C-O}$ ~ 288.0 eV) and carbon triply bonded to oxygen ($\text{O=}\underline{\text{C}}\text{-O}$ ~ 289.4 eV). While the C1s shake-up satellite ($\pi\rightarrow\pi^*$) characteristic of conjugated aromatic carbons at ~ 291.7 eV disappeared for *Purified BR* and *BR* surfaces, it remained detectable on *BR + AO* surfaces. This was due to the presence of 6PPD molecules in the near-surface region after plasma exposure.

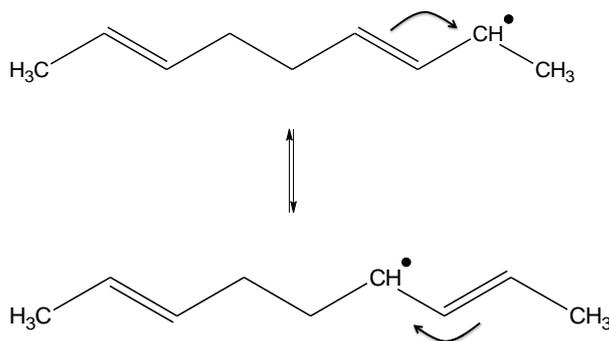
The diffusion of 6PPD molecules to the surface was confirmed by the increase of the contribution of the -C-N component at 285.9 eV. The N(1s) envelope indicated also two types of nitrogen atoms : nitrogen singly bonded to carbon at ~ 399.3 eV and nitrogen positively charged at 402.1 eV (see Figure S4 in supplementary information). This was explained by protonation/deprotonation equilibrium in the 6PPD structure as it is shown in Scheme 3.



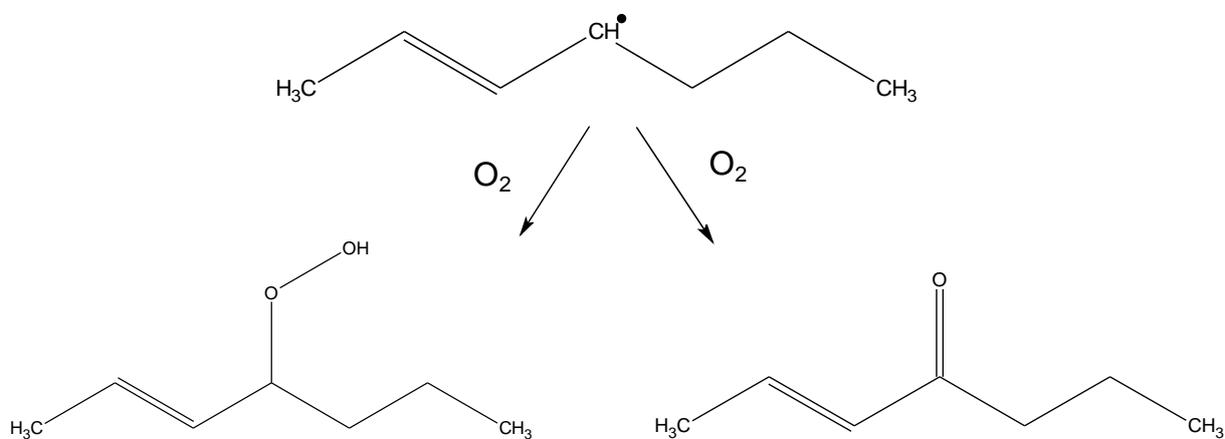
Scheme 3 : Protonation/deprotonation equilibrium in 6PPD structure.³²

Plasma exposure induced a strong increase in acid (-COOH) and aldehyde (-C=O) functional groups irrespective to the plasma conditions used and to the precise composition of BR specimens. However, when BR specimens were doped with 6PPD molecules and because oxidized form of 6PPD molecules is not stable (see Scheme 1 and 2), the formation of COOH and C=O functions mainly occurred onto the polymer chains. In this process, free radicals are formed on polymer chains because of electron bombardment as illustrated in Scheme 4. Then, rapid reaction of these radicals with plasma oxygen species occurred forming peroxy radicals (COO•). These peroxy radicals further reacted with hydrocarbon groups of the polymer chains to generate COOH and C=O functions (see Scheme 5). The hydroperoxides could also

decompose to form new free radicals (C–O–O• and HO•) and the cycle repeated.



Scheme 4 : Formation of radicals onto the polymer chains.



Scheme 5 : Formation of acid (-COOH) and aldehyde (-C=O) functions onto the polymer chains.

Interestingly, the COOH/C=O ratio strongly varied according to the composition of BR specimens, Figure 7. The COOH/C=O ratio was high in the case of *Purified BR* (considered as free of additives) and low for rubber substrates containing antioxidant molecules (*BR* and *BR + AO*).

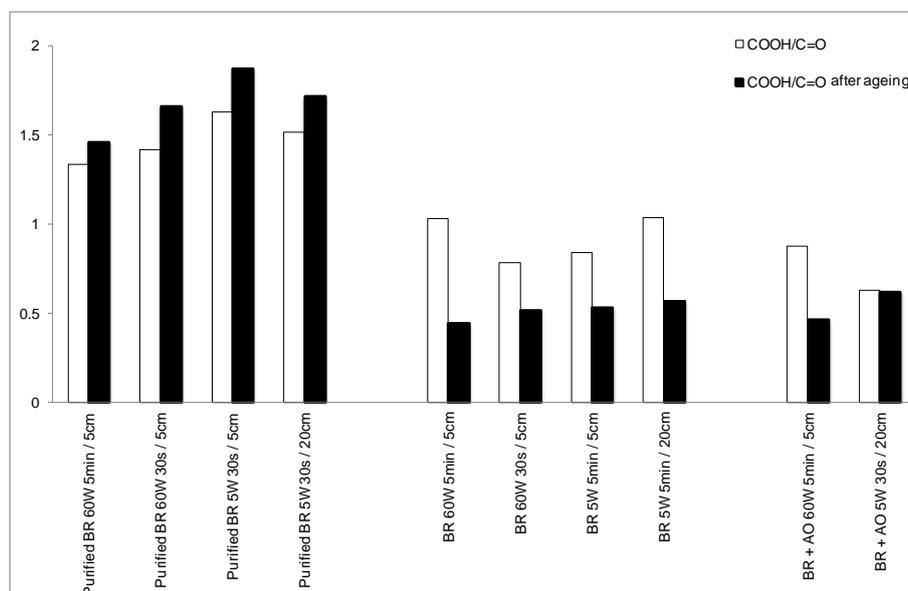
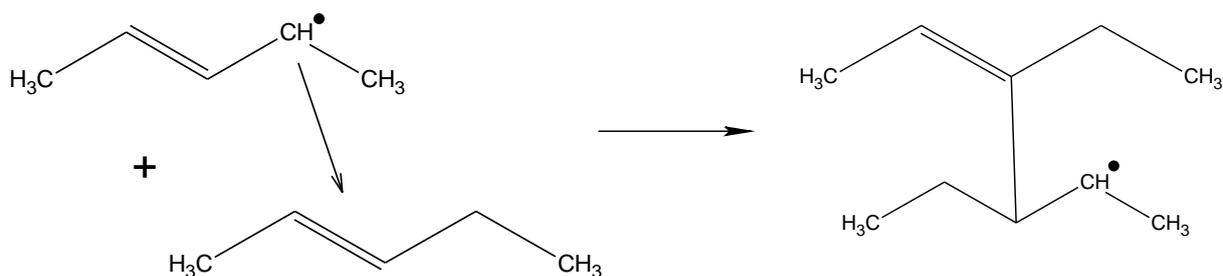


Figure 7: Variation in COOH/C=O ratio after plasma exposures and after ageing.

Let's consider first BR specimens free of antioxidant molecules. Upon plasma exposure, radicals were formed on the polymeric chains. The potential that two neighbor radicals react each other was very high favoring crosslinking processes (see Scheme 6). Cyclisation and intramolecular reaction could be also involved in the overall crosslinking mechanism.³³

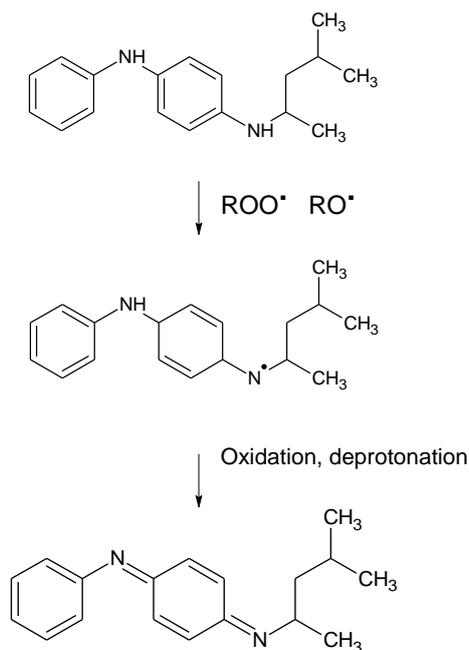


Scheme 6 : Crosslinking processes between polymer chains.

These radicals can also potentially react with plasma reactive oxygen species leading to the formation of CO• and COO• species. The latter could be involved in crosslinking processes (see Scheme 6) or could create COOH or C=O functions as (see Scheme 5).

When the BR specimens contained antioxidant molecules, the peroxy radicals formed on the polymeric chains reacted mainly with antioxidant molecules as depicted in Scheme 7. Then, intermediate radicals could be oxidized or deprotonated easily to form benzoquinonediimines.³² Finally, these reactions prevented crosslinking between polymer chains and led mainly to the

formation of $-C=O$ functionalities on polymeric chains as indicated by XPS analysis. The mechanisms involved in $-C=O$ formation are not clear and needs further investigations.



Scheme 7 : Reaction of 6PPD with peroxy radicals leading to the formation of benzoquinonediimines.³²

To resume, Figure 8 shows a schematic representation of the surface processes occurring on the BR specimens upon plasma exposure according to the presence or not of antioxidant molecules.

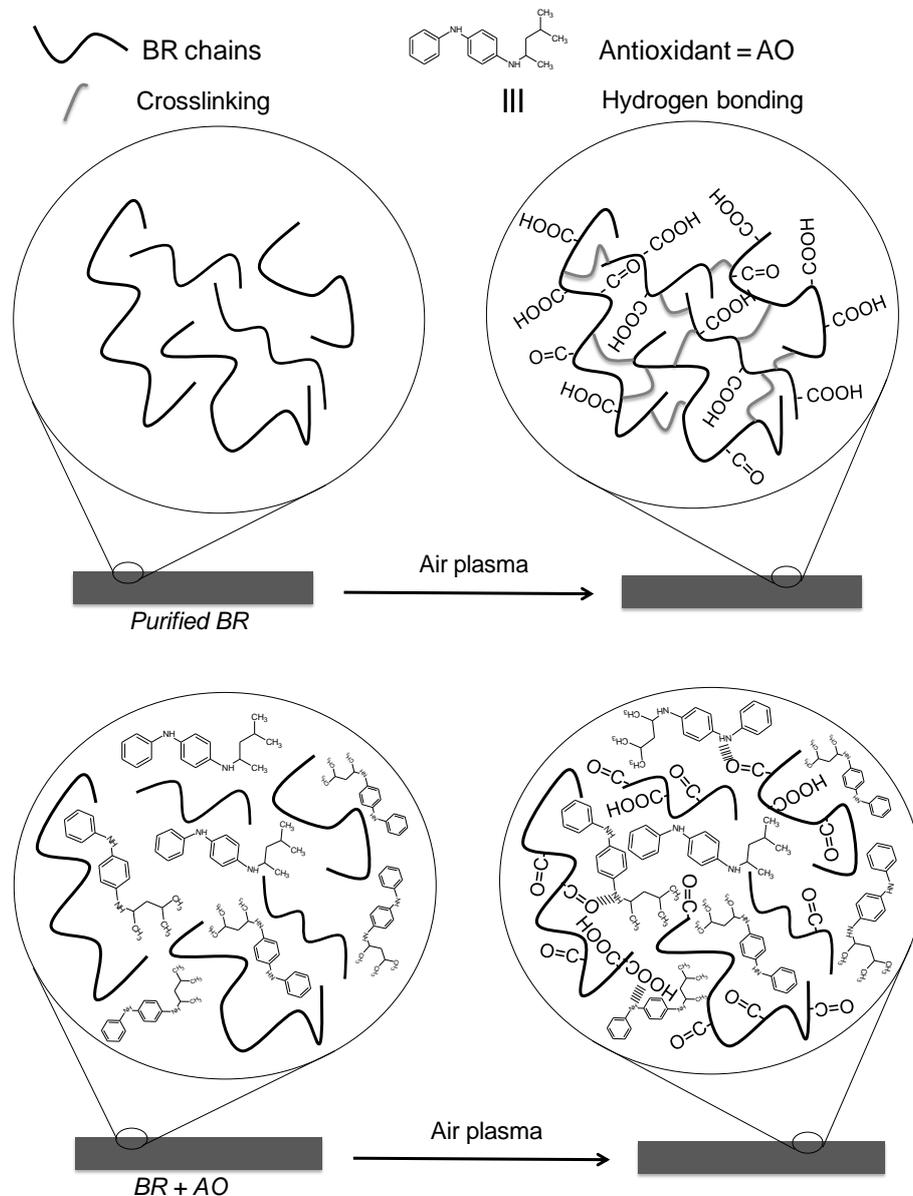


Figure 8 : Schematic representation of the surface modification occurring at the BR specimen surfaces upon plasma exposure a) without antioxidant molecules and b) with antioxidant molecules.

When BR substrates were free of antioxidant molecules, plasma exposure led to crosslinking and oxidation processes with a high content of -COOH functionalities in the near surface region. The balance between crosslinking and oxidation was strongly related to the plasma exposure conditions. Incorporation of antioxidant molecules readily underwent a drop in crosslinking during plasma exposure irrespective to the plasma condition used. Oxidation led mainly to -C=O functionalities on the polymeric chains and the surface was saturated with antioxidant molecules which could be free or hydrogen-bonded with -COOH or -C=O functions.

3.2.3. Ageing

Ageing of the plasma treated surface was followed here by the O/C ratio. No significant differences were detected in the O/C ratio during ageing. However, the COOH/C=O ratio change according to the BR specimens considered. When the substrate is free of additives (case of *Purified BR*), this ratio slightly increased. In this case, chain mobility was poor because of the high degree of crosslinking. So, the life time of the radicals was long enough to allow reaction with surrounding oxygenated atmosphere to form COOH functions. When the BR specimens contained antioxidant additives, the COOH/C=O ratio decreased. Here, we can hypothesis that the COO• radicals were consumed via the reaction in Figure 8 because of higher mobility of the polymer chains.

3.3.1. Impact on adhesion measurements

3.3.1.1. Before plasma exposure

The force and the displacement during contact formation and separation have been recorded and the values of the maximal force (F_{\max}) and the work of adhesion (W_{adhesion}) have been extracted from these curves (see Figure S2 in supplementary information).

The values of F_{\max} found with untreated BR specimens are plotted in Figure 9 as a function of the contact time. The values of F_{\max} increased with the contact time and were strongly related to the type of BR specimens considered during experiments. In all cases the interactions between rubber and glass substrates were purely dispersive as indicated by of the purely dispersive state of the rubber surfaces (see Table 2). The values of F_{\max} varied according to the value of the dispersive interactions W_{sl}^{d} . The higher value of F_{\max} was found for *BR + AO* specimens for which $W_{\text{sl}}^{\text{d}} = 85 \text{ mJ/m}^2$ and the lower value for *BR* specimens ($W_{\text{sl}}^{\text{d}} = 71 \text{ mJ/m}^2$).

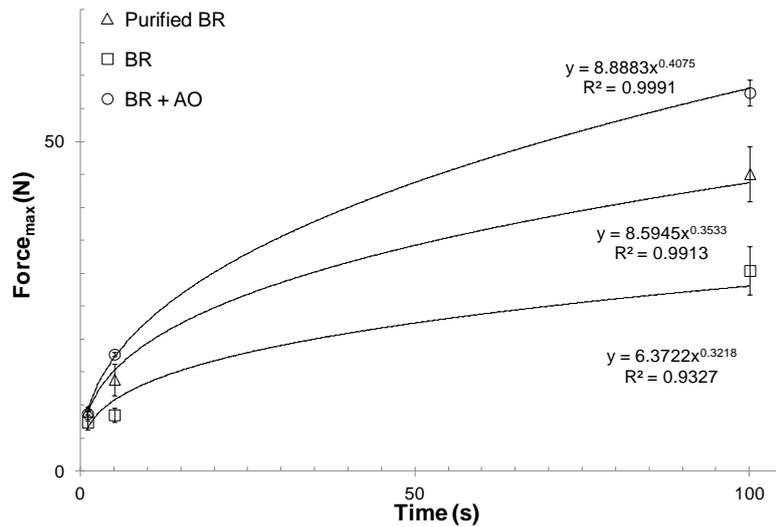


Figure 9 : Variation of the maximal force recorded during tack measurements as a function of the contact time for the untreated samples.

Values of the work of adhesion of untreated BR specimens onto glass substrates are plotted in Figure 10 as a function of the contact time.

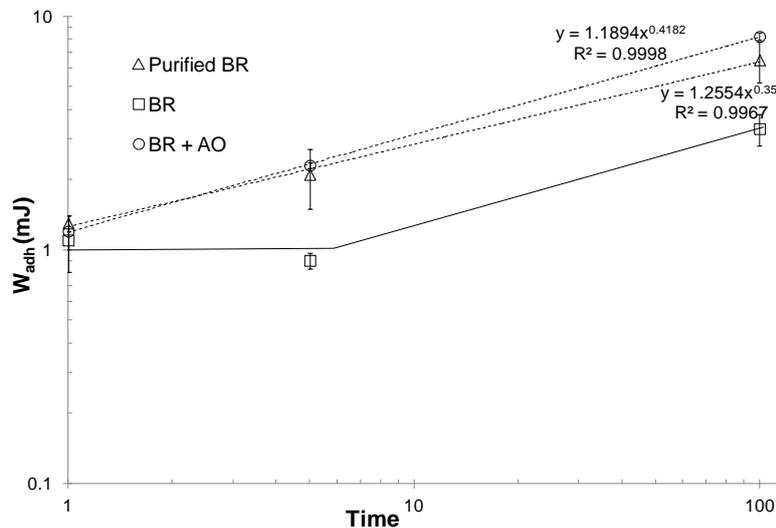


Figure 10 : Variation of work of adhesion recorded during tack measurements as a function of the contact time for the untreated samples.

The work of adhesion of untreated *Purified BR* and *BR + AO* specimens increases linearly with the contact time when the data were plotted in a logarithmic scale. The $W_{adhesion}$ were very closed and in both cases, $W_{adhesion}$ can be related to the contact time through a power law $W_{adhesion} = \beta t^\alpha$ where β is a pre-factor and the exponent values comprise between 0.30 and 0.40. Similar results have been observed in the literature on different systems.^{34,35,36} However, the results were different in the case of *BR* specimens showing lower $W_{adhesion}$ values. During

short contact time (< 5 s), the work of adhesion values remained roughly constant. For longer contact time (> 5 s), the power law was verified with a shift in the exponent values (~ 0.45). Rheology properties could be at the origin of such behaviour. *Purified BR* and *BR + AO* could have lower bulk properties than *BR* because of different reasons. For purified BR it could be due to the purification whereas for *BR + AO* it could be attributed to the addition of the antioxidant molecules that requires a mechanical blending.

3.3.1.2. After plasma exposure

First, the influence of composition of BR specimens was studied. For this, the plasma conditions have been selected to 5 W and 5 min in order to be able to compare the adhesion performances with the thermodynamic values of the work of adhesion $W_{solid/water}$ already estimated in Table 2. As underlined in previous section, plasma exposure readily underwent an increase in the non-dispersive component of the solid/water interactions and a slight increase in the dispersive component (see Table 2). The values of F_{max} of the plasma treated BR specimens onto glass substrates are plotted in Figure 11 as a function of the contact time. In the case of *BR* and *Purified BR* specimens the changes observed in the thermodynamic work of adhesion did not impact the values of the F_{max} . However, an increase in the F_{max} values has been observed for *BR + AO* specimens. Very interestingly, a cohesive rupture has been found for all the plasma conditions tested indicating strengthening at the rubber/glass substrate interface.

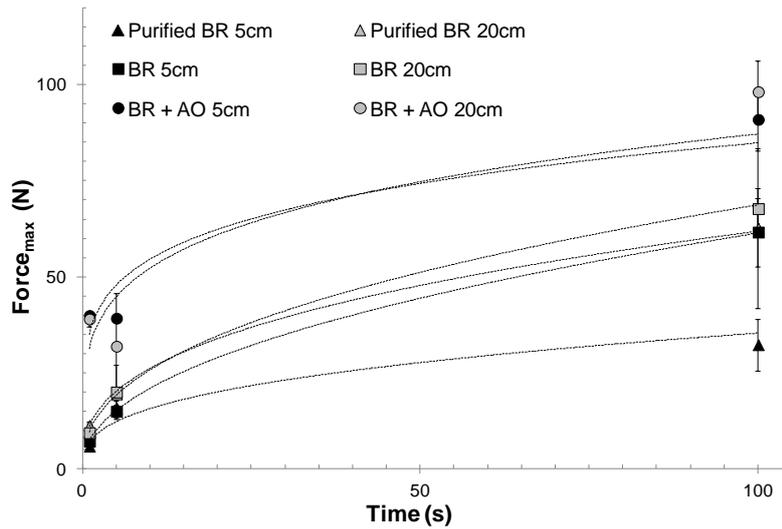


Figure 11 : Variation of the maximal force recorded during tack measurements as a function of the contact time after plasma exposure.

Figure 12 shows the values of the work of adhesion ($W_{adhesion}$) of the plasma treated BR specimens onto glass substrates as a function of the contact time. A power law can be used to describe the change in $W_{adhesion}$ according to the contact time in the case of *BR* and *Purified BR* with a slight increase in the exponent value. Once again, a singular behavior was observed with *BR + AO* specimens. In this case $W_{adhesion}$ values were higher but the power law was not verified.

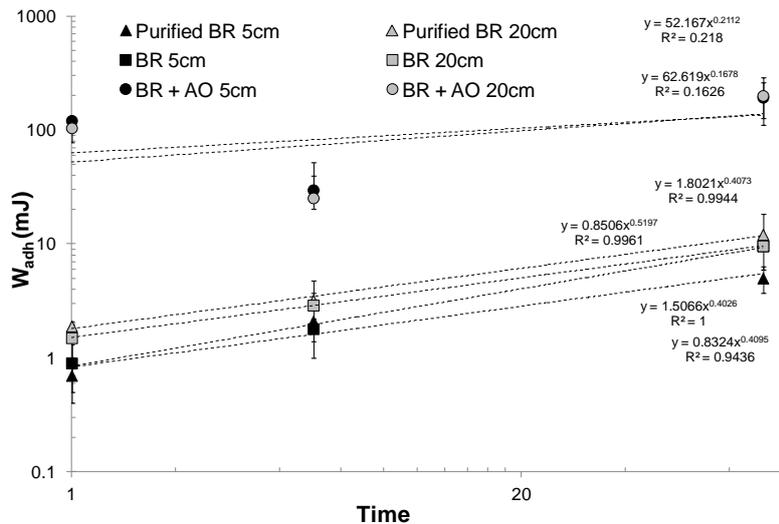


Figure 12 : Variation of work of adhesion recorded during tack measurements as a function of the contact time after plasma exposure.

This behavior was certainly related with intimate contact of polymer chains with glass substrate during the formation of the interface during measurements. But because of the

complexity of this interface (gradient of oxidation, very low gradient of crosslinking, diffusion of 6PPD molecules...), it's difficult to give at this stage an explanation.

Then, influence of the amount of antioxidant molecules in the BR formulation has been investigated. The amount of antioxidant molecules varied from 0.25 phr to 3 phr. Here, plasma exposures have been performed in such conditions to readily undergo drastic changes at the rubber surfaces (i.e. 60 W – 5 cm – 5 min). The results are shown in Figure S12 in supporting information. After plasma exposure, the value of F_{\max} and W_{adhesion} increased with the contact time but also with 6PPD content. Our results clearly show that even in such hard plasma conditions, antioxidant molecules allowed to enhance adhesion performances. The maximum values of F_{\max} and W_{adhesion} were found for 3phr. Further increase in 6PPD content did not lead to further increase in adhesion performance.

In the case of BR substrates free of 6PPD molecules, the values of the F_{\max} and W_{adhesion} were of the same order of magnitude before and after plasma exposure while the non-dispersive component of the thermodynamic work of adhesion ($W_{\text{solid/water}}$) strongly increases after plasma exposure. This result attests that the chemical surface modifications cannot explain alone the behavior observed during adhesion measurements. Changes in the mechanical properties near the surface need to be taken into account. However, the chemical and the mechanical modifications cannot be separated during plasma exposure. It will be interesting to investigate the role of these modifications on autohesion performances of BR specimens.

4. Conclusion

Rubber formulations are complexes and the mechanism of how vacuum plasma induces surface modifications is not fully understood. This work contributed to a better understanding of plasma-rubber surface interactions by bringing new data on the role of antioxidant molecules (i.e. N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine in our case). Without antioxidant in the rubber formulation, plasma exposure induces oxidation and crosslinking in the surface region of the substrate. While this readily undergoes an increase in the thermodynamic work of adhesion values (mainly an increase in the non-dispersive component), a drop in the adhesion performance is obtained mainly due to a degradation of the mechanical properties (increase in the young modulus). By adding N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine) molecules in the formulation, these molecules can react with peroxy radicals formed on polymeric chains and thus, prevent crosslinking in the surface region. These molecules can also oxidized under plasma exposure but the new N-O bonds are

easily cleaved to form nitrogen derivative compounds and oxidation processes mainly on the polymeric chains. In this case, adhesion performances are considerably improved with optimum values obtained with an antioxidant molecule content of 3 phr. For an application point of view, it is more interesting to regard autohesion performance. This point will be proposed in forthcoming works.

2 Influence des interactions plasma/élastomère sur les propriétés d'autohésion de l'élastomère aux temps courts

Dans la première partie de ce chapitre, le tack verre / BR a été étudié. Ici, nous considérerons les propriétés d'autohésion des élastomères aux temps courts. Lorsque deux couches d'élastomère sont mises en contact intime, le développement de la résistance de l'interface nécessite le déplacement des espèces adsorbées ou piégées afin de conduire à l'interdiffusion des chaînes polymère et éventuellement atteindre la cohésion de l'élastomère lorsque les enchevêtrements de chaînes sont devenus identiques dans la masse et à l'interface. La réticulation réduit la liberté des chaînes macromoléculaires et par suite, limite les phénomènes d'interpénétration de chaînes libres contenues dans un réseau ou aux bouts de chaînes libres / pendantes.

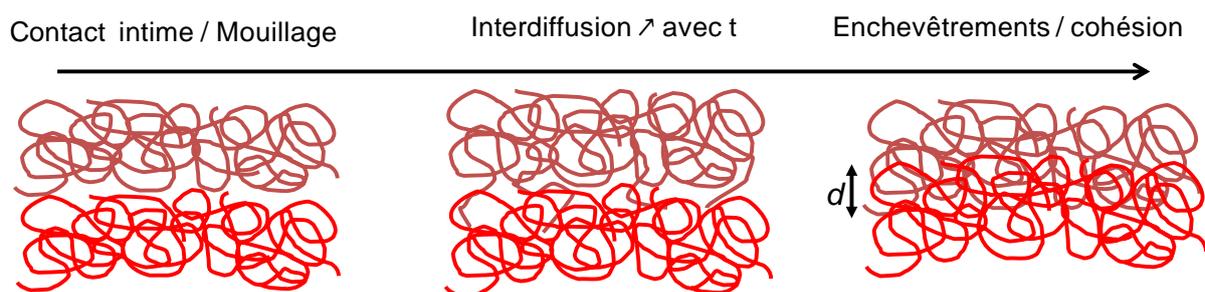


Figure 13 : Etapes de formation de l'interface élastomère / élastomère

La formation de l'interface entre deux polymères dépend de paramètres tels que le temps, la température et la pression de contact mais également de la rugosité de surface et des conditions de séparation (vitesse et température). Le caractère viscoélastique des élastomères va affecter de façon primordiale la réponse à la sollicitation qui va grandement dépendre des conditions de test. Lorsque la vitesse de séparation est faible (ou la température élevée par rapport à la T_g), le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres est favorisé. Au contraire, quand la vitesse est élevée (ou la température basse), la rupture des chaînes se

produit préférentiellement plutôt que leur extraction. Il est évident que la longueur d'interpénétration par rapport à la longueur d'enchevêtrement est à considérer. Dans tous les cas, le comportement macroscopique observé dépend des propriétés respectives d'adhésion et de cohésion de l'élastomère ou de sa formulation. Ainsi, plus la cohésion est élevée, plus la résistance interfaciale doit être importante pour transférer la contrainte. La masse molaire, les branchements des chaînes polymères et la polydispersité de celles-ci sont autant de paramètres importants à considérer. La cristallisation sous contrainte de certains polymères est également susceptible de contribuer à la résistance de l'interface. Au contraire, la présence de chaînes de faible masse pourra réduire significativement la résistance de l'interface en raison de la cohésion plus faible induite par cette zone. Enfin, il est également connu que toute réticulation limite considérablement les phénomènes d'interdiffusion de chaînes et, par suite, diminue la résistance au tack.

De nombreuses études ont montré que l'énergie de séparation pouvait être reliée à la durée de contact, à l'épaisseur de la zone d'interdiffusion et au profil de concentration des chaînes dans la zone interfaciale. Mais ces études portent plutôt sur des polymères présentant des températures de transition vitreuse supérieures à la température ambiante (thermoplastiques) testés dans leur domaine de comportement vitreux.^{37,38}

2.1.1 Mesure et analyse

Le principe de la mesure des propriétés d'adhésion et le détail de la méthode utilisée dans ce travail ont déjà été donnés dans le chapitre II (section 2.4.3). L'appareillage (Figure 14) a été installé sur un dynamomètre INSTRON 4505. Les mesures sont effectuées en atmosphère contrôlée (T : 21 °C et RH : 51 %). Les deux substrats sont mis en contact à une vitesse de 10 mm/min jusqu'à ce qu'une force de 20 N soit atteinte.

Les films moulés et découpés à un diamètre de 45 mm (Figure 14) tels que décrits dans la première partie de ce chapitre sont mis en œuvre. Trois éprouvettes sont testées pour chaque échantillon et chaque condition de traitement.

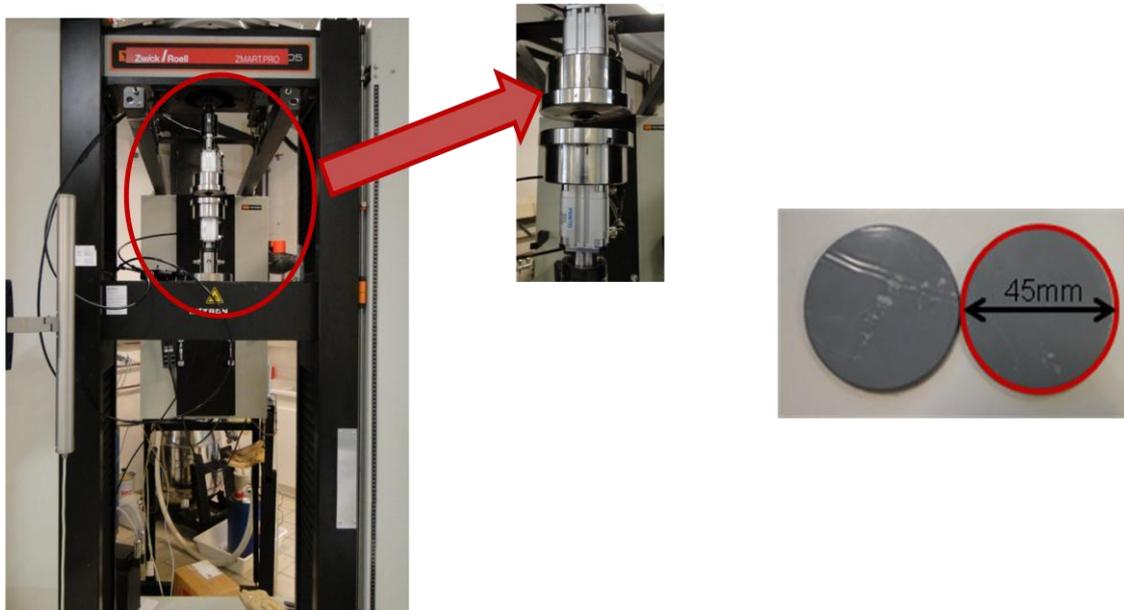


Figure 14 : Photographies du dispositif de tack et des éprouvettes utilisées.

La Figure 15 montre la procédure mise en œuvre pendant le test de tack. Le contact se fait cette fois-ci entre deux films d'élastomère et non entre le verre et un film d'élastomère. Une première phase d'approche permet d'atteindre une force de 20 N à une vitesse de 10 mm/min. La durée du contact est le paramètre variable : elle sera de 1 s, 5 s et 100 s. La force est ensuite pilotée pour rester constante suivant le temps de contact choisi. La dernière étape est la phase d'arrachage avec une vitesse de 60 mm/min. La vitesse dans la phase de pilotage de la force dépend du comportement au fluage des échantillons étudiés.

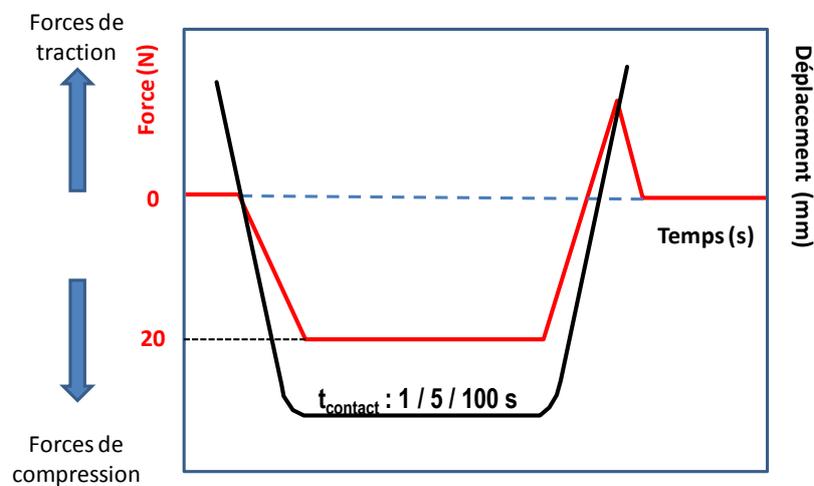


Figure 15 : Représentation schématique de la procédure pour le test de tack.

Un exemple de courbe force – déplacement de la traverse lors du cycle complet de test est présenté par la Figure 16 pour un contact BR / verre et un contact BR / BR : phase d'approche, de contact et de rétraction pour une durée de contact de 1 s. La figure met clairement en évidence la différence de comportement des deux interfaces. La force maximale et la déformation de l'élastomère avant la séparation des deux parties assemblées sont beaucoup plus élevées pour le contact élastomère / élastomère et traduisent bien une résistance de l'interface plus importante pour le contact élastomère / élastomère conduisant à un fluage de l'élastomère et à des phénomènes d'écoulement. La contrainte est limitée à une zone beaucoup plus restreinte dans le cas du contact verre / élastomère.

Dans le cas d'un contact élastomère / élastomère et pour une composition donnée, la Figure 17 montre clairement que l'aire de contact peut être considérée, en première approximation, comme constante. Dans la comparaison du comportement de deux élastomères de compositions différentes, nos mesures ne nous permettent pas d'identifier précisément des différences dans les valeurs des aires de contact. C'est pour cette raison que nous considérerons uniquement l'évolution des aires sous les courbes forces-déplacement.

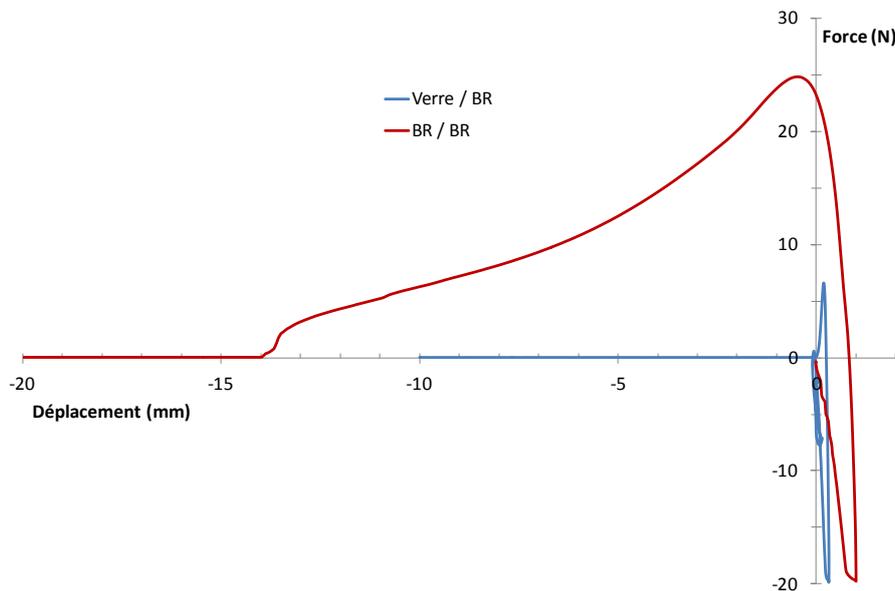


Figure 16 : Comparaison des courbes force – déplacement de la traverse correspondant à un contact verre / BR et BR / BR.

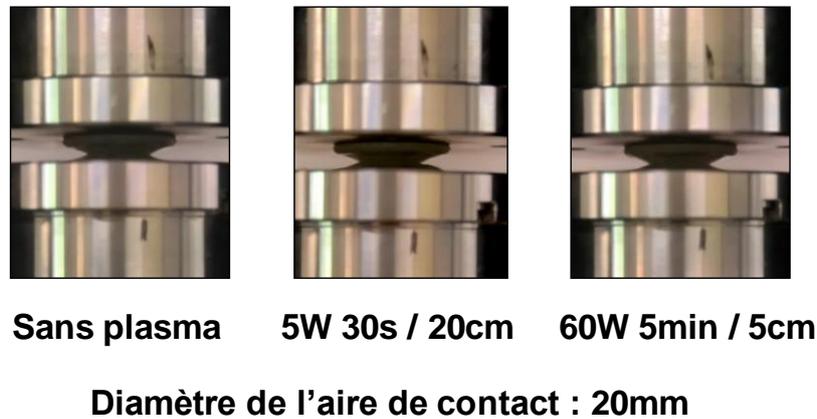


Figure 17 : Photographies des différentes aires de contact en fonction du traitement plasma pour une composition d'élastomère donnée.

2.1.2 Autohésion des 3 BRs non traités

Avant de considérer les comportements des BRs traités, examinons le comportement au tack autohésif des trois BRs considérés dans la première partie de ce chapitre.

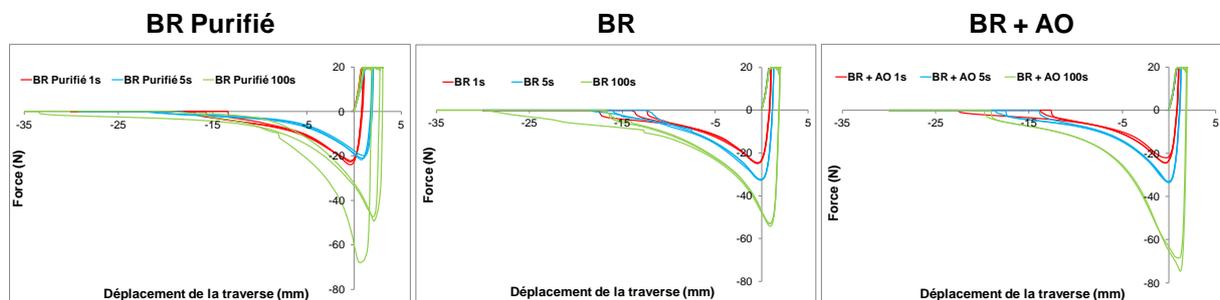


Figure 18 : Courbes force – déplacement de la traverse (compression = force positive et extension = force négative) pour les 3 BRs aux 3 temps de contact (1, 5 et 100 s) avant exposition plasma.

La Figure 18 permet de comparer l'ensemble des courbes pour les trois durées de contact, toutes tracées aux mêmes échelles. Pour chaque durée, plusieurs éprouvettes ont été testées et permettent de constater que la reproductibilité des essais est bonne. L'application de la force conduit à un fluage qui devient significatif pour la durée de contact la plus longue (100 s). Lorsque la durée de contact augmente, la force et le travail d'adhésion augmentent globalement. Contrairement à ce qui était observé pour le verre (Figure S 2), la rupture ne se produit pas de manière brutale (chute brutale de la force) mais conduit à une diminution progressive de la force et d'une forte déformation de l'élastomère. Cette déformation ne semble pas être fortement affectée ni par la composition chimique précise du BR, ni par la durée de contact contrairement à F_{max} . Davis *et al*³⁹ ont attribué ces comportements à l'évolution des défauts interfaciaux que constitue l'air emprisonné : lorsque le temps de

contact augmente, l'air emprisonné à l'interface peut être évacué dans la masse de l'élastomère favorisant ainsi la mise en contact intime des matériaux. Pour une durée de contact qui continue d'augmenter, les mécanismes d'interdiffusion de chaînes peuvent se produire résultant en une interface capable de supporter des contraintes encore plus élevées. Il est clair que ce dernier mécanisme ne peut se produire à l'interface BR / verre. Il faut noter également que pour ces échantillons, si F_{\max} dépend significativement de t (sauf pour *BR Purifié* à $t = 1$ et 5 s), ce n'est pas le cas pour la déformation maximale, en raison du module très faible des BRs qui permet d'atteindre un contact intime rapidement et, par suite, à conduire à l'interdiffusion de chaîne évoquée précédemment.

Ces grandeurs peuvent être portées en fonction du temps de contact (Figure 19). Cette figure met clairement en évidence l'influence de la composition chimique sur l'augmentation de la résistance interfaciale avec le temps de contact. Notons que l'épaisseur des films élastomères est constante et égale à 2 mm. Pour un contact BR / verre, seule une couche d'élastomère peut se déformer. Ainsi, F_{\max} pour le contact BR / BR est environ égal à 2 - 3 fois la valeur pour le contact BR / verre.

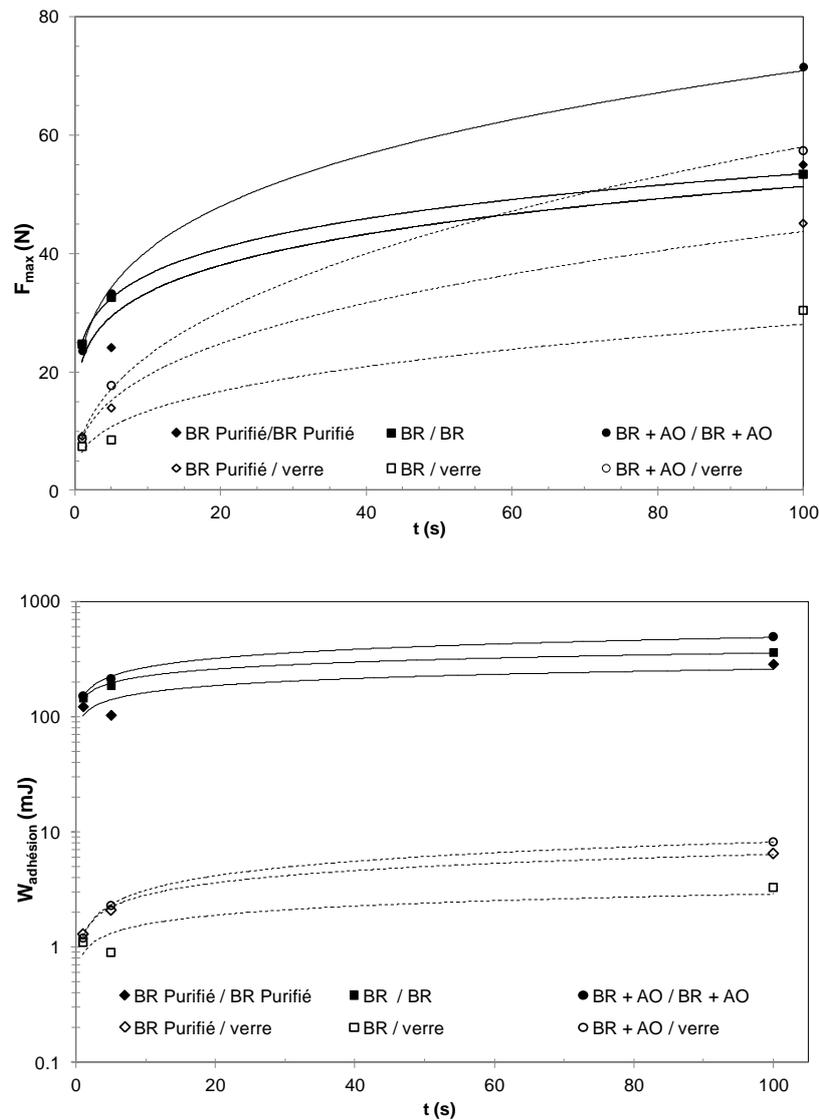


Figure 19 : Comparaison des résultats de tack (F_{max} et $W_{adhésion}$) pour les contacts BRs / verre et BR / BR non traités.

Il existe un rapport de l'ordre de 100 entre les valeurs de $W_{adhésion}$ pour un contact BR / BR par rapport à un contact BR / verre. Encore une fois, $W_{adhésion}$ peut être décrit par une loi puissance de type $W_{adhésion} \cong t^\beta$ comme dans le cas des contacts BR / verre. β de l'ordre de 0,35 comme indiqué précédemment dans la littérature pour le contact avec le verre, devient beaucoup plus faible pour le contact BR/BR et est de l'ordre de 0,20 - 0,26. Les coefficients de détermination R^2 sont, pour la plupart, très proches de 1 mettant en évidence une relation qui décrit bien le comportement des élastomères étudiés.

$W_{adhésion}$	BR/verre	R^2	BR/BR	R^2
BR Purifié	1,3 t ^{0,353}	0,9967	100,9 t ^{0,2041}	0,7629
BR	0,9 t ^{0,2633}	0,774	141,6 t ^{0,201}	0,9927
BR 6PPD	1,2 t ^{0,4182}	0,9998	146,9 t ^{0,2603}	0,9957

Tableau 6 : Relation entre $W_{adhésion}$ et la durée de contact pour les trois BRs et les contacts BR / verre et BR / BR

Le dispositif utilisé ne permettait pas de suivre les aires de contact. Le choix a donc été fait de considérer exclusivement les forces maximales déterminées sur les courbes de tack et le travail d'adhésion en déterminant l'aire sous la courbe force-déplacement. Sur la base des traces laissées à la surface de l'élastomère, en particulier pour les durées de contact les plus longues (100s), nous pouvons déterminer des ordres de grandeur du diamètre de contact. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 7, elles dépendent de l'élastomère considéré.

	Diamètre de contact (mm)	
	Adhésion BR / verre	Autohésion
BR Purifié	18	20
BR	13	15
BR 6PPD	11	12

Tableau 7 : Valeurs des diamètres de contact.

Il est alors possible de calculer la contrainte maximale, σ_{max} et l'énergie de séparation $W_{séparation}$ à l'aide des équations suivantes :

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{a_{max}}$$

Où F_{max} est la force maximale atteinte durant la séparation et a_{max} l'aire maximale de contact.

$$W_{séparation} = \frac{W_{adhésion}}{a_{max}}$$

Où $W_{adhésion}$ correspond à l'aire sous la courbe et a_{max} à l'aire maximale de contact.

Etant donnée l'épaisseur des élastomères considérés (2 mm), la déformation n'a pas été calculée car elle n'est pas uniforme. La comparaison des énergies de séparation avec les valeurs de la littérature s'avère donc délicate. Toutefois, nous pouvons considérer les ordres de grandeur des rapports entre l'énergie de séparation élastomère/verre et l'énergie d'autohésion élastomère/élastomère pour nos systèmes des systèmes étudiés dans le cadre de

cette thèse et d'un système SBR/verre et SBR/SBR étudié par Davis et al³⁹. Un ordre de grandeur existe entre les durées de contact considérées dans les deux études : 10s maximum pour Davis et al et 100s pour ce travail.

	σ_{\max} (MPa)		σ_{\max} Auto / σ_{\max} Adh	$W_{\text{séparation}}$ (J/m ²)		$W_{\text{séparation}}$ Auto / $W_{\text{séparation}}$ Adh
	Adh	Auto		Adh	Auto	
BR Pur	0,18	0,18	1,0	26	915	36
BP Brut	0,23	0,30	1,3	25	2056	83
BR 6PPD	0,60	0,63	1,0	86	4380	51
SBR	2,40	4,20	1,8	20	100	5

Tableau 8 : Valeurs de la contrainte maximale (σ_{\max}) et de l'énergie de séparation ($W_{\text{séparation}}$) pour les deux configurations : adhésion (Adh) et autohésion (Auto).

Rappelons toutefois que l'étude de Davis et al considère des couches de SBR déposées en phase solvant et non moulées comme dans notre cas. Par ailleurs, les épaisseurs ne sont pas comparables environ 60 μm pour les dépôts plan pour la détermination de l'adhésion SBR/verre et de l'ordre du 1/10^{ème} de μm pour les dépôts hémisphériques pour les mesures d'autohésion.

Le Tableau 8 met en évidence que le rapport des contraintes maximales des systèmes BR est légèrement inférieur à celui de Davis et al. Ce sont les interactions interfaciales de van der Waals relativement faibles qui sont en jeu. Par contre, les rapports des énergies de séparation montrent clairement une augmentation très importante de l'énergie de séparation liée à l'épaisseur des couches d'élastomères qui conduit clairement à une amplification de la différence de comportement entre le comportement adhésif et le comportement en autohésion. Cette amplification de l'énergie dissipée est due aux mécanismes d'interdiffusion des chaînes à l'interface élastomère/élastomère favorisée par les durées de contact plus longues.

2.1.3 Influence de l'exposition plasma sur l'autohésion

Tout comme dans le cas de l'adhésion instantanée BR / verre, l'influence de l'exposition plasma sur le comportement au tack autohésif a été déterminée. Les tests ont été effectués, pour les trois BRs et pour les conditions de traitements plasma suivantes :

- 60W / 30 s et 5 min / positions 5 cm et 20 cm
- 5W / 30 s et 5 min / positions 5 cm et 20 cm.

La Figure 20 présente l'ensemble des résultats obtenus pour *BR Purifié*, *BR* et *BR + AO* en fonction des différents temps de contact pour une exposition plasma de 5 W pendant 5 min et ce, dans les deux positions, 5 cm et 20 cm. Les courbes tracées en rouge représentent les résultats pour les élastomères qui n'ont pas été exposés. La forme de ces courbes est particulièrement intéressante. Afin de permettre une visualisation plus facile des modifications induites par l'exposition plasma, les courbes sont tracées aux mêmes échelles pour un temps de contact donné. La première observation porte sur l'influence nulle de la position dans le réacteur pour les conditions de traitement présentées sur cette figure (5 W, 30 s et 5 min). Par ailleurs, l'effet du traitement quasi nul pour le *BR + AO* (les courbes en rouge sont superposées aux courbes en vert et bleu) alors qu'il y a une différence drastique pour les *BR Purifié* et *BR*. En effet, une chute énorme du travail d'adhésion est mise en évidence dans tous les cas. Pour ce qui concerne la force maximale lors de la séparation, celle-ci augmente au fur et à mesure que le temps de contact augmente. Cette force est toutefois insuffisante pour conduire à la déformation massique de l'élastomère comme dans le cas des BRs non traités. Des interactions fortes non dispersives se développent à l'interface suite au greffage des fonctions polaires en surface (voir section 1.3.2).

Afin d'expliquer ces résultats, il y a lieu de considérer le deuxième mécanisme qui contribue à la résistance interfaciale dans un assemblage élastomère / élastomère : les mécanismes d'interdiffusion de chaînes. Si cette interdiffusion ne peut se produire, l'hypothèse à retenir est la formation d'une couche superficielle réticulée suite à la recombinaison des macroradicaux formés lors de l'exposition plasma. Il faut noter qu'à faible puissance, la rupture reste apparemment interfaciale pour *BR Purifié* alors qu'elle devient cohésive pour *BR* traduisant vraisemblablement un degré de réticulation plus faible. La quantification de cet état de réticulation reste toutefois difficile même si les résultats préliminaires présentés dans la première partie de ce chapitre obtenus par AFM confirment l'hypothèse émise.

La situation est totalement différente pour le *BR + AO*. Nous remarquons qu'il n'existe pas de différence sur les comportements au tack avant et après exposition plasma. Ce comportement rend alors compte de l'influence de l'antioxydant, qui joue son rôle de capteur de radicaux et limite ou empêche la recombinaison des macroradicaux formés pour créer une couche superficielle réticulée. Dans ce cas-là, la rupture cohésive est observée et même pour les temps de contact longs, un arrachement de matière très important.

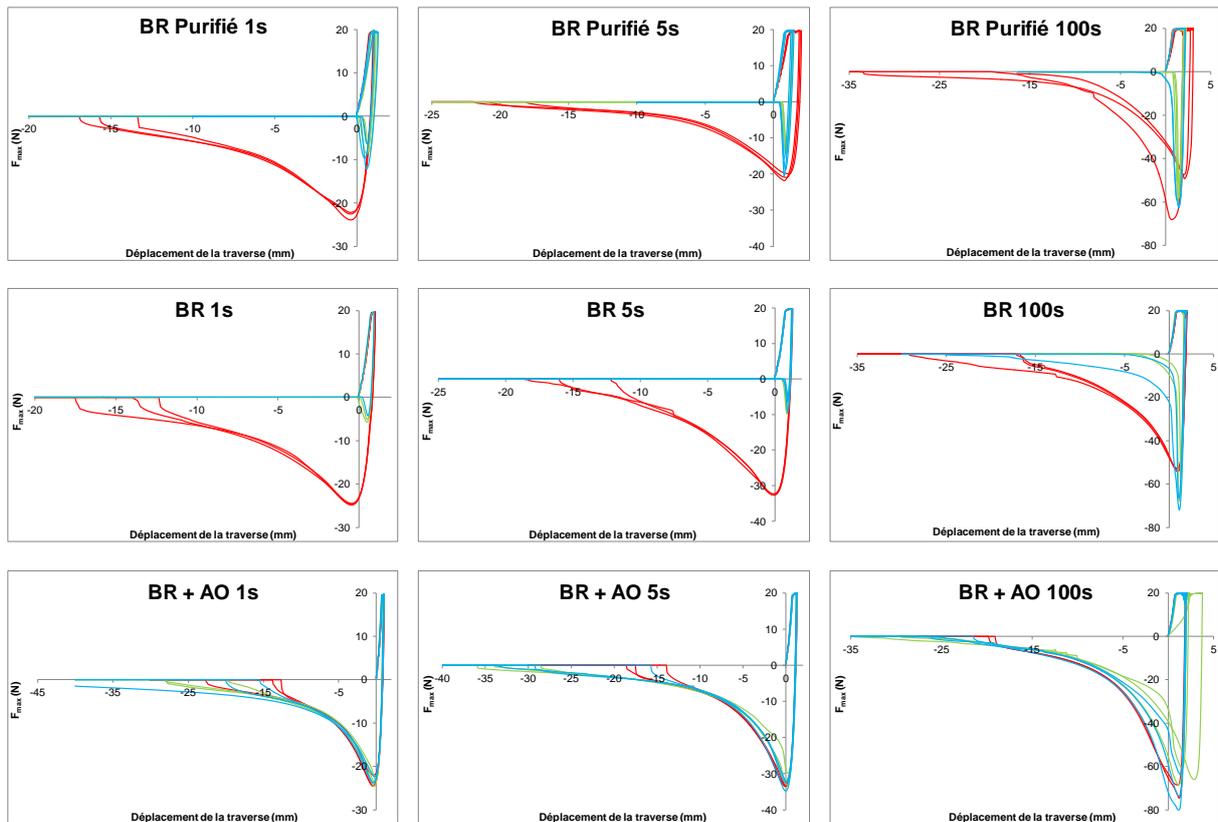
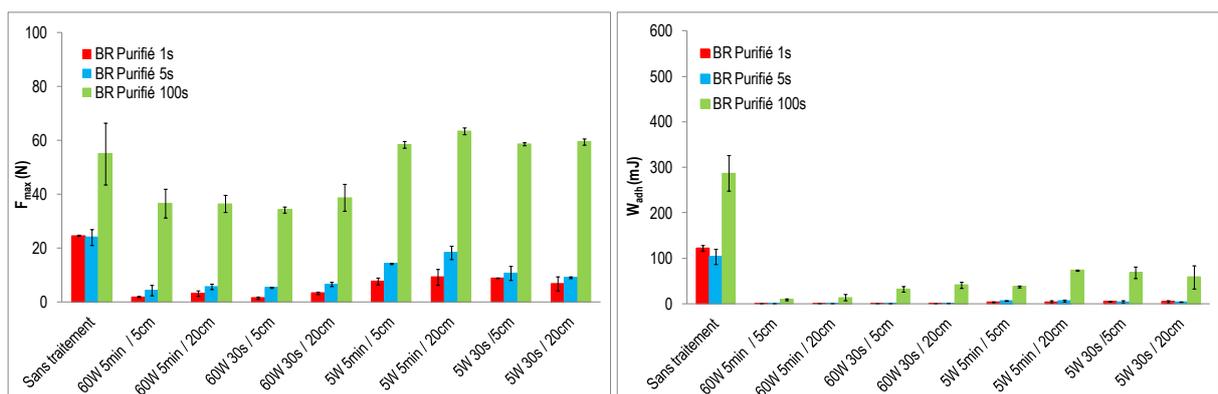


Figure 20 : Comparaison des résultats obtenus pour les différents temps de contact pour *BR Purifié*, *BR* et *BR + AO*. En rouge sans traitement plasma, en vert 5 W 5 min / 5 cm et en vert 5 W 5 min / 20 cm.

Les résultats pour l'ensemble des échantillons et les conditions d'exposition sont portés sur la Figure 21 sous la forme d'histogrammes pour les différents traitements. Cette représentation montre de façon évidente qu'une exposition plasma est globalement défavorable à l'adhésion instantanée dès lors qu'un antioxydant ne protège pas le polymère. La déformation et par suite, le travail d'adhésion, est plus impacté par le traitement en accord avec le développement d'interactions non polaires plus fortes liées au greffage des fonctions oxygénées en surface. Les traces d'antioxydant présentes dans le *BR* suffisent pour mettre en évidence le rôle, relativement mineur il est vrai, de celui-ci.



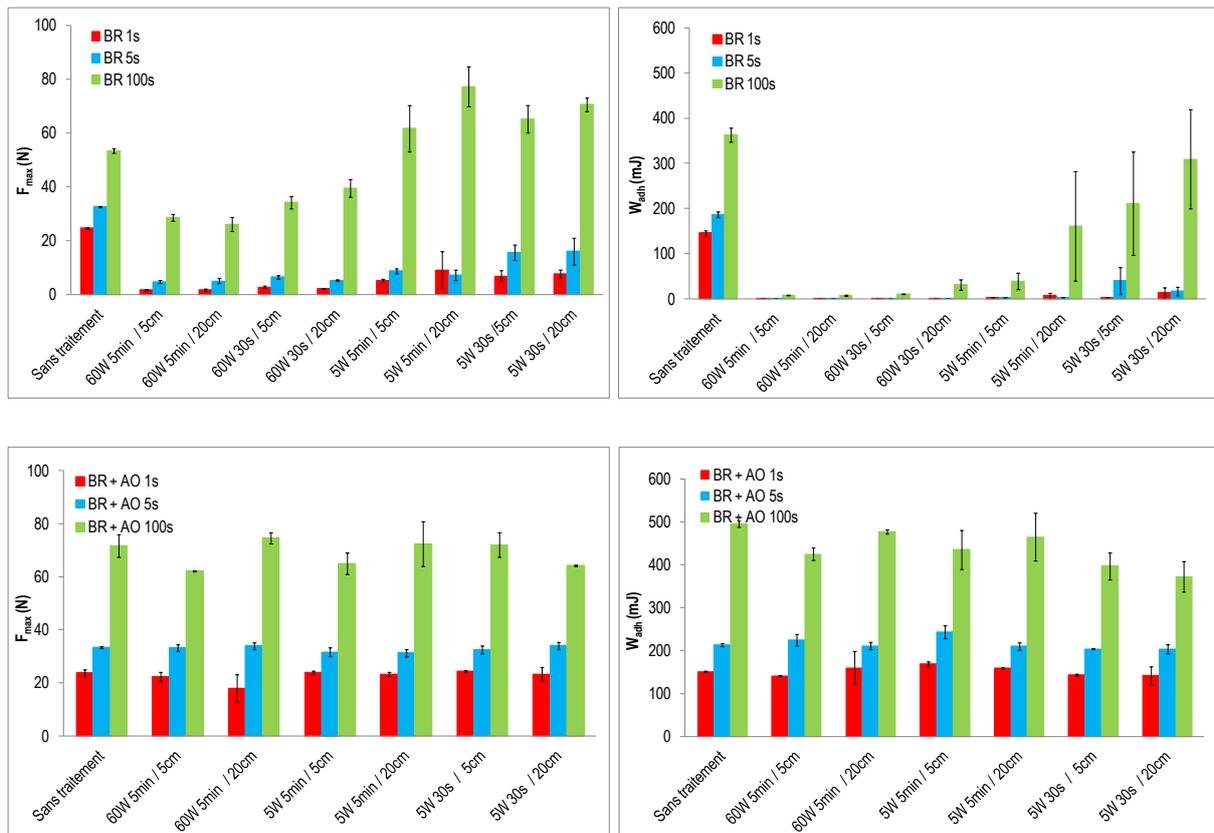


Figure 21 : Force maximale à la séparation et travail d'adhésion pour les 3 BRs exposés plasma dans les conditions indiquées en abscisse des histogrammes.

Pour *BR Purifié* et *BR*, la force maximale à la séparation reste plus importante pour une exposition plasma à une puissance plus faible de 5 W comparé à un traitement à 60 W et ce indépendamment de la durée d'exposition. Le travail d'adhésion quant à lui devient négligeable mettant là encore l'incapacité de l'interface à transférer la contrainte à la masse du film. L'ajout de 3 phr de 6PPD au BR est efficace pour fonctionnaliser la surface sans réticulation superficielle significative empêchant les phénomènes de diffusion de chaînes. Il n'y a pas de dégradation significative du comportement même dans les conditions les plus sévères d'exposition 60 W - 5 min / 20 cm. La rupture est de type apparemment interfaciale pour *BR Purifié* et *BR* alors qu'elle devient clairement cohésive pour *BR + AO*. Ce que l'on remarque tout de suite, ce sont les valeurs de F_{max} et de W_{adh} élevées pour tous les types de traitement plasma. Il y a donc un rôle essentiel de l'additif vis-à-vis du traitement plasma. En effet, comme indiqué précédemment, le rôle de base de la 6PPD (antioxydant) est de capter les macroradicaux issus des réactions avec les espèces plasmagènes et empêcher les recombinaisons.^{40,41,42} La 6PPD protège donc la chaîne carbonée et limite la réticulation

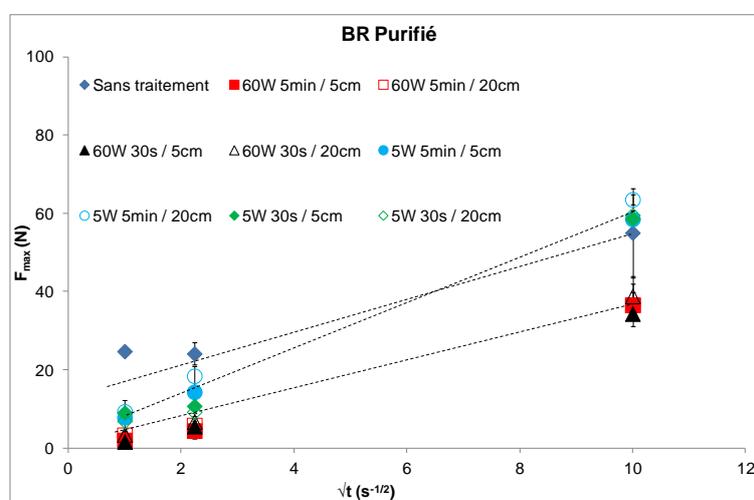
superficielle. Cette protection permet de favoriser l'interdiffusion des chaînes lors des tests d'adhésion.

2.1.3.1 Interdiffusion des chaînes

Il est très difficile de mesurer l'épaisseur d'interdiffusion de chaînes à une interface élastomère/élastomère. L'influence de ce phénomène est fréquemment abordée par le suivi de la résistance de l'interface en fonction du temps de contact.⁴³

Les phénomènes de diffusion peuvent être décrits dans plusieurs cas simples. Par exemple, la diffusion de petites molécules est parfaitement décrite par la théorie de la diffusion de Fick, la diffusion d'une chaîne de polymère dans l'état fondu est décrite par les théories de Rouse ou de la reptation.

Les Figure 22 et Figure 23 qui présentent les valeurs de F_{\max} et $W_{\text{adhésion}}$ en fonction de la racine carrée du temps de contact, rapportent ces résultats pour les trois échantillons en fonction de toutes les conditions plasma étudiées. On note une relation linéaire de F_{\max} indépendante des conditions de traitement ou non pour *BR + AO*. Au contraire, pour *BR Purifié* et *BR*, les élastomères non traités se distinguent des élastomères traités. Par ailleurs, la relation linéaire avec $(t)^{1/2}$ dépend de la puissance de traitement. La durée de traitement est un paramètre du second ordre.



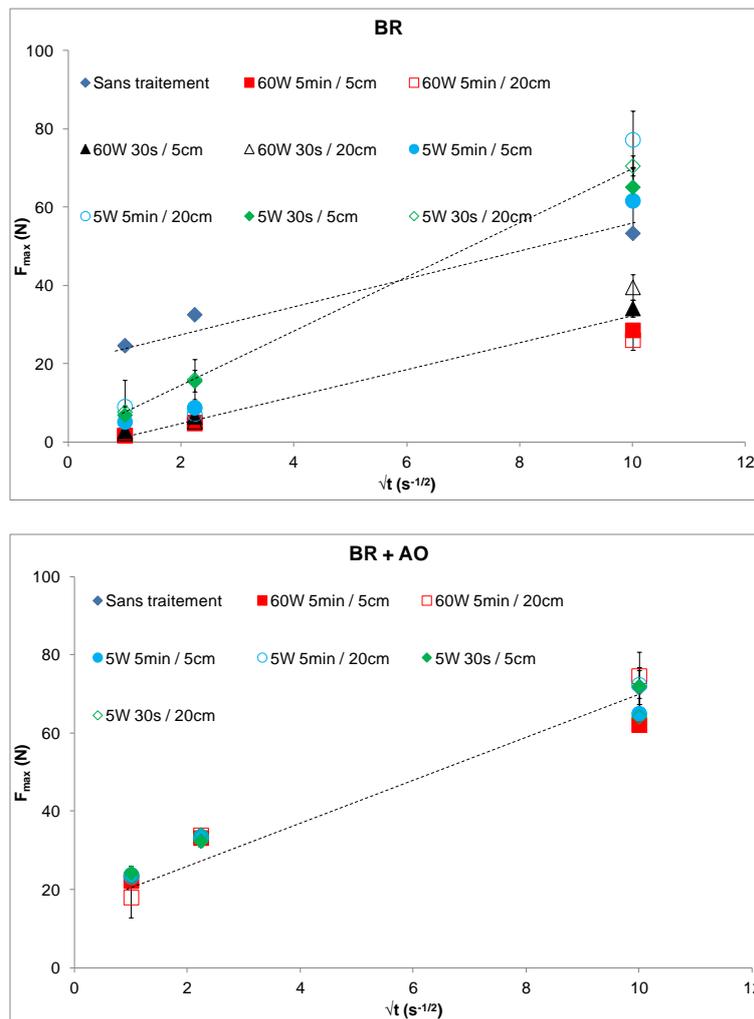


Figure 22 : Autohésion : F_{max} vs $(t)^{1/2}$.

Les observations qui peuvent être énoncées pour $W_{adhésion}$ sont légèrement différentes. $W_{adhésion}$ pour $BR + AO$ varie linéairement avec $(t)^{1/2}$ et reste indépendant du traitement ou de l'absence de traitement. Pour BR Purifié, l'énergie chute fortement quel que soit le traitement et ce quelle que soit la durée de contact correspondant à une réticulation superficielle dans tous les cas. Pour BR Brut, seul le traitement à la puissance la plus faible permet d'atteindre des valeurs significatives de $W_{adhésion}$. Ainsi, les traces d'antioxydant présentes dans le polymère tel que reçu suffisent à inhiber ou à minima à limiter la formation des macroradicaux et à éviter la réticulation de surface à condition que les conditions d'exposition ne soient pas trop drastiques.

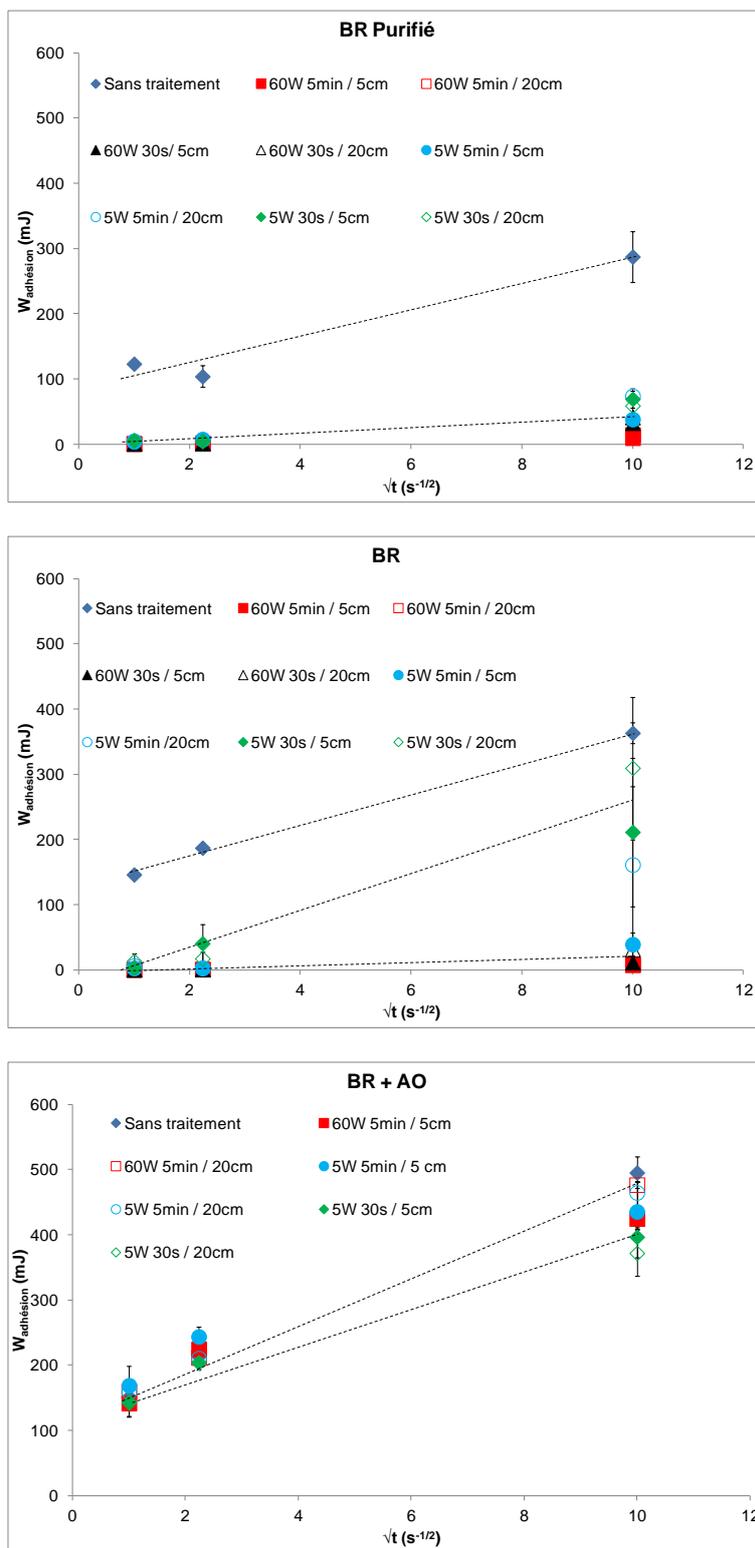


Figure 23 : Autohésion : $W_{adhésion}$ vs $(t)^{1/2}$.

Ces résultats mettent clairement en évidence le rôle de la formulation sur l'influence d'un traitement plasma et en particulier celui de l'antioxydant même présent en très faible quantité (*BR*). Nous avons donc cherché à déterminer l'influence de la concentration de 6PPD.

2.1.3.2 Influence de la concentration de 6PPD

Nous avons montré que l'ajout de 6PPD à l'élastomère conduit clairement à la suppression du mécanisme de réticulation superficielle et à un bon comportement en tack. L'évaluation de l'influence du taux de 6PPD a été entreprise. Plusieurs concentrations ont été étudiées : 0,25 phr, 0,5 phr, 1 phr, 1,5 phr et 3 phr. Les échantillons sont traités plasma à 60 W – 5 min / 5 cm, traitement qui est le plus énergétique et qui conduit à la quantité la plus élevée de scissions de chaînes et donc à l'épaisseur réticulée la plus importante.

La Figure 24 et la Figure 25 présentent les valeurs de F_{\max} et $W_{\text{adhésion}}$ obtenues en fonction des différentes concentrations de 6PPD. Les faibles concentrations (0,25 et 0,5 phr) conduisent à des valeurs faibles pour F_{\max} et $W_{\text{adhésion}}$, on se rapproche donc d'un comportement comparable à celui d'un *BR Purifié* ou d'un *BR*. Dans ces deux cas, la chaîne élastomère n'est pas suffisamment protégée et la recombinaison des macroradicaux formés conduit à une réticulation en surface. Lorsque la quantité de 6PPD augmente (1 phr, 1,5 phr, 3 phr), les valeurs de F_{\max} et $W_{\text{adhésion}}$ augmentent. La F_{\max} atteint une valeur maximale pour 1phr. L'ajout de quantités plus importantes d'antioxydant n'améliore pas davantage le comportement. Un effet plus progressif est observé pour la valeur de $W_{\text{adhésion}}$ qui augmente avec la concentration de 6PPD, en particulier pour la durée de contact la plus longue en accord avec le temps nécessaire à l'interdiffusion des chaînes comme le montre la Figure 25.

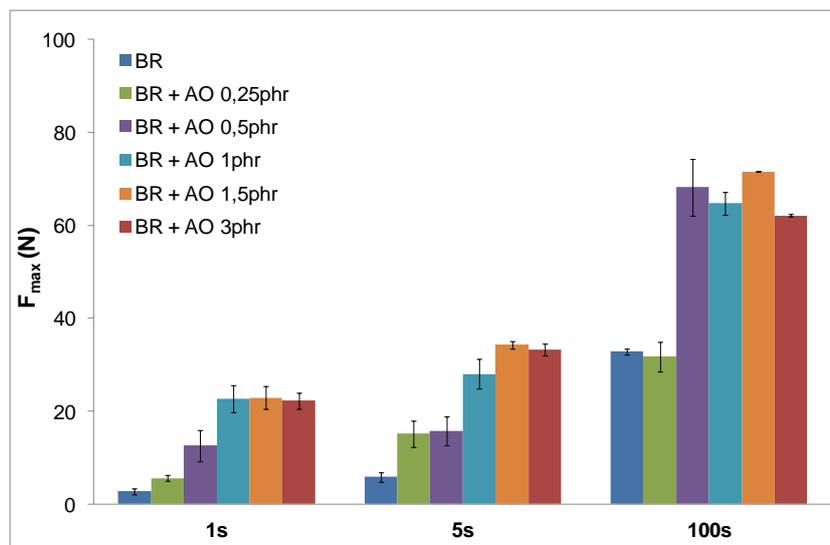


Figure 24 : Autohésion : F_{\max} en fonction de la concentration de 6PPD traité à 60W - 5 min – 5 cm.

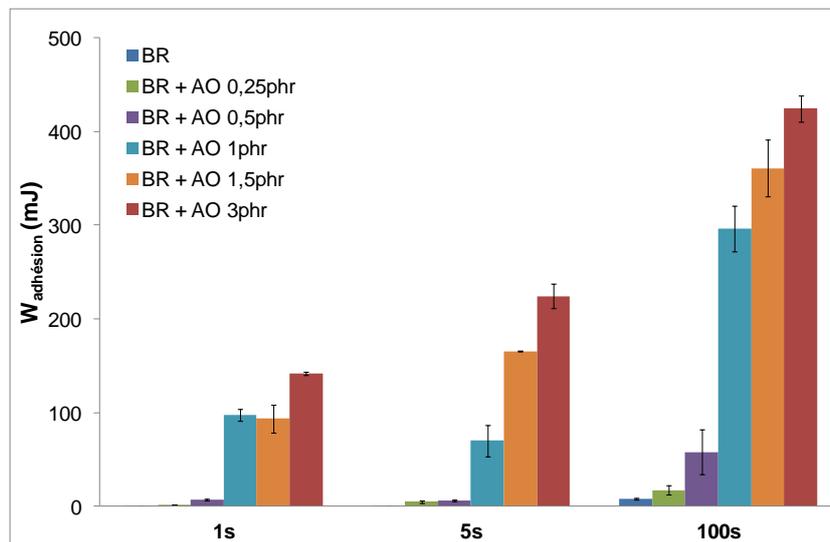


Figure 25 : Autohésion : $W_{adhésion}$ en fonction de la concentration de 6PPD traité à 60W - 5 min – 5 cm.

2.1.3.3 Migration de la 6PPD après 1 semaine de vieillissement

La 6PPD et les additifs, en général, sont connus pour migrer à la surface lorsqu'on laisse vieillir les échantillons.^{44,45} Nous avons voulu vérifier cet effet en laissant vieillir un échantillon de BR + AO avec 0,25 phr de 6PPD, pendant 1 semaine sous air et à température ambiante avant d'effectuer le traitement plasma. La Figure 26 montre que l'allure des courbes est conservée par rapport à celle observée avant traitement plasma.

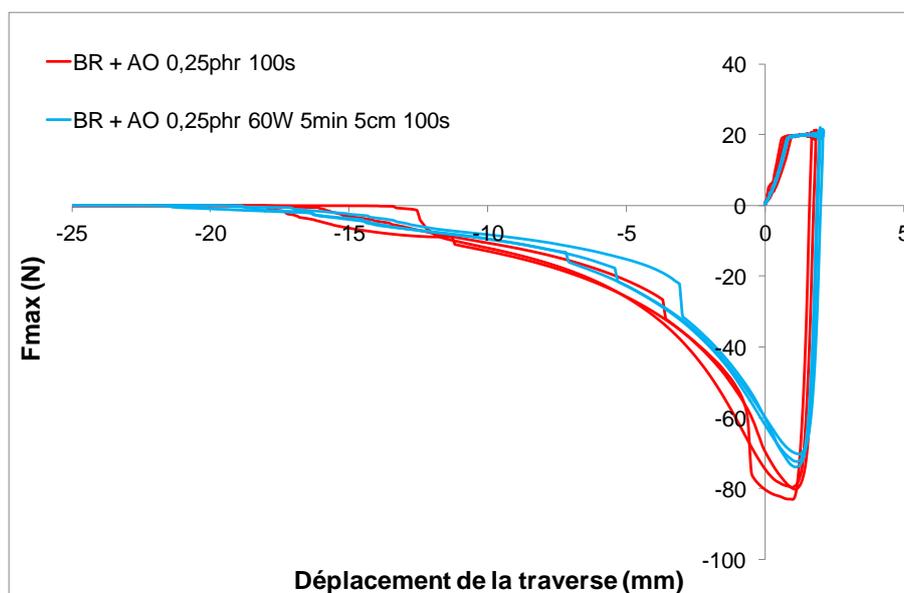


Figure 26 : Résultats du test M2C2 avant et après traitement plasma après 1 semaine de vieillissement pour BR contenant 0,25 phr de 6PPD.

La Figure 27 montre qu'une exposition plasma effectuée après une semaine de vieillissement conduit à une augmentation significative de F_{max} et $W_{adhésion}$. Cette augmentation confirme donc le fait que la 6PPD qui migre à la surface pendant le vieillissement est présente à une concentration suffisante pour la rendre active dans la protection de l'élastomère durant l'exposition plasma.

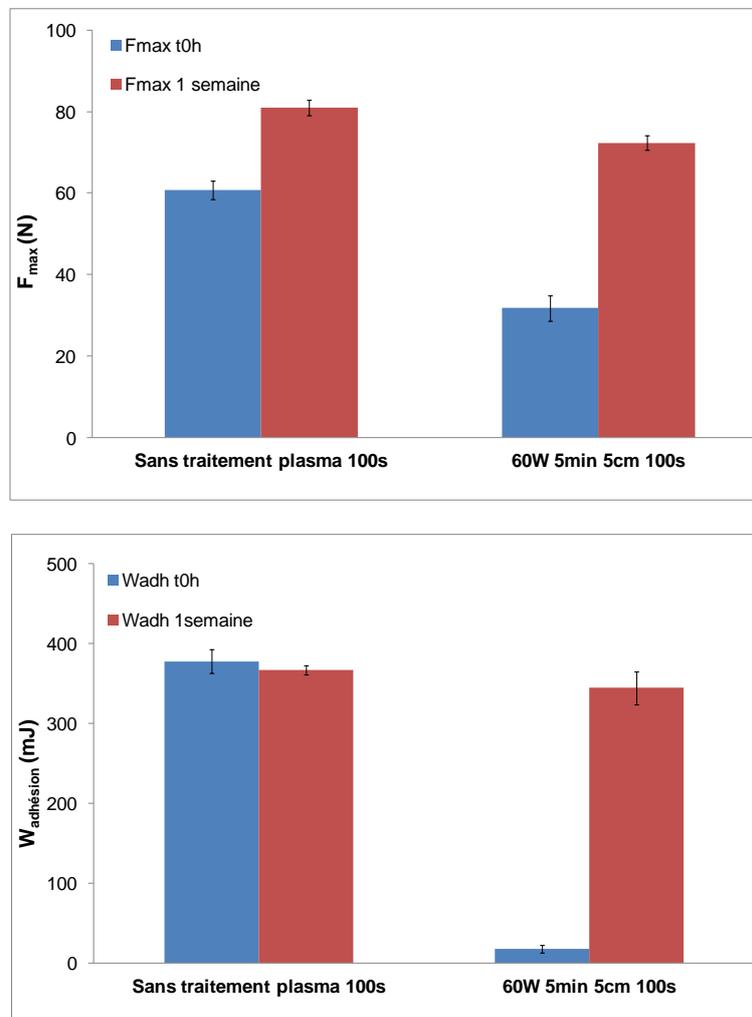


Figure 27 : Autohésion : F_{max} et $W_{adhésion}$ avant et après vieillissement pour BR + AO 0,25 phr.

Nous avons confirmé dans cette partie le rôle de la 6PPD qui, encore une fois, permet d'augmenter les performances d'autohésion d'élastomère exposés à un plasma d'air. Pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels rentrant en jeu au cours de l'exposition plasma des substrats de polybutadiène, nous avons effectué un diagnostic de la phase plasma afin de déterminer la nature des espèces excitées présentes et de mieux cerner les interactions entre le plasma et la surface des élastomères. Cela nous permettra également de valider et compléter les mécanismes proposés dans la première partie de ce chapitre. L'ensemble des

mesures a été réalisé par spectroscopie d'émission optique (SEO ou OES pour *Optical Emission Spectroscopy*).

3 Diagnostic plasma

Ce travail a été réalisé avec la collaboration de Thierry Belmonte et Cédric Noel de l'Institut Jean Lamour (UMR 7198) de Nancy.

3.1 La spectroscopie d'émission optique (SEO)

La spectroscopie d'émission optique (SEO), qui est une méthode de diagnostic *in-situ* non intrusive, est probablement la méthode la plus utilisée pour contrôler et diagnostiquer un procédé plasma. En mesurant les longueurs d'onde et les intensités des raies spectrales, la nature des particules et des ions présents dans la phase plasma peut être déduite. Parce que l'émission de lumière est une caractéristique inhérente à un plasma, le matériel utilisé en SEO pour détecter les informations est plus simple que celui d'autres méthodes. De plus, l'émission de lumière des espèces plasmagènes contient une multitude d'informations sur les procédés chimiques et physiques ayant lieu dans un plasma et utiles pour sa caractérisation. Dans certaines conditions et suivant quelques hypothèses préalables, il est possible de déduire :

- la nature et la densité de certaines espèces (électrons, atomes, molécules ou radicaux), neutres ou ionisées, dans leur état fondamental (dans ce cas il est nécessaire de recourir à des modèles de type collisionnels-radiatifs) ou excité,
- la température de ces espèces et/ou leur énergie (température du gaz, température vibrationnelle, température rotationnelle, énergie de translation),
- et « in fine », de déduire certaines grandeurs physico-chimiques caractérisant le plasma de la décharge et de mieux comprendre les interactions plasma-surface, comme l'oxydation de surface par exemple.

3.1.1.1 Aspects théoriques

La spectrométrie d'émission optique permet une analyse en composition des espèces émettant dans le plasma. L'intensité I_{ij} d'une radiation de longueur d'onde λ correspondant au passage d'un atome d'un niveau d'énergie i vers un niveau d'énergie inférieur j peut être calculée de la manière suivante :

$$I_{ij} = K_{ij} n_i h \nu_{ij} A_{ij}$$

avec K_{ij} : constante dépendant principalement du volume gazeux détecté,

n_i : densité de particules du niveau i ,

A_{ij} : probabilité d'émission spontanée de la transition i à j ,

h : constante de Planck = $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s,

ν_{ij} : fréquence de transition de i vers j .

De la même manière, l'intensité d'un rayonnement émis par un plasma peut être exprimée sous la forme :

$$I_{ij} = K_{ij} [X] k_{ij} n_e$$

où $[X]$ est la concentration de l'espèce X à l'état fondamental,

n_e est la densité électronique,

k_{ij} est la constante d'émission de la radiation de l'espèce X définie par :

$$k_{ij} = \int_0^\infty \left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2} \sigma_{ij}(E) f(E) dE$$

Avec E : l'énergie cinétique des électrons,

m : la masse de l'électron,

$\sigma_{ij}(E)$: la section efficace d'émission de la radiation X_{ij} à la suite d'un impact électronique,

$f(E)$: la fonction de distribution énergétique des électrons.

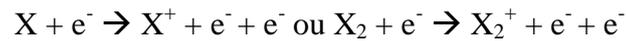
Il est important de noter ici que ce modèle est valide uniquement pour des états excités créés par des collisions électroniques depuis le niveau fondamental et par aucun autre processus.

Dans une décharge, différents processus conduisent à la production d'espèces excitées à partir des atomes ou des molécules (neutres ou ionisées):

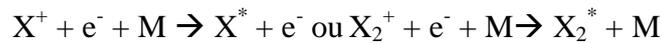
- Excitation par collision électronique



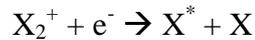
- Ionisation directe par impact électronique



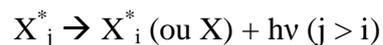
- Recombinaison à trois corps



- Recombinaison dissociative



Ces états excités créés, ils peuvent ensuite céder tout ou une partie de leur énergie par le processus d'émission spontanée :



Le photon d'énergie $h\nu$ correspondant alors à la différence d'énergie entre les deux niveaux de la transition. Les énergies des niveaux étant propres à chaque élément, les raies observées sont alors une signature de l'élément émetteur. Les principales raies d'émission des espèces chimiques ainsi détectées peuvent être identifiées à l'aide de tables de référence.^{46, 47, 48,49,50}

Remarque : La difficulté de notre travail provient de la complexité du gaz utilisé : l'air.

3.1.1.2 Appareillage

Le spectromètre utilisé est un appareil Jobin Yvon TRIAX 550 de focale 550 mm, équipé de trois réseaux de diffraction de 1800, 1200 et 100 traits/mm (les 2 réseaux utilisés dans nos manipulations sont le 1800 et le 100 traits/mm). Le détecteur est une iCCD i-Spectrum Two de chez HORIBA Jobin Yvon. L'ensemble est contrôlé à l'aide du logiciel LabSpec 5.

3.1.2 Principe de nos analyses

Toutes les analyses ont été réalisées en configuration « *downstream* ». La chambre du réacteur permet de choisir la distance à laquelle l'élastomère sera placé au-dessous de la décharge. Deux distances ont été utilisées au cours de nos travaux :

- **5 cm** par rapport à l'entrée du gaz, soit 25 cm au-dessous de la décharge et à 31 cm du haut du réacteur,
- **20 cm** par rapport à l'entrée du gaz, soit 39 cm au-dessous de la décharge et à 45cm du haut du réacteur.

La fibre optique a été placée à environ 1 cm de la paroi du réacteur à différentes hauteurs. La Figure 3 montre le schéma de principe de ces mesures.

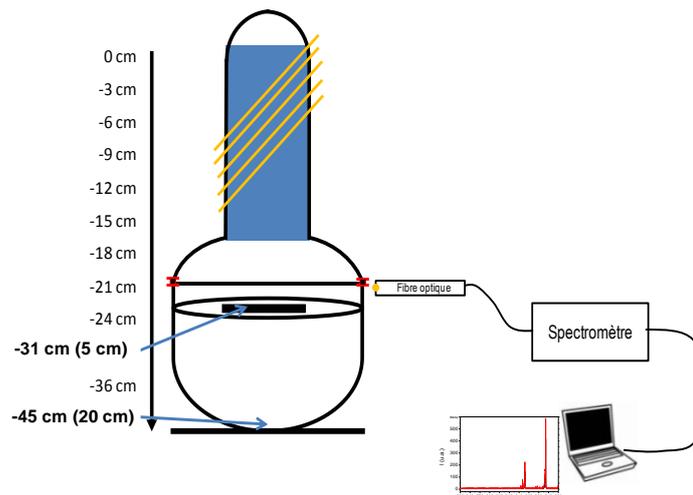


Figure 28 : Principe de l'analyse par spectroscopie d'émission optique.

L'objectif de ces analyses est d'obtenir une cartographie spatio-temporelle de la chimie du plasma obtenue en configuration « *downstream* ». Les analyses ont été réalisées entre la 20 cm et le point de référence (0 cm) pour des temps d'acquisition allant de 30 s à 300 s (5 min) qui correspondent aux temps d'exposition utilisés au cours de la thèse. De la même manière, les analyses ont été réalisées aux deux puissances sélectionnées : 5 W et 60 W.

Un plasma d'air va se caractériser par la présence de différentes espèces excitées issues principalement de l'oxygène et de l'azote.

Les états d'énergie de l'azote sont nombreux et ont été regroupés dans le Tableau 9. Les états $N_2(B)$ et $N_2(C)$, sont des états radiatifs, responsables de l'émission de photons dans la décharge.

Etat électronique de la molécule	Energie d'excitation (eV)	Etat effectif	énergie seuil d'excitation de l'état effectif (eV)
$N_2(X, v = 0)$	0	$N_2(X)$	0
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0...4)$	6.17	$N_2(A_1)$	6.17
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 5...9)$	7	$N_2(A_2)$	7
$N_2(B^3\Pi_g)$	7.35	$N_2(B)$	7.35
$N_2(W^3\Delta_u)$	7.36		
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v > 10)$	7.8		
$N_2(B'^3\Sigma_u^-)$	8.16		
$N_2(a'^3\Sigma_u^-)$	8.4	$N_2(a')$	8.4
$N_2(a'^1\Pi_g)$	8.55		
$N_2(w^1\Delta_u)$	8.89		
$N_2(C^3\Pi_u)$	11.03	$N_2(C)$	11.03
$N_2(E^3\Sigma_g^+)$	11.88	$N_2(E)$	11.88
$N_2(a''^1\Sigma_g^+)$	12.25		
$N(^4S)$	4.89	N	4.89

Tableau 9 : Etats effectifs de l'azote moléculaire et atomique.

La présence de dioxygène dans un plasma est également une source d'espèces très réactives. L'oxygène moléculaire se dissocie plus facilement que l'azote moléculaire pour donner de l'oxygène atomique. Le Tableau 10 regroupe les différents états dans lesquelles on peut retrouver l'oxygène.

Etat électronique de la molécule	Energie d'excitation (eV)	Etat effectif	énergie seuil d'excitation de l'état effectif (eV)
$O_2(X, v = 0)$	0	O_2	0
$O_2(X, v = 1...4)$	$0.193 < \dots < 0.754$	O_{2v}	0.193
$O_2(a^1\Delta_g)$	0.977	O_{2a1}	0.977
$O_2(b^1\Sigma_g^+)$	1.627	O_{2b1}	1.627
$O_2(c^1\Sigma_g^+)$	4.05	O_{2c3}	4.1
$O_2(C^3\Delta_u)$	4.255		
$O_2(A^3\Sigma_u^+)$	4.34		
$O(^3P)$	2.55	O_p	2.55
$O(^1D)$	4.55	O_d	4.55

Tableau 10 : Etats effectifs de l'oxygène moléculaire et atomique.

3.2 Résultats

3.2.1 Cartographie spatiale

La Figure 29 montre les résultats obtenus respectivement à 60 W et 5 W. Le graphe 30a correspond à la cartographie spatiale réalisée à 60 W et la Figure 30 montre le détail des bandes analysées.

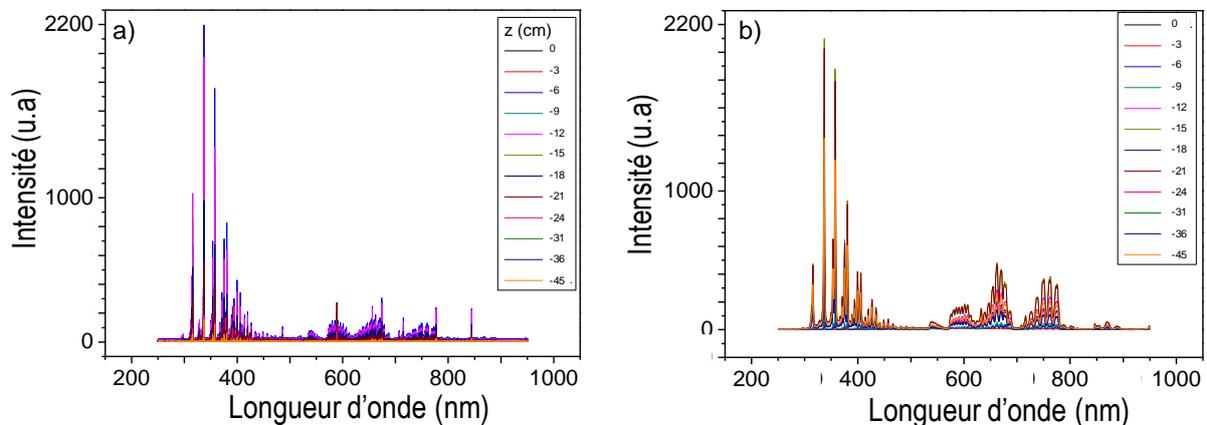


Figure 29 : Spectres OES obtenus pour a) 60 W et b) 5 W.

L'émission du second système positif ($C^3\Pi_u^+ - B^3\Pi_g^+$) de l'azote domine. Les principales bandes vibrationnelles correspondantes ($0 \rightarrow 0, 1, 2, 3$) sont localisées à $\lambda = 337, 358, 380$ et 406 nm.

A $\lambda = 391$ nm, la bande $\nu = 0 \rightarrow 0$ du premier système négatif de l'azote moléculaire ionique N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) est également observée. Le premier système positif de l'azote moléculaire N_2 est observé à des longueurs d'onde plus élevées (662, 670, 750 nm, par exemple). Le second ordre de diffraction de certaines bandes intenses du second système positif de l'azote moléculaire apparaît également à 674 et 716 nm, respectivement au double des transitions situées à 337 et 358 nm.

A côté de ces bandes d'émission de l'azote, on peut observer d'autres raies d'émission d'espèces différentes : bande caractéristique du CN à ≈ 388 nm ($B^2\Sigma - X^2\Sigma$), de l'oxygène atomique à 437, 777 et 844 nm, de l'hydrogène atomique à 486 et 656 nm et du sodium atomique à 588 et 589 nm.

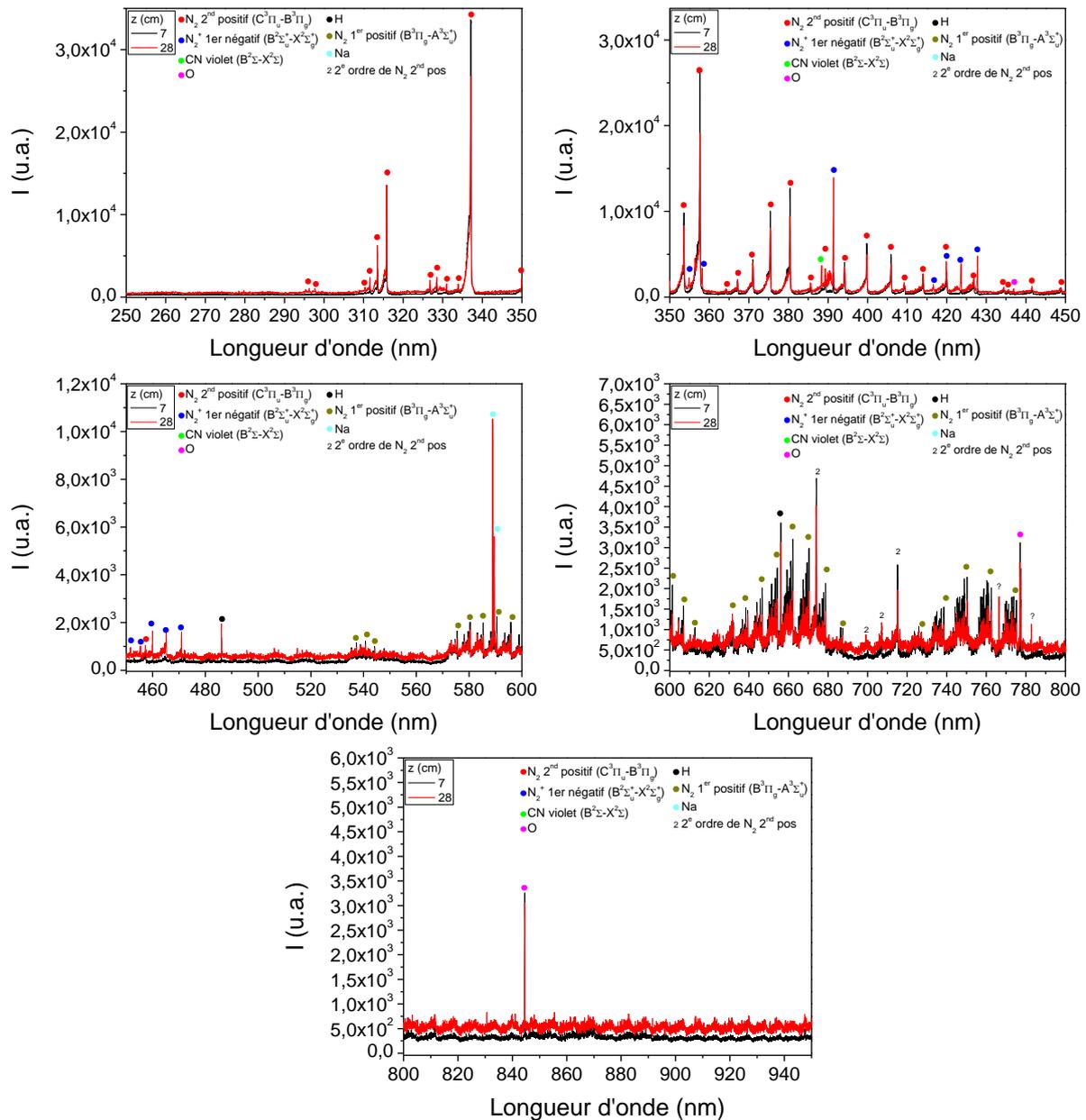


Figure 30 : Spectres OES (agrandis) obtenus pour une puissance de 60 W.

Les intensités des principales bandes d'émission ont été tracées en fonction de la position considérée dans le réacteur, voir Figure 31. Les bandes les plus intenses sont celles du second positif et du premier positif de l'azote et celles du triplet de l'oxygène atomique. Dans la partie supérieure de la décharge, l'émission de N_2^+ est plus intense que celle de l'oxygène atomique. Les émissions à 782,8 nm et 766,4 nm n'ont pas pu être attribuées.

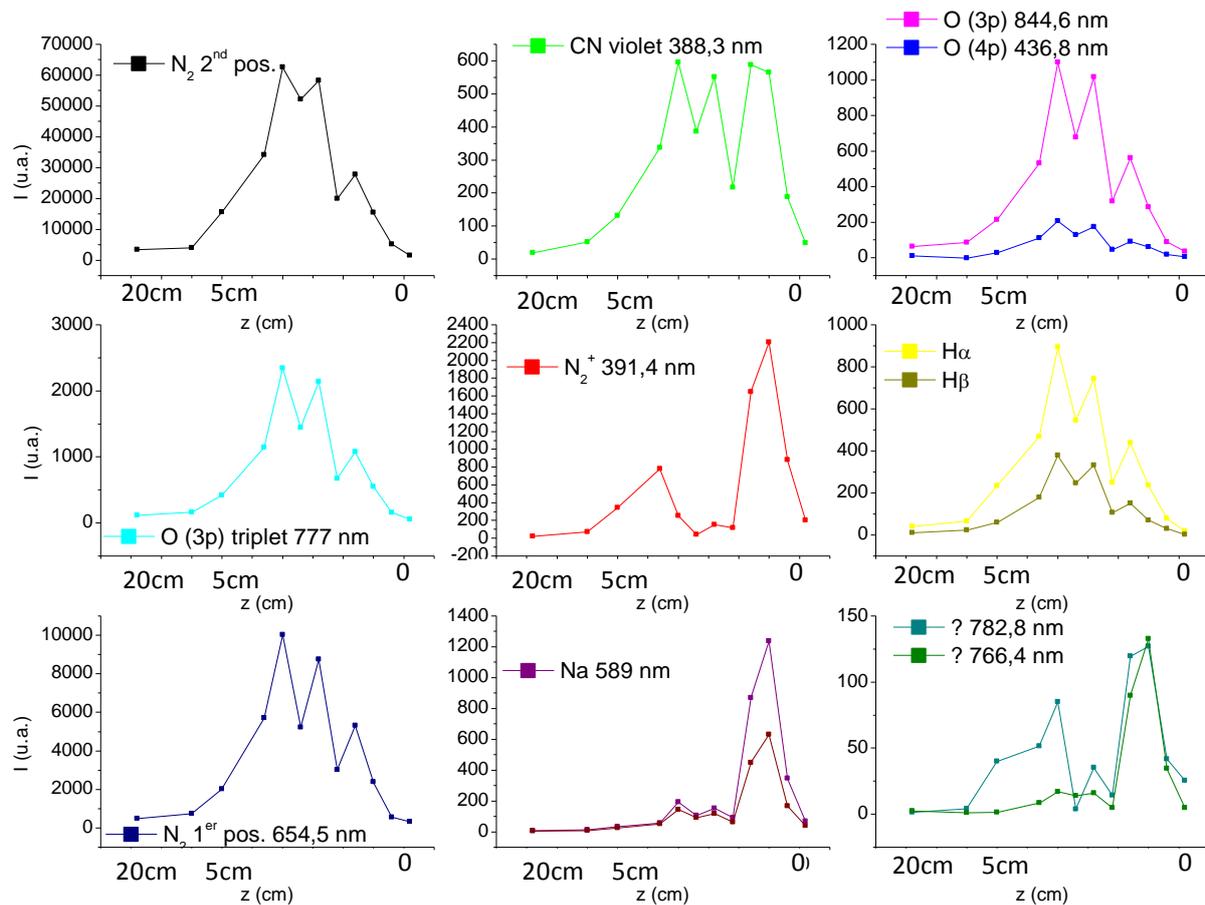


Figure 31 : Spectres brut corrigés du gain de l'ICCD.

Ces intensités ont été normalisées par rapport à la bande la plus intense (pic du N_2 second positif) pour détecter d'éventuelles corrélations entre les espèces présentes dans le plasma. Les résultats sont présentés sur la Figure 32. On peut observer très peu d'évolution pour les raies d'O, de H et des bandes de N_2 premier positif. Par contre, les intensités des bandes associées de N_2^+ , CN et Na sont fortement corrélées.

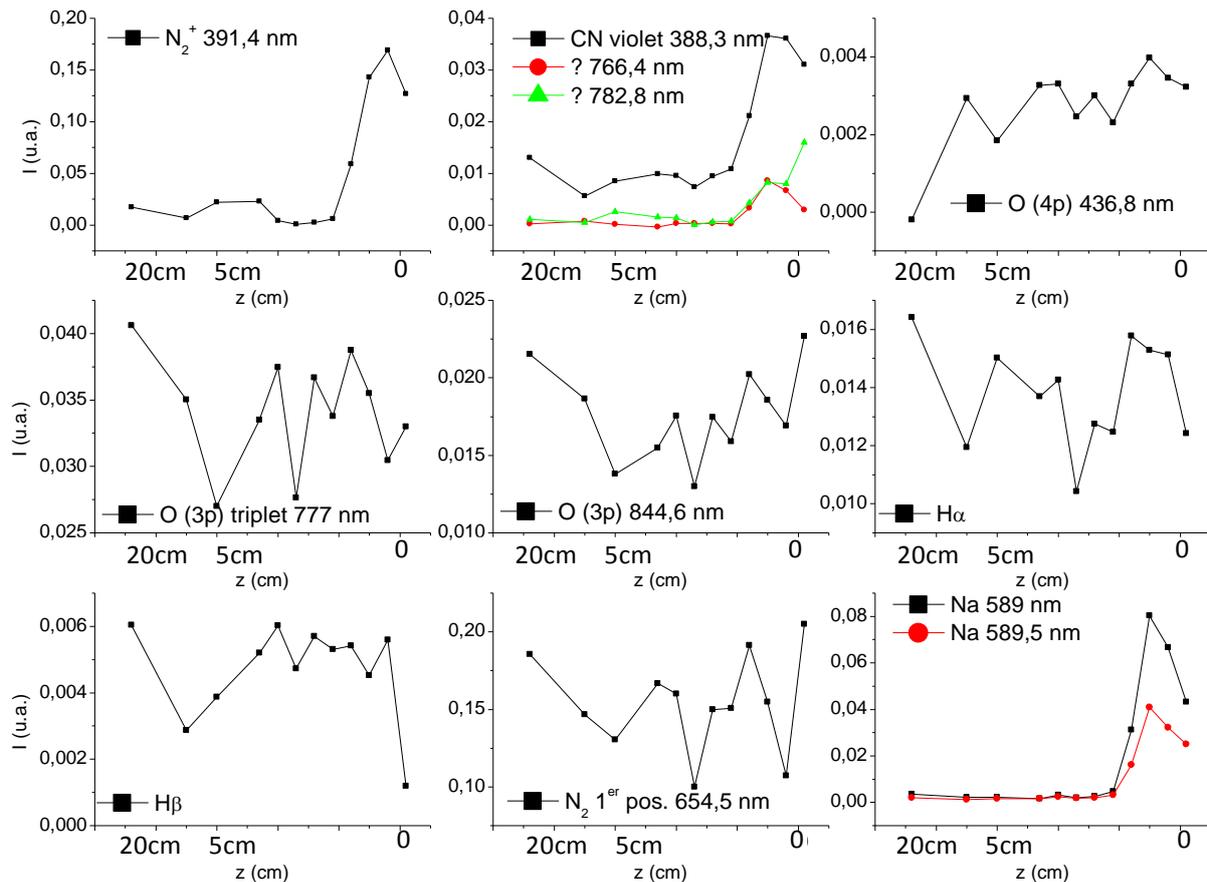


Figure 32 : Normalisation des spectres par rapport à N_2 second positif.

La même étude a été réalisée à 5 W. D'une manière générale, les intensités des pics sont beaucoup moins intenses que celles obtenues à 60 W. Nous avons été limités par des problèmes de résolution. Néanmoins, certaines observations importantes peuvent être dégagées :

- La présence de dioxyde d'azote est clairement mise en évidence. Elle se caractérise par une déviation de la ligne de base entre 400 et 700 nm. (voir Figure 4 du chapitre II)
- Au-dessus de la position 1, les bandes de second et premier positif de l'azote sont les plus intenses.

La Figure 33 montre les différentes intensités des bandes les plus caractéristiques (second positif N_2 , premier négatif N_2^+ , premier positif N_2 , oxygène, hydrogène, oxyde d'azote) en fonction de la puissance et des deux distances étudiées (les intensités sont normalisées par rapport à l'émission du second positif de l'azote). On observe des différences majeures :

- L'émission relative de NO_2 est plus importante à 5 W et notamment à 20 cm.

- Il n'y a pas d'émission d'oxygène ou d'hydrogène atomique excités à 5 W.
- Le premier positif de N_2 et le premier négatif de N_2^+ ont une émission relative plus intense à 5 W.

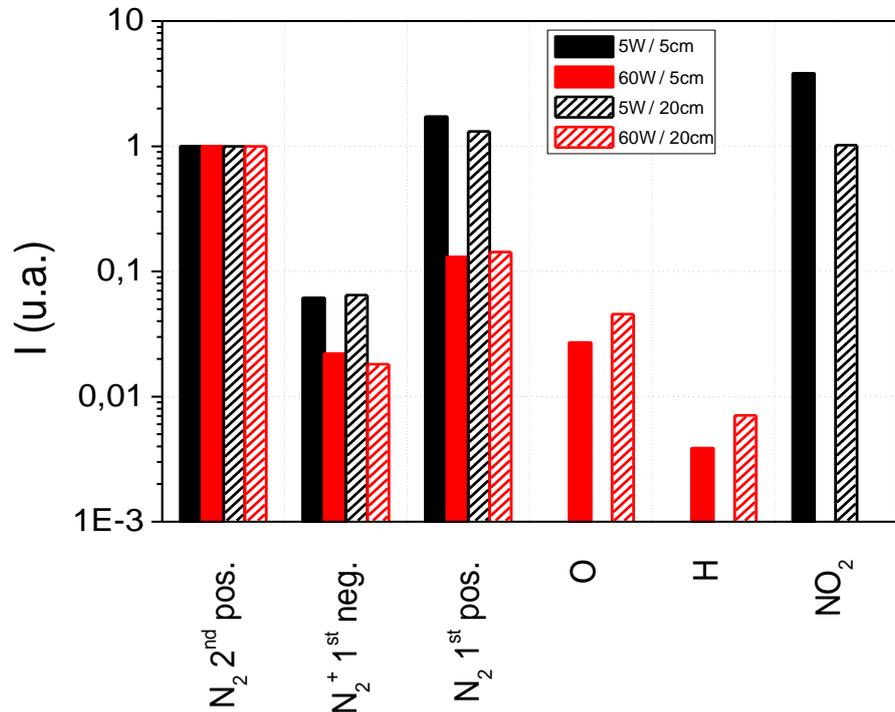


Figure 33 : Différence d'intensité des bandes caractéristiques avec une normalisation par rapport à N_2 2nd positif à 337,1 nm.

Lorsque l'intensité des raies est normalisée par rapport au N_2^+ 2nd positif à 391 nm (Figure 34), les résultats sont les suivants :

- L'émission de N_2 1^{er} positif est plus importante à 5 W
- L'émission de N_2 2nd positif est plus importante à 60 W.

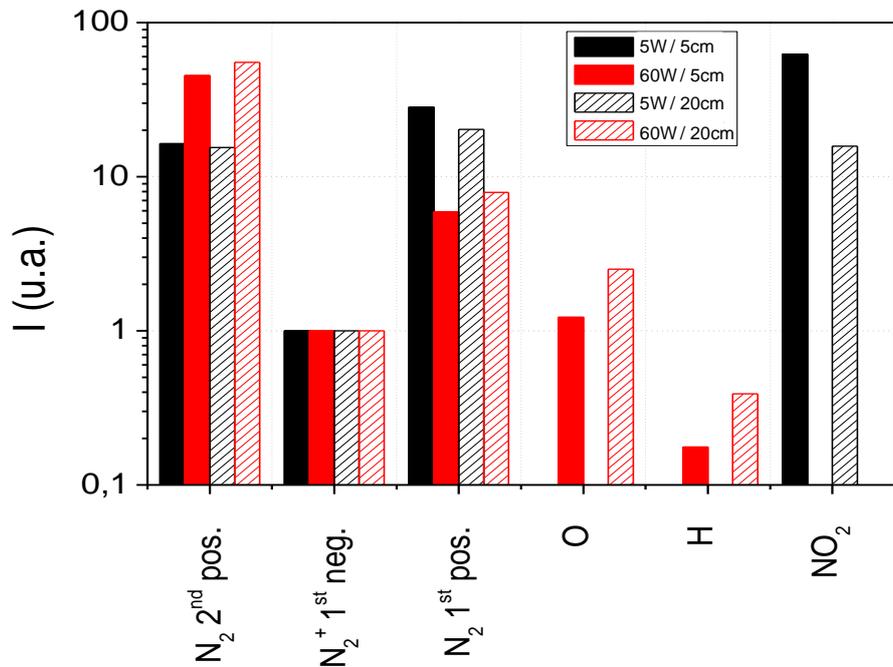


Figure 34 : Différence d'intensité des bandes caractéristiques avec une normalisation par rapport à N_2^+ 2nd positif à 391 nm.

L'observation de la ligne d'émission du CN indique la présence d'impuretés organiques carbonées. Cela peut être due, par exemple, à la présence de vapeurs d'huile présentes dans l'air environnant du laboratoire et utilisé lors des traitements plasma ou du CO_2 dont la concentration n'est pas négligeable ou des impuretés présentes sur les parois du réacteur. L'intensité de cette bande est importante dans la décharge, mais devient du même ordre que le bruit de fond lorsque l'on s'en éloigne. Il en est de même pour la raie correspondant au sodium atomique qui provient sûrement des phénomènes de désorption induits par des échauffements locaux des parois du réacteur.

En conclusion, 8 états émissifs sont principalement identifiés dans le plasma air : $N_2(C)$, $N_2(B)$, $N_2^+(B)$, CN (B), O(4p), O(3p), H et Na. Les intensités relatives de l'ensemble de ces bandes varient en fonction de la puissance utilisée. Lorsque l'on travaille à 5 W, l'hydrogène et l'oxygène atomique ne sont plus détectés et la présence de NO_2 est plus importante qu'à 60 W.

3.2.2 Cartographie temporelle

Nous avons également étudié la cartographie temporelle du plasma. Les résultats sont présentés sur la Figure 35. La Figure 35 a) reporte l'intensité du signal de $H\alpha$ et $H\beta$ en

fonction du temps jusqu'à 300 s (5 min). La Figure 35 b) regroupe tous les spectres obtenus entre 30 s et 270 s. L'ensemble de ces résultats montre que le plasma atteint un état stationnaire dès les premières secondes après que le plasma soit initié.

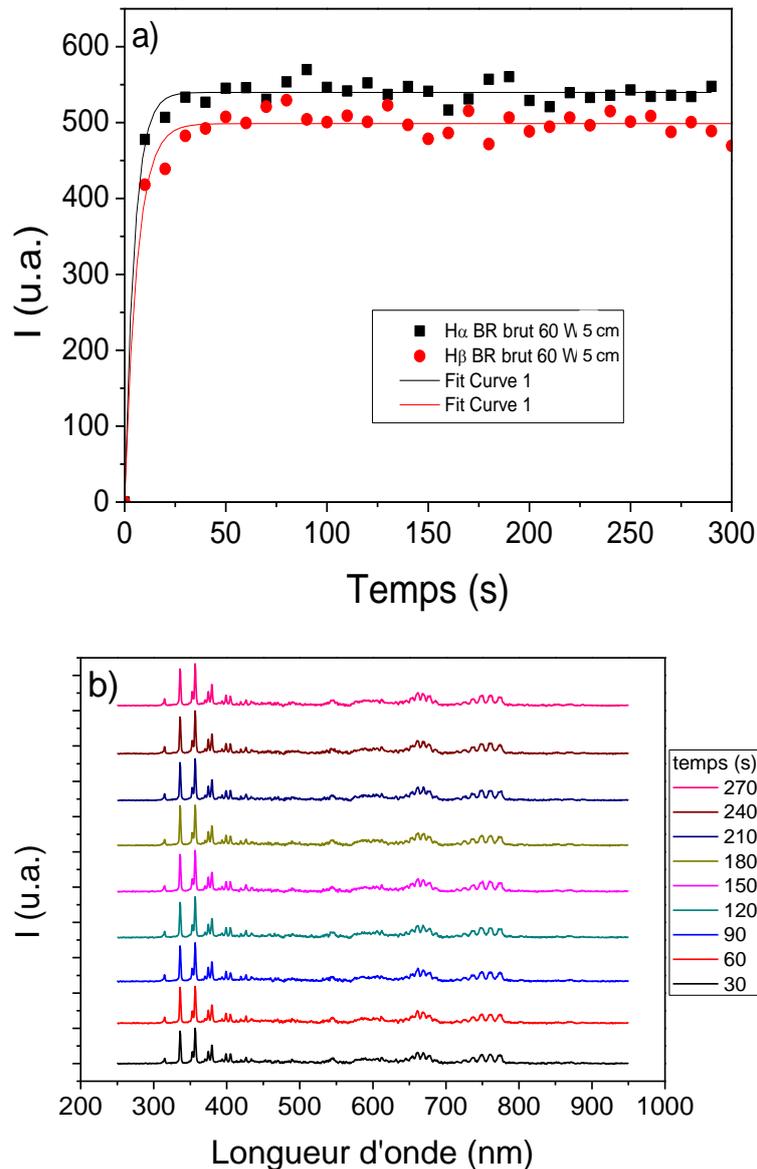


Figure 35 : Evolution temporelle du plasma a) intensité du signal de $H\alpha$ (656 nm) et $H\beta$ (486 nm), b) spectres obtenus entre 30 s et 270 s d'exposition plasma

3.2.3 Détermination de la température du plasma

Cette étape consiste à estimer la température du gaz en simulant les spectres d'émission de certaines bandes rotationnelles de N_2 2nd positif. En effet, la notion de température rotationnelle d'une molécule est liée la distribution de la population des niveaux d'énergie rotationnels (que l'on suppose à l'équilibre de Boltzmann) dans une molécule. Si le plasma est

suffisamment collisionnel, on pose l'hypothèse que cette température rotationnelle est proche de la température du gaz. La Figure 36 reprend les différentes simulations pour les différentes bandes de N_2 2nd positif à différentes longueurs d'onde.

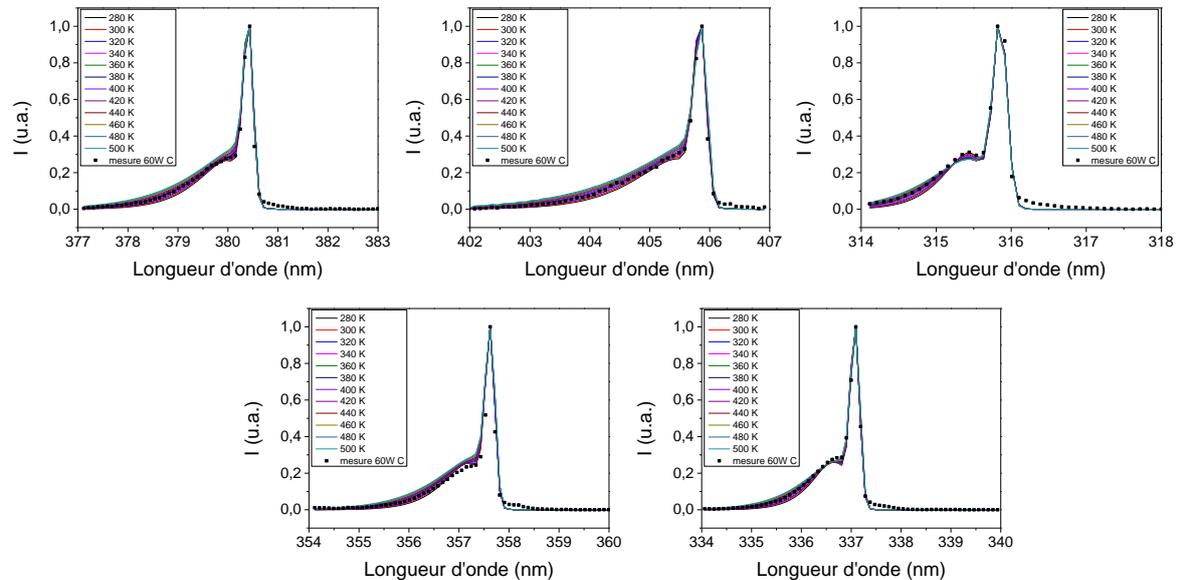


Figure 36 : Simulation des spectres d'émission de N_2 2nd positif

Sur la gamme de température étudiée (300-500 K), la sensibilité est très faible, notamment pour les bandes à 315,93 et 357,59 nm. En effet, la différence entre le spectre expérimental et le spectre simulé varie assez peu avec la température, il y a donc une grande incertitude sur la valeur de la température avec ces bandes. Le modèle utilisé ne permet pas de décrire le profil de la bande d'émission centrée à 357,59 nm. La procédure d'optimisation conduit à des valeurs de température de l'ordre de 250K.

Finalement, seules les bandes à 405,94 et 380,49 nm permettent d'obtenir une bonne régression et peuvent être utilisées pour déterminer une température macroscopique du plasma.

La Figure 37 présente l'évolution de la température en fonction de la position dans le réacteur pour une puissance de 60 W. On peut voir que plus on se rapproche de la décharge, plus les températures augmentent et au milieu de la décharge, on retrouve des températures très élevées, aux alentours de 570 K très similaires à la configuration « plasma direct » étudiée dans le chapitre II.

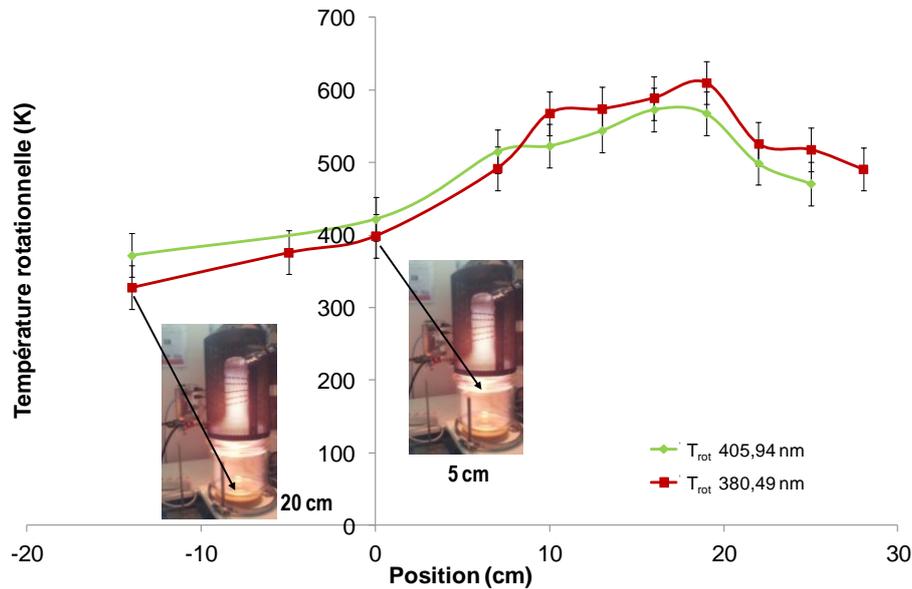


Figure 37 : Evolution de la température rotationnelle en fonction de la position dans le réacteur pour les bandes à 405,94 nm et 380,49 nm et pour une puissance de 60 W.

La Figure 38 représente les différentes températures obtenues en fonction de la distance et de la puissance. A une puissance donnée, la température est constante quelle que soit la position de traitement 5 cm ou 20 cm :

- à 5 W, la température est d'environ 300 K, donc équivalent à la température ambiante.
- à 60 W, la température augmente légèrement, aux alentours de 330-360 K.

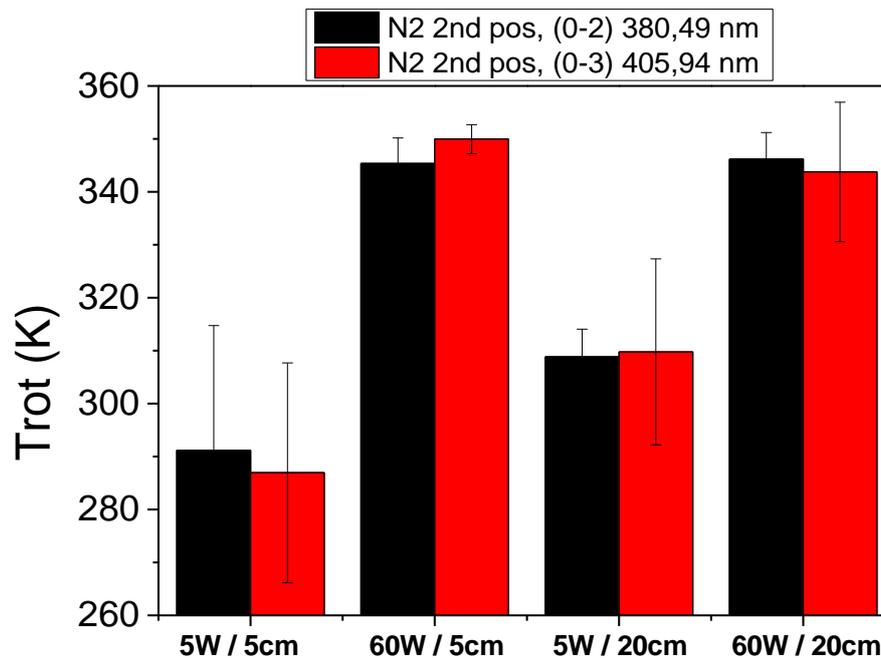


Figure 38 : Température rotationnelle (T_{rot}) pour les différentes configurations du plasma

3.2.4 Effet de la présence de l'élastomère

Nous avons ensuite étudié l'influence de la présence d'un échantillon de *BR* dans le réacteur au cours de l'exposition plasma (Figure 39). La chimie du plasma est identique à celle analysée sans échantillon. Par contre, on observe une augmentation de l'intensité des raies d'hydrogène $H\alpha$ et $H\beta$ et l'apparition de deux raies supplémentaires $H\delta$ et $H\gamma$. Ces nouvelles bandes sont le résultat de la désorption d'eau au cours de l'exposition plasma, le plasma étant assez énergétique pour dissocier les molécules d'eau (H_2O).⁴⁹ Par contre, l'absence des bandes caractéristiques des radicaux $OH\cdot$ à 309 nm est questionnable. Une des hypothèses qui peut être avancée à ce stade est la réaction des radicaux $OH\cdot$ avec des métastables de l'azote pour former de l'hydrogène atomique.

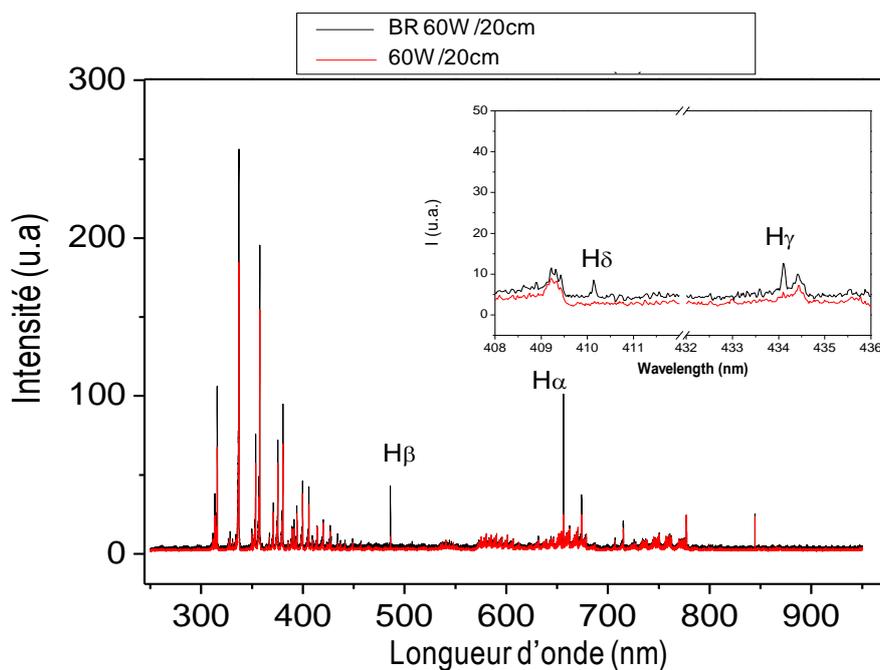


Figure 39 : Spectre OES avec BR (noir) et sans échantillon de BR (rouge)

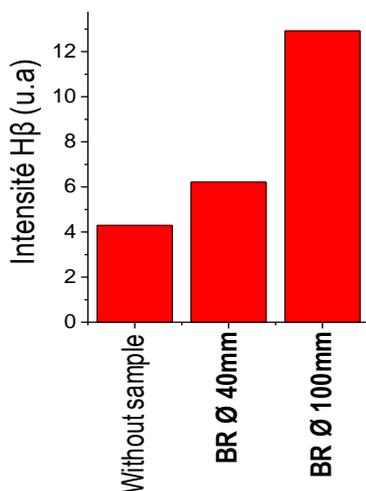


Figure 40 : Influence de la quantité de BR exposée au plasma

La Figure 40 montre que l'intensité de la raie H β augmente avec la surface exposée au plasma.

Lorsque la quantité de BR est significative, on peut également détecter du CO comme le montre la Figure 41. Les fonctions CO ne sont pas présentes dans le cas d'un échantillon de 40 mm car la quantité produite n'est pas assez importante pour être captée par le dispositif. La

présence de CO dans la phase plasma confirme l'oxydation des chaînes polymères lors de l'exposition plasma.⁵⁰

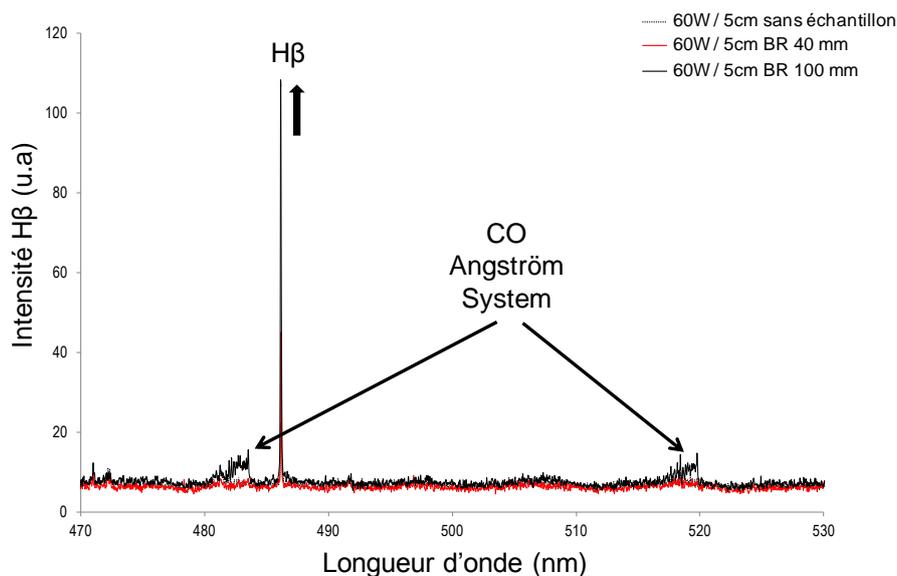


Figure 41 : Apparition des fonctions CO pendant le traitement plasma

3.3 Conclusions

En conclusion des analyses issues du diagnostic plasma réalisé :

- La présence de NO₂ est plus importante à 5 W. Il existe donc une différence dans la densité des espèces excitées entre 5 W et 60 W.
- Le taux d'hydrogène augmente lorsqu'un échantillon de BR est placé dans le réacteur et cette augmentation est due principalement à la désorption d'eau emprisonnée au sein des élastomères.
- La présence d'un pic attribué aux fonctions CO est due à la scission de la chaîne carbonée et à la réaction avec l'oxygène excité du plasma (processus d'oxydation).
- La formation de radicaux sur la chaîne élastomère peut conduire à des recombinaisons de macroradicaux qui engendrent un mécanisme de réticulation superficielle qui dépend du nombre de radicaux créés et donc, des conditions de traitement. L'ensemble des mécanismes a déjà été décrit dans la première partie de ce chapitre.

Les mécanismes réactionnels sont tous issus de la formation de radicaux. En présence d'antioxydant (6PPD), capteur de radicaux, la probabilité de recombinaison des radicaux portés par les chaînes polymères diminue limitant ainsi les phénomènes de réticulation.

Ce diagnostic plasma nous a donc permis de mettre en avant certains mécanismes réactionnels présents au cours du traitement plasma et de confirmer certains mécanismes proposés dans la première partie de ce chapitre.

4 Conclusions

Ce chapitre nous a permis d'étudier et de comprendre les modifications de surface apportées par le traitement plasma sur des élastomères « modèles » non chargés et non réticulés.

Des mesures d'angles de contact et de spectroscopie de photoélectrons X nous ont permis de confirmer la présence de fonctions oxygénées à la surface des élastomères après exposition plasma. Ces résultats nous ont également permis de séparer et d'identifier le rôle des chaînes polymères et celui de l'antioxydant et de proposer des mécanismes réactionnels d'oxydation. Des mesures de nanoindentation ont confirmé que les mécanismes d'oxydation sont associés systématiquement à une réticulation de surface et que le vieillissement de la surface (recouvrement hydrophobe liée à la dynamique macromoléculaire) dépend en premier lieu de l'épaisseur réticulée de la région sub-surfacique.

Les mesures de tack nous ont permis de confirmer l'influence des modifications de surface induites par le traitement plasma sur les propriétés mécaniques. Le rôle de l'antioxydant a été confirmé. Il protège la chaîne élastomère des possibles scissions de chaînes au cours de l'exposition plasma qui conduiraient à la recombinaison de macroradicaux (et de ce fait à la réticulation de la surface) et les performances adhésives sont conservées.

Le diagnostic plasma nous a permis de confirmer les réactions d'oxydation au cours de l'exposition plasma et de confirmer en partie les mécanismes proposés dans la première partie de ce chapitre.

Enfin, la dernière étape de ce travail de thèse a consisté à travailler sur des compositions d'élastomères dites 'industrielles' afin de valider le rôle de l'antioxydant sous exposition plasma, même lorsqu'il est impliqué dans des formulations de mélanges plus complexes. C'est l'objectif du quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit.

5 Références

- ¹ KEMPFER T. W., SINNOTT S. B., *Plasma Processes and Polymers*, **9**, 690, **2012**.
- ² RAULINE R., (Michelin Recherche et Technique S.A.), FR CA 2368002 A1, **2001**.
- ³ RINGOT C., (Michelin Recherche et Technique S.A.), FR WO 2012152696 A1, **2012**.
- ⁴ CHEKANOV Y. A., STUBBLEFIELD R. L., (Michelin Recherche et Technique S.A.), FR WO2013147827 A1, **2012**.
- ⁵ FRANTA I, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Elsevier, **1989**.
- ⁶ WOOD L. A., *Rubber Chemistry and Technology*, **13**, 861, **1940**.
- ⁷ BACHAROUCHE J., BADIQUE F., FAHS A., SPANEDDA M. V., GEISSLER A., MALVAL J. P., VALLAT M. F., ANSELME K., FRANCIUS G., FRISCH B., HEMMERLE J., SCHAAF P., ROUCOULES V., *ACS Nano*, **7**, 3457, **2013**.
- ⁸ MOYANO M. A., MARTIN MARTINEZ J. M. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **55**, 106, **2014**.
- ⁹ RATWAY R. J., BALIK C. M., *Journal of Polymer Science Polymer Physics*, **35**, 1651, **1997**.
- ¹⁰ MORTAZAVI M., NOSONOVSKY M. *Applied Surface Science*, **258**, 6876, **2012**.
- ¹¹ KACZOROWSKI W., SZYMANSKI W., BATORY D. and al, *Journal of Applied Polymer Science*, Doi:10.1002/app.41635, **2015**.
- ¹² CANTOS-DELEGIDO B., MARTÍN-MARTÍNEZ J. M., *Journal of Adhesion Science and Technology*, **29**, 1301, **2015**.
- ¹³ XIONG L. C., CHEN P., ZHOU Q.S., *Journal of Adhesion Science and Technology*, **28**, 1046, **2014**.
- ¹⁴ KIM J., CHAUDHURY M. K., OWEN M. J., *Journal of Colloid and Interface Science*, **293**, 364, **2006**.
- ¹⁵ CHEN I. J., LINDER E., *Langmuir*, **23**, 3118, **2007**.
- ¹⁶ DING R., LEONOV A. I., CORAN A. Y., *Rubber Chemistry and Technology*, **69**, 81, **1996**.
- ¹⁷ TYCZKOWSKI J., KRAWCZYK I., WOZNIAK B., *Plasma Processes and Polymers*, Wiley, Weinheim, **2005**.
- ¹⁸ TYCZKOWSKI J., ZIELINSKI J., KOPA A., KRAWCZYK I., WOZNIAK B., *Plasma Processes and Polymers*, **6**, S419, **2009**.

- ¹⁹ TYCZKOWSKI J., MAKOWSKI P., KRAWCZYK-KLYS I., WOJCIK J., *Journal of Adhesion Science and Technology*, **26**, 841, **2011**.
- ²⁰ TYCZKOWSKI J., KRAWCZYK I., WOZNIAK B., MARTIN-MARTINEZ J. M., *European Polymer Journal*, **45**, 1826, **2009**.
- ²¹ TYCZKOWSKI J., KRAWCZYK-KLYS I., KUBERSKI S., MAKOWSKI P., *European Polymer Journal*, **46**, 767, **2010**.
- ²² HENRY A., VALLAT M. F., NOËL C., BELMONTE T., ROUCOULES V., *Plasma Processes and Polymers*, Doi: 10.1002/ppap.201400241, **2015**.
- ²³ ORTIZ-MAGAN A. B., PASTOR-BLAS M. M., *Plasma Chemistry and Plasma Processes*, **30**, 311, **2010**.
- ²⁴ VONNA L., HAIDARA H., SCHULTZ J., *Macromolecules*, **33**, 4193, **2000**.
- ²⁵ DIMITRIADIS E. K., HORKAY F., MARESCA J., KACHAR B., CHADWICK R. S., *Biophysical Journal*, **82**, 2798, **2002**.
- ²⁶ POLYAKOV P., SOUSSEN C., DUAN J. B., DUVAL J. F. L., BRIE D., FRANCIUS G., *PLoS One*, **6**, e18887, **2011**.
- ²⁷ MIKRUT M., NOORDERMEER J. W. M., VERBEEK G., *Journal of Applied Polymer Science*, **114**, 1357, **2009**.
- ²⁸ SMITTHIPONG W., NARDIN M., SCHULTZ J., NIPITHAKUL T., SUCHIVA K., *Journal of Adhesion Science and Technology*, **18**, 1449, **2004**.
- ²⁹ BEFAHY S., LIPNIK P., PARDOEN T., NASCIMENTO C., PATRIS B., BERTRAND P., YUNUS S., *Langmuir*, **26**, 3372, **2010**.
- ³⁰ BACHAROUCHE J., HAIDARA H., KUNEMANN P., VALLAT M. F., ROUCOULES V., *Sensors and Actuators A : Physical*, **197**, 25, **2013**.
- ³¹ GUILLANEUF Y., BERTIN D., GIGMES D., VERSACE D. L., LALEVEE J., FOUASSIER J. P., *Macromolecules*, **42**, 2204, **2010**.
- ³² RAPTA P., VARGOVA A., POLOVKOVA J., GATIAL A., OMELKA L., MAJZLIK P., BREZA M., *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 1457, **2009**.
- ³³ GUYADER COQUILLAT M., *Vieillessement des propergols à matrice polybutadiène : Modélisation cinétique de l'oxydation*, Thèse, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, **2007**.
- ³⁴ DAVID M. O., NIPITHAKUL T., NARDIN M., SCHULTZ J., SUCHIVA K., *Journal of Applied Polymer Science*, **78**, 1486, **2000**.

- ³⁵ SCHULTZ J., TSUTSUMI K., DONNET J. B., *Journal of Colloid and Interface Science*, **59**, 277, **1977**.
- ³⁶ GENT A. N., KIM H. J., *Rubber Chemistry and Technology*, **63**, 613, **1990**.
- ³⁷ BROWN H. R., *Macromolecules*, **34**, 3720, **2001**.
- ³⁸ WELP K. A., WOOL R. P., AGRAWAL G., SATIJA S. K., PISPAS S., MAYS J., *Macromolecules*, **32**, 5127, **1999**.
- ³⁹ DAVIS C. S., LEMOINE F., DARNIGE T., MARTINA D., CRETON C., LINDNER A., *Langmuir*, **30**, 10626, **2014**.
- ⁴⁰ ANBELANG J.C., KLINE R.H., LORENZ O.M., PARKS C.R., WADELIN C., *Rubber Chemistry and Technology*, **36**, 1497, **1963**.
- ⁴¹ SHELTON J.R., *Journal of Applied Polymer Science*, **2**, 345, **1959**.
- ⁴² LI G.-Y., KOENIG J.L., *Polymer Degradation and Stability*, **81**, 377, **2003**.
- ⁴³ ANDREWS E. H., KINLOCH A. J., *The Royal Society : Proceedings A*, 332, **1973**.
- ⁴⁴ IGNATZ-HOOVER F., TO B.H., DATTA R.N., DE HOOG A.J., HUNTINK N.M., TALMA A.G, *Rubber Chemistry and Technology*, **76**, 747, **2003**.
- ⁴⁵ PUSHPA S.A., GOONETILLEKE P., BILLINGHAM N.C., *Rubber Chemistry and Technology*, **68**, 705, **1995**.
- ⁴⁶ Site Internet du National Institute of Standards and Technology : <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>, KRAMIDA A., RALCHENKO Yu., READER J. and NIST ASD Team (2013). NIST Atomic Spectra Database (version 5.1).
- ⁴⁷ PEARSE R., GAYDON A., *The Identification of Molecular Spectra*, Wiley, New York, **1976**.
- ⁴⁸ GORDILLON-VAZQUEZ F. J., *Journal of Physics D : Applied Physics*, **41**, 234016, **2008**.
- ⁴⁹ KREGAR Z., BISCAN M., MILOSEVIC S., ELERSIC K., ZAPLOTNIK R., PRIMC G, CVELBAR U, *Materials and Technology*, **46**, 25, **2012**.
- ⁵⁰ KRSTULOVIC N., LABAZAN I., MILOSEVIC S., CVELBAR U, VESEL A., MOZETIC M., *Journal of Physics D : Applied Physics*, **39**, 3799, **2006**.

Chapitre IV : Etudes des modifications de surface induites par un plasma d'air sur des formulations de type industriel

Sommaire

1	Les mélanges élastomères	218
1.1	Composition.....	218
1.1.1	Le noir de carbone'	218
1.1.2	Le système de vulcanisation'	221
1.2	Mise en œuvre	227
1.3	Propriétés de surface des mélanges élastomères	229
1.3.1	Energie de surface par mouillabilité des mélanges élastomères non traités.....	229
1.3.2	Energie de surface par mouillabilité des mélanges élastomères traités.....	231
1.3.3	Cinétique de vieillissement – Recouvrement hydrophobe après exposition plasma.....	233
1.4	La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	236
1.4.1	Analyses des mélanges non traités	237
1.4.2	Analyses des mélanges traités	240
1.4.3	Evolution de la surface après 72 h de vieillissement	250
2	Influence de ces modifications de surface sur les propriétés de tack.....	254
2.1	Comportement des mélanges non traités	254
2.2	Tack des formulations traitées	259
2.2.1	Contacts Verre / MLs	259
2.2.2	Autohésion : contact ML / ML.....	263
3	Conclusion.....	269
4	Références	271

Dans le chapitre précédent, nous avons pu mettre clairement en évidence l'influence de l'exposition plasma sur un élastomère non chargé et non vulcanisé et conclure sur les mécanismes réactionnels qui interviennent entre le plasma et le polybutadiène. Par ailleurs, le rôle de l'antioxydant 1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (6PPD) a pu être étudié en détail.

Dans la littérature, de nombreuses études sur l'exposition plasma de formulations à base élastomère SBR et de mélanges SBR/NR (Natural Rubber) ont été rapportées, notamment par l'équipe de J.M. Martin Martinez. Ces études sont présentées dans le chapitre I de ce manuscrit de thèse. La plupart de ces publications sont consacrées à des formulations vulcanisées. A ce jour, il existe extrêmement peu de travaux portant sur l'influence de l'exposition plasma de formulations élastomères chargées et **non vulcanisées**¹, d'où l'intérêt majeur de notre travail. Les travaux de l'équipe de J. Tyczkowski qui ont été décrits précédemment dans le chapitre II et III de ce manuscrit de thèse portent quant à eux sur des élastomères thermoplastiques. Par ailleurs, il s'agit dans tous les cas d'études portant sur la résistance de joints adhésifs et non de comportement adhésif aux temps courts de contact.

Ainsi, l'étude de l'influence de l'exposition plasma sur des formulations de type industriel et de la compréhension des mécanismes réactionnels se produisant pendant et après le traitement plasma ainsi que les conséquences de cette exposition sur les propriétés finales de surface et les propriétés adhésives font l'objet de ce chapitre.

Une première partie sera consacrée à la description des formulations et aux propriétés de surface des élastomères traités avec des mesures d'angles de contact et de spectroscopie de photoélectrons X (XPS). La deuxième partie présentera l'influence des modifications de surface sur les propriétés adhésives des élastomères.

1 Les mélanges élastomères

1.1 Composition

Pour atteindre des propriétés élastiques nécessaires à une application pratique, l'élastomère doit être formulé. Différents additifs doivent être incorporés par malaxage et une bonne dispersion de ces additifs dans l'élastomère doit être obtenue. Les principaux additifs dans les formulations destinées aux pneumatiques sont² :

- la ou les charges minérales de renforcement principalement le noir de carbone et la silice,
- le système de vulcanisation qui permet de lier les chaînes polymères entre elles pour former un réseau tridimensionnel lors de l'étape de chauffage. Il s'agit principalement de systèmes de vulcanisation à base de soufre. Ceux-ci sont composés généralement de soufre ou de molécules donneuses de soufre et de différentes autres molécules intervenant lors de la réaction chimique.
- les agents protecteurs de l'élastomère (antioxydant, antiozonant),
- les pigments,
- les résines, huiles, plastifiants et autres molécules facilitant la mise en œuvre.

Les éléments qui composent les différents mélanges élastomères sont décrits ci-après.

1.1.1 Le noir de carbone^{3,4}

Le noir de carbone est une forme de carbone élémentaire obtenu industriellement qui occupe une place prépondérante dans l'industrie du caoutchouc. Il se présente sous forme de très petites particules produites dans des conditions contrôlées. Le Tableau 1 compare la taille des particules obtenues dans les divers procédés chimiques industriels produisant les différents types de noir de carbone dont le noir de fourneau (Furnace Black) qui est le plus utilisé.

Il est très souvent ajouté aux élastomères pour atteindre des performances adaptées à l'application visée. Ces performances sont multiples : amélioration des propriétés mécaniques (module, résistance à la rupture, usure, abrasion, résistance en température, ...), des propriétés de conduction électrique,

Procédé chimique	Type de noir de carbone	Diamètre (nm)	Produit de départ
Combustion incomplète	Noir de fumée (Lamp black)	50-100	Hydrocarbures de goudron
	Noir tunnel (Channel Black)	10-30	Gaz naturel
	Noir de fourneau (Furnace Black)	10-80	Gaz naturel Liquide aromatique
Décomposition thermique	Noir thermique (Thermal Black)	150-500	Gaz naturel
	Noir d'acétylène (Acetylene Black)	35-70	Acétylène

Tableau 1 : Tableau regroupant les différentes méthodes d'obtention du noir de carbone⁵

Lorsqu'il s'agit de définir la taille des particules de noir de carbone, on constate dans la littérature, qu'elles sont incorrectement décrites comme étant des particules exceptionnellement petites, souvent définies comme étant ultrafines (plus petites que 0,1 μm ou 100 nm en diamètre hydrodynamique). Lors du procédé de fabrication, les premières particules qui commencent à se former dans le réacteur sont très petites et identifiées comme étant des nanoparticules d'environ 15 à 300 nm. S'en suit une séquence rapide d'élaboration d'une structure complexe à l'intérieur même du réacteur. Ces particules, presque sphériques, se rassemblent sous forme d'agrégats (environ 85 à 500 nm) qui deviennent des structures de base indivisibles de noir de carbone. Des forces électrostatiques maintiennent ces agrégats (des centaines à des milliers) entre eux pour former des agglomérats (de 1 μm à plus de 100 μm). Le noir de carbone commercial se présente sous forme d'agglomérats lesquels ne se fragmenteront pas en agrégats. D'autre part, le noir de carbone est défini par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme étant des particules, nodules ou agrégats ayant une dimension inférieure à 1 000 nm. Le noir de carbone est de plus transformé en granules pour en faciliter la manipulation et réduire la formation de poussières. La grosseur de ces granules est généralement de l'ordre de 0,1 à 1 mm et les différentes échelles peuvent être schématisées comme sur la Figure 1.⁵

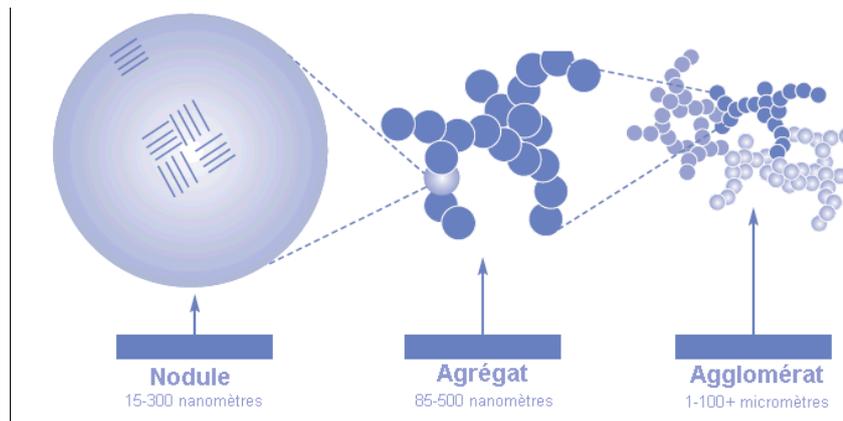


Figure 1 : Schéma représentant les différentes échelles de tailles des noirs de carbone.⁵

Deux types de noir de carbone sont disponibles pour les applications pneumatiques : les noirs de pyrolyse et ceux obtenus par combustion ou décomposition thermique partielle de gaz naturel ou d'hydrocarbure. Ils représentent environ 30 % de la composition du mélange et donnent sa couleur au pneu, couleur qui détient, par ailleurs un réel pouvoir de protection contre le rayonnement UV pour s'opposer à la dégradation du polymère qui conduit à la fissuration superficielle et au durcissement de surface. Les noirs de carbone peuvent aussi contenir d'autres éléments chimiques comme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le soufre qui sont liés chimiquement au carbone (Figure 2). L'oxygène est lié à sa surface, surtout sous forme de groupes fonctionnels acides ou basiques. La teneur en oxygène est de la plus haute importance pour les utilisations de ces produits. Ces fonctions présentes en surface sont importantes puisqu'elles permettront d'obtenir des liaisons fortes entre la charge et l'élastomère sans utiliser d'agent de couplage, contrairement au cas de la silice, liaisons qui assureront un rôle essentiel dans le renforcement des polymères.

La surface spécifique des noirs de carbone s'étend de 10 m²/g à 300 m²/g. La température du point de fusion est très élevée et se situe aux environs de 3550 °C.

La norme ASTM D 1765⁶ utilise une classification à 4 caractères pour qualifier les noirs de carbone.

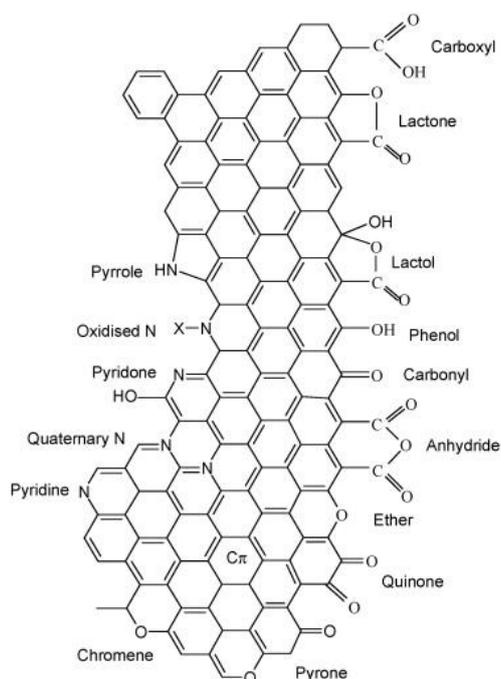


Figure 2: Représentation schématique du noir de carbone avec les différentes fonctions réactives en surface.⁷

Nous utiliserons un noir possédant une structure élevée et présentant de bonnes propriétés de renforcement.

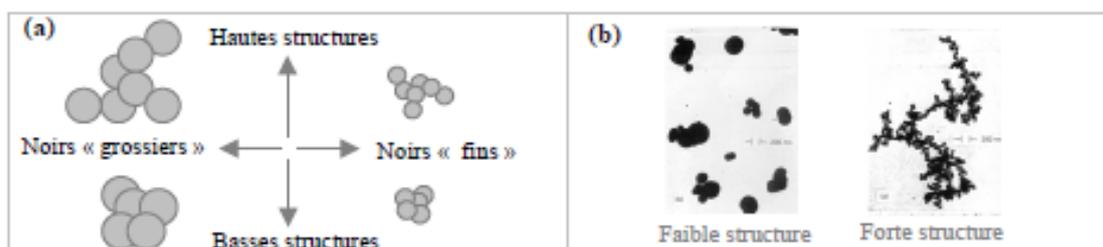


Figure 3 : Particules de noir de carbone et représentation de leurs structures.

1.1.2 Le système de vulcanisation^{8,9}

Pour atteindre les propriétés élastiques nécessaires à une application pratique, l'élastomère a besoin d'être vulcanisé ou réticulé, c'est-à-dire, un réseau tridimensionnel qui doit relier les chaînes entre elles doit être formé.

La vulcanisation par le soufre a été découverte par Goodyear en 1839 et brevetée par Hancock en 1844. Depuis cette découverte, la chimie du système de vulcanisation n'a cessé d'évoluer et implique différents composés. Les formulations contiennent alors, soit du soufre sous

forme élémentaire S_8 , soit des molécules donneuses de soufre, de type : thiuram disulfide,¹⁰ dithiobis-amine¹¹ ainsi que différents autres composés tels que l'oxyde de zinc, l'acide stéarique, un retardateur et un accélérateur. Des paramètres comme la solubilité des espèces dans l'élastomère sont des éléments importants dans la distribution des ponts de réticulation dans les réseaux formés.

La vulcanisation se déroule en trois étapes : l'induction pendant laquelle les propriétés n'évoluent pas fortement, la formation des pontages entre les chaînes qui donne lieu à une augmentation du module et la maturation qui est une phase d'évolution du réseau tridimensionnel avec une variation lente des propriétés.

Dans notre étude, ce système de vulcanisation est composé d'un agent de pontage (le soufre : S_8), d'un système activateur (acide stéarique et oxyde de zinc : ZnO), d'un accélérateur (le CBS : N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide), d'un retardateur de type sulfénamide. Ce type de système de vulcanisation conduit à la formation de ponts poly-, di- et monosulfure dont les proportions dépendent à la fois du rapport de concentration relatif du soufre et de l'accélérateur et de la température de vulcanisation. Lorsque les liaisons les plus stables (di- et monosulfure) sont plus nombreuses que les ponts polysulfure, un plus faible taux de réversion est observé en raison de la plus grande énergie de dissociation des liaisons C-S-C (274 kJ/mol) comparée à 257 kJ/mol pour les liaisons S-S.

Le CBS, appartient à la classe des accélérateurs dits « à action retardée », c'est-à-dire qu'il n'exerce pas d'action accélératrice sur les réactions chimiques intervenant tant qu'un certain domaine de température n'est pas atteint.

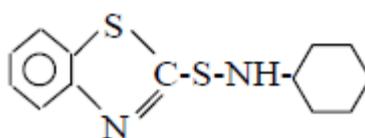


Figure 4 : Formule chimique de l'accélérateur N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide (CBS)

Le rôle du retardateur est d'augmenter le temps d'induction et de permettre au mélange de se conformer au moule par fluage sans pour autant, en principe, affecter les propriétés mécaniques finales du matériau. Il a pu être montré que la réalité est plus complexe.¹²

L'oxyde de zinc et l'acide stéarique interviennent dans la formation du complexe soluble par réaction avec l'accélérateur. La taille des particules d'oxyde de zinc, leur surface spécifique et

leur état de dispersion dans le mélange sont des paramètres critiques quant à l'activité du ZnO.¹³ Par ailleurs, même si de nombreux travaux ont été consacrés à leur rôle, il reste encore des débats en cours au sujet des mécanismes mis en jeu et des nombreux composés de réaction intermédiaires intervenant.

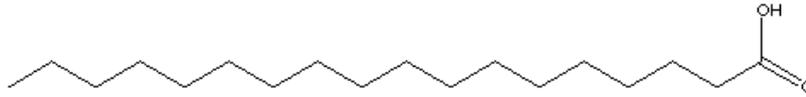


Figure 5 : Formule chimique de l'acide stéarique

Les formulations étudiées (Tableau 2) comprennent également une résine agissant à plusieurs niveaux : lors de la mise en œuvre avec un effet de plastification à l'état non vulcanisé et pour atteindre des propriétés finales correspondant à une rigidité visée après vulcanisation sans incorporation d'huile.

Les mélanges que nous avons étudiés sont des mélanges modèle et ont tous été élaborés chez Michelin, puis envoyés au laboratoire où ils sont conservés à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les formulations appelées *ML0*, *ML3* et *ML6* sont constituées du polybutadiène étudié dans le chapitre III auquel a été rajouté le noir de carbone ainsi qu'une formule de vulcanisation type comme indiqué dans le Tableau 2 dans lequel la composition est exprimée en phr (per hundred grams of rubber). La seule variable de ces formulations est la quantité d'antioxydant. Une formulation ne contenant pas l'antioxydant 6PPD utilisé précédemment (*ML0*) et deux formulations contenant 3 (*ML3*) et 6 phr (*ML6*) de 6PPD respectivement.

	ML0	ML3	ML6
Polybutadiène		← 100 →	
Noir de carbone		← 65 →	
6PPD	0	3	6
Soufre		← 0,8 →	
CBS		← 1,6 →	
ZnO		← 4 →	
Acide stéarique		← 3 →	
Retardateur de type sulfénamide		← 0,15 →	
Résine		← 1 →	

Tableau 2 : Composition (en phr) des différents mélanges ML0, ML3 et ML6

Quelques informations concernant les constituants de la formulation sont données dans la suite de ce chapitre. Pour des raisons de confidentialité, le noir de carbone, le retardateur et la résine ne peuvent être précisées.

1.1.2.1 Schéma réactionnel général

Le schéma réactionnel général correspondant (Figure 6) a été proposé par Morrison et Porter en 1984.¹⁴ La période d'induction correspond à la chimie des agents vulcanisant avec ouverture du cycle à huit atomes de soufre. Durant la réticulation, le complexe activé forme des pontages à plusieurs atomes de soufre. Lors de la maturation, des réarrangements interviennent au sein de ces pontages via des réactions secondaires.

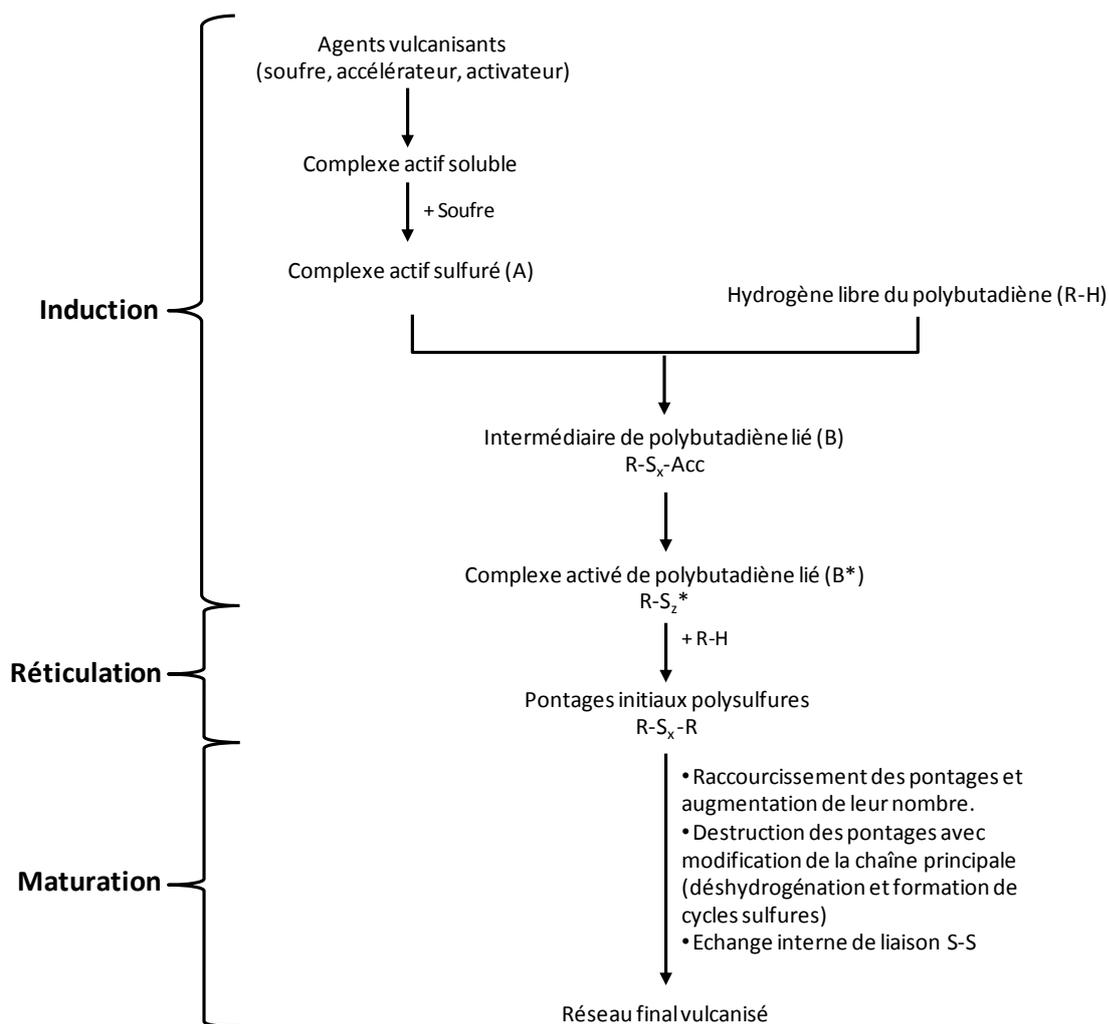


Figure 6: Schéma général de la vulcanisation au soufre pour le polybutadiène.¹⁴

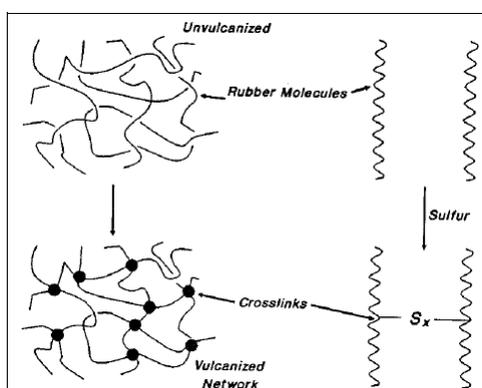


Figure 7 : Formation d'un réseau par les ponts sulfures, x allant de 1 à 10.¹⁵

Dans un réseau tridimensionnel, (Figure 7) la longueur des ponts sulfure varie de 1 à 9 atomes de soufre au maximum selon Morrison et Porter.¹⁴ La stabilité en température des réseaux formés est fortement dépendante de cette longueur : des ponts mono- ou disulfure étant plus

stables que des ponts polysulfure. Dans tous les cas, la vulcanisation d'un élastomère nécessite :

- un apport d'énergie, le plus souvent d'origine thermique,
- l'existence ou la création de sites réactifs sur les chaînes macromoléculaires : il s'agit le plus souvent d'insaturations,
- un agent de vulcanisation qui peut se fixer lui-même sur les chaînes macromoléculaires. Le soufre en présence d'activateur et d'accélérateur (bon équilibre entre les différentes propriétés exigées) est de loin, le système le plus utilisé.

Certaines des propriétés mécaniques peuvent être considérablement améliorées lorsque le degré de réticulation augmente (nombre de ponts), tandis que d'autres se dégradent, comme le montre la Figure 8. D'une manière générale, la vulcanisation des élastomères permet d'augmenter l'élasticité, mais réduit leurs propriétés à la rupture au-delà d'un certain seuil. L'optimum de vulcanisation pour une application donnée sera donc toujours un compromis et dépendra de l'application visée.

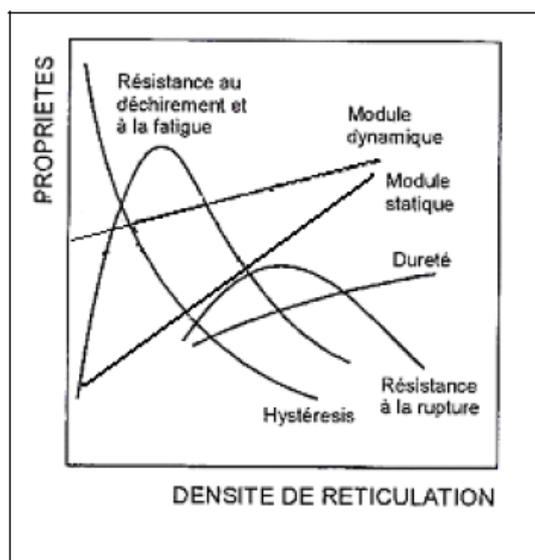


Figure 8 : Influence de la densité de réticulation sur différentes propriétés mécaniques.¹⁶

Les réactions de vulcanisation à haute température ne seront pas détaillées d'avantage dans la mesure où toutes les formulations étudiées seront à l'état non vulcanisés. Néanmoins, l'ajout de tous ces additifs va complexifier notre étude puisqu'il est connu que les molécules de faibles masses molaires migrent en surface. Le rôle du plasma sur ces molécules et sur leur

migration après exposition plasma pour créer dans la plupart des cas, des couches de faibles cohésion^{17,18,19} reste à déterminer. La formation de cette couche va également diminuer les propriétés d'adhésion des mélanges en supprimant la possibilité d'interdiffusion des chaînes entre les deux formulations lors du contact.

Dans la suite de ce chapitre, les mélanges seront toujours étudiés à l'état non vulcanisé.

1.2 Mise en œuvre

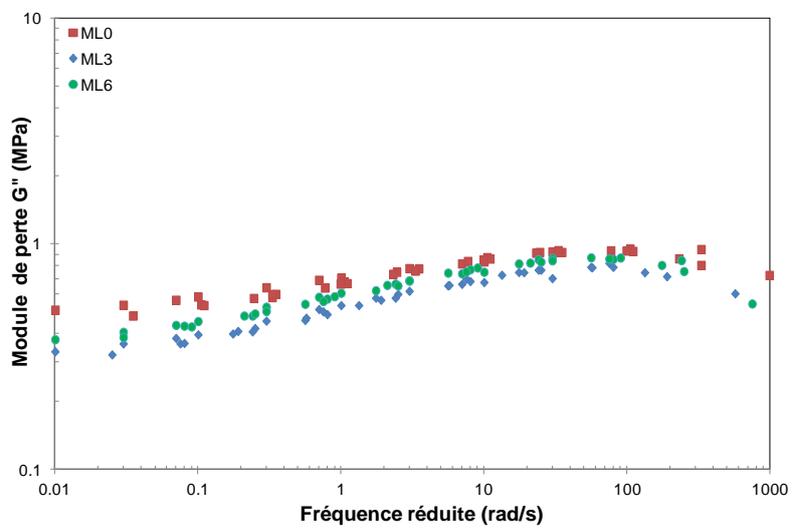
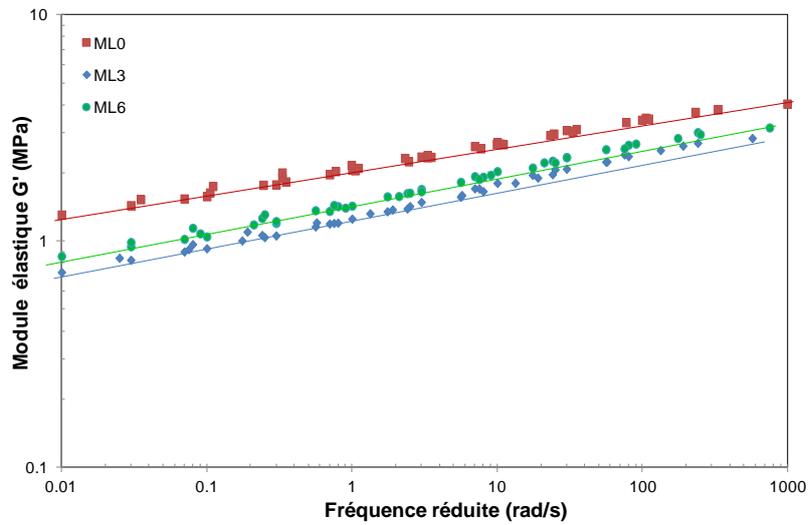
Les différents mélanges (*MLO*, *ML3* et *ML6*) sont mis en œuvre dans les mêmes conditions que les films de BR. Des films d'élastomères de 2 mm d'épaisseur sont fabriqués entre des films de Mylar®, sous presse (pour les mesures de mouillabilité, de tack et d'XPS) selon le protocole suivant :

- Mise sous presse à 90 °C sans pression pendant 5 min, pour permettre à l'élastomère de fluer. Le temps a été diminué par rapport au BR pour limiter la migration des additifs en surface ;
- 5 cycles de compression/décompression d'une durée de 30 s ;
- Mise sous pression (1,16 MPa) pendant 10 min ;
- Refroidissement des plateaux à l'aide d'un circuit d'eau froide pendant 15 min.

Une fois que ces mélanges sont sous forme de films, il est possible d'étudier l'influence de l'exposition plasma sur les propriétés de surfaces des différentes formulations. Le film de protection de Mylar® est pelé juste avant l'exposition plasma.

L'influence de l'addition de quantités variables d'antioxydant sur les propriétés massiques des différentes formulations a été déterminée par rhéologie. Le principe de cette mesure consiste à imposer une sollicitation sous cisaillement aux différents mélanges, à une déformation imposée de 3 %, tout en faisant un balayage en fréquence (de 30 Hz à 0,01 Hz) et ce, pour plusieurs températures (80 °C, 60 °C, 40 °C et 25 °C). Le principe de superposition temps-température (décrit dans le chapitre I) est ensuite appliqué afin d'élargir la gamme de fréquence. La Figure 9 présente les courbes rhéométriques des trois mélanges étudiés en fonction de la fréquence réduite. Le module élastique est supérieur au module de perte correspondant au comportement caoutchoutique du matériau. G'' est cependant important et la composante visqueuse ne peut être négligée ($G'' \approx G'/2$). Il est possible de remarquer que l'absence d'antioxydant conduit à des valeurs du module élastique des mélanges plus élevées. La quantité d'antioxydant dans le mélange n'affecte pas de manière significative ces valeurs.

Ce résultat traduit vraisemblablement la protection des chaînes élastomères par l'antioxydant lors du mélangeage contre des effets d'allongement de chaînes suite à la formation de radicaux libres et à leur recombinaison.



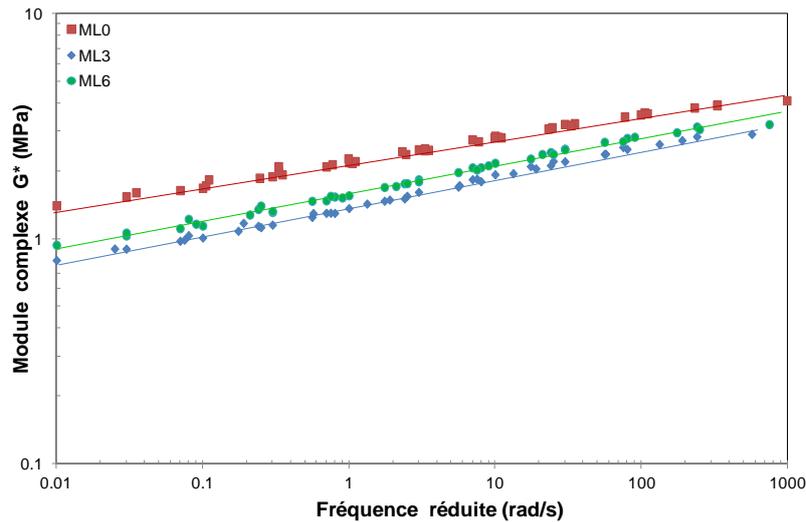


Figure 9 : Evolution des modules élastique G' , de perte G'' et complexe G^* des différentes formulations.

1.3 Propriétés de surface des mélanges élastomères

Les essais préalables réalisés nous ont conduits à sélectionner différentes expositions plasma qui seront retenues pour l'étude des formulations dans ce chapitre :

- 5 W 5 min, 5 et 20 cm,
- 60 W 30 s, 5 et 20 cm.

Dans cette partie du manuscrit, nous allons donc caractériser les modifications de surface induites par les quatre conditions d'exposition plasma sur des mélanges non vulcanisés grâce à des mesures de mouillabilité et de spectroscopie de photoélectrons X.

1.3.1 Energie de surface par mouillabilité des mélanges élastomères non traités

Dans le Tableau 3, sont reportées les valeurs d'angle de contact θ du diiodométhane (θ_{diiodo}) et de l'eau (θ_{eau}), ainsi que le travail d'adhésion entre l'élastomère et le diiodométhane ($W_{\text{solide/diiodo}}^{\text{d}}$) et entre l'élastomère et l'eau ($W_{\text{solide/eau}}^{\text{nd}}$).

	Angle de contact (°)		Travail d'adhésion (mJ/m ²)	
	θ_{eau}	θ_{diiodo}	$W_{\text{ML/diiodo}}^{\text{d}}$	$W_{\text{ML/eau}}^{\text{nd}}$
ML0	109	60	76	0
ML3	107	46	86	0
ML6	107	53	81	1,4

Tableau 3 : Valeurs des angles de contact et des énergies de surface pour les différentes formulations (ML0, ML3 et ML6) étudiées avant traitement plasma.

θ_{diiodo} varie avec la concentration en antioxydant de façon non linéaire. La valeur la plus faible est mesurée pour *ML3* (~ 46°) et la valeur la plus élevée pour *ML0* (~ 60°).

On peut comparer ces valeurs à celles obtenues dans le cas des BR non formulés. La valeur de θ_{diiodo} pour *BR* auquel n'a pas été incorporé de 6PPD est de 66° alors qu'elle est égale à 60° pour *ML3*. Pour ce qui concerne *BR + AO* qui contient la même quantité d'antioxydant que *ML3* (3phr), θ_{diiodo} est identique à la valeur obtenue pour *ML3* (46°). Il semble donc bien que l'angle de contact du diiodométhane soit directement relié à la quantité de 6PPD présent à la surface du matériau. Un angle intermédiaire (~ 53°) est déterminé pour *ML6*. Lorsque la quantité d'antioxydant augmente, il peut être supposé qu'une certaine quantité ait pu être transférée sur le substrat de moulage lors de l'élimination du film de protection comme le montrent la variation des valeurs des angles de contact de l'eau déterminés sur le film de protection après pelage de l'élastomère (Figure 10). Cette technique n'apporte pas d'information concernant les constituants transférés mais met en évidence de légères différences sur les films de Mylar® après séparation. Une détermination précise par XPS, par exemple, n'a pas été effectuée.

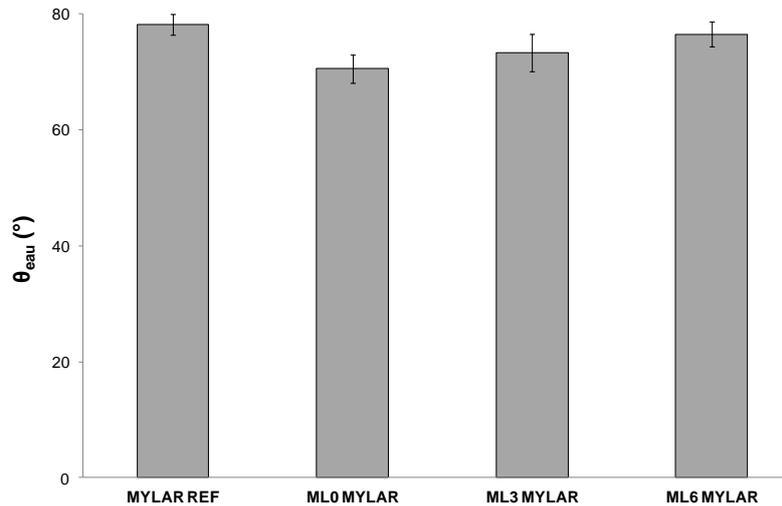


Figure 10 : Angles de contact de l'eau sur le film de protection de Mylar® après pelage du mélange élastomère comparés à celui déterminé sur ce même film avant mise en contact.

Les valeurs de θ_{eau} sont identiques pour *ML0*, *ML3* et *ML6*. Il n'y a donc pas d'influence de la composition chimique sur les interactions entre les espèces en surface des mélanges et l'eau. Ces angles de contact mettent en évidence des interactions dispersives ($W_{\text{ML/diiodo}}^{\text{d}}$) élevées et des interactions non dispersives ($W_{\text{ML/eau}}^{\text{nd}}$) très faibles ou nulles.

1.3.2 Energie de surface par mouillabilité des mélanges élastomères traités

Pour les échantillons traités, les mesures d'angle de contact sont effectuées uniquement avec l'eau. Comme dans le chapitre III, les mesures de mouillabilité sont réalisées immédiatement après traitement plasma, elles sont notées t0h.

La Figure 11 présente les résultats obtenus pour les trois échantillons. La ligne rouge en pointillés indique la valeur de l'angle de contact θ_{eau} obtenu pour les formulations non traitées.

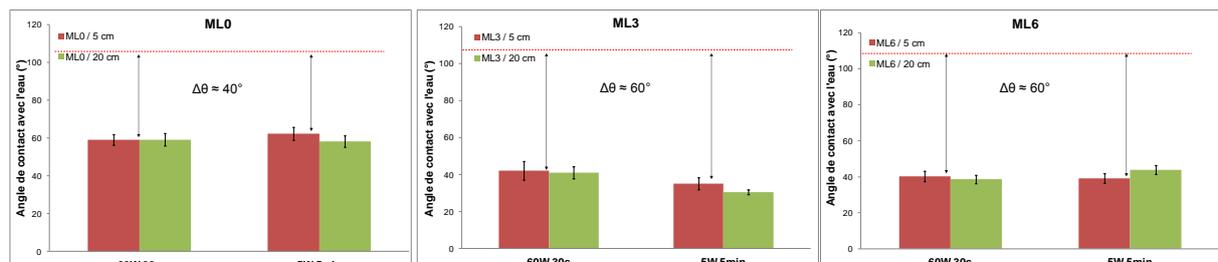


Figure 11 : Comparaison des valeurs d'angle de contact de l'eau pour *ML0*, *ML3* et *ML6* juste après exposition au plasma (t0h).

Notons tout d'abord la très bonne reproductibilité des résultats puisque ces mesures ont été réalisées sur différents échantillons et répétées deux fois. Nous observons un abaissement important de θ_{eau} quelles que soient les conditions de traitement plasma appliquées. Les angles passent de valeurs de l'ordre de 107° à des valeurs inférieures ou égales à 60° . Cette diminution traduit une augmentation des interactions interfaciales solide/eau qui peut être attribuée à une oxydation de la surface de la formulation consécutive à l'exposition plasma. Quel que soit le matériau, la puissance, le temps de traitement ou la distance n'ont pas d'influence significative sur les valeurs d'angle de contact. Il est possible d'observer cependant que $\Delta\theta_{\text{eau}}$ est inférieure ($\approx 40^\circ$) pour *MLO* comparé à la variation d'environ 60° pour les mélanges contenant de l'antioxydant. L'ajout de 6PPD rend la surface plus sensible à l'exposition plasma, mais la concentration n'a pas d'incidence majeure. En d'autres termes, quelle que soit l'exposition plasma appliquée, la sensibilité des échantillons au traitement est la même. Un seuil énergétique a été franchi et il n'est pas possible de discriminer l'influence des différents paramètres du plasma (puissance, temps de traitement et distance).

Ces comportements observés sont du même type que ceux observés pour les polybutadiènes (voir chapitre III). La diminution de l'angle de contact était également observée pour les différents BR et pour toutes les conditions d'exposition plasma étudiées. Les conditions plasma 60 W / 30 s et 5 W / 5 min ainsi que les deux positions 5 cm et 20 cm conduisent cependant à des effets significativement différents pour le *BR*. Une valeur de $\Delta\theta_{\text{eau}}$ significativement plus élevée (70°) comparée à celle observée pour *MLO* ($\approx 40^\circ$) pour une exposition de 60 W / 30 s indépendante de la position peut être noté. Par ailleurs, une variation plus faible et dépendante de la position dans le réacteur pour une exposition à 5 W / 5 min est obtenue pour *BR*. Pour une distance plus faible de l'échantillon (5 cm), $\Delta\theta_{\text{eau}}$ est de l'ordre de $30 - 40^\circ$ alors qu'elle atteint 50° pour une distance plus éloignée (20 cm). Les mesures n'ayant pas été réalisées dans ces mêmes conditions pour BR dans lequel 3 phr de 6PPD ont été incorporés, il n'est pas possible de comparer les résultats pour le *ML3*. Cependant, les conditions de traitement (60 W / 5 min 5 cm et 20 cm ainsi que 5 W / 30 s 5 cm et 20 cm) conduisent à des variations plus importantes. La formulation des élastomères conduit donc en quelque sorte à un lissage du comportement. Le rôle du noir de carbone pourrait en particulier être avancé pour un effet de protection connu sur les phénomènes d'oxydation.⁴

1.3.3 Cinétique de vieillissement – Recouvrement hydrophobe après exposition plasma

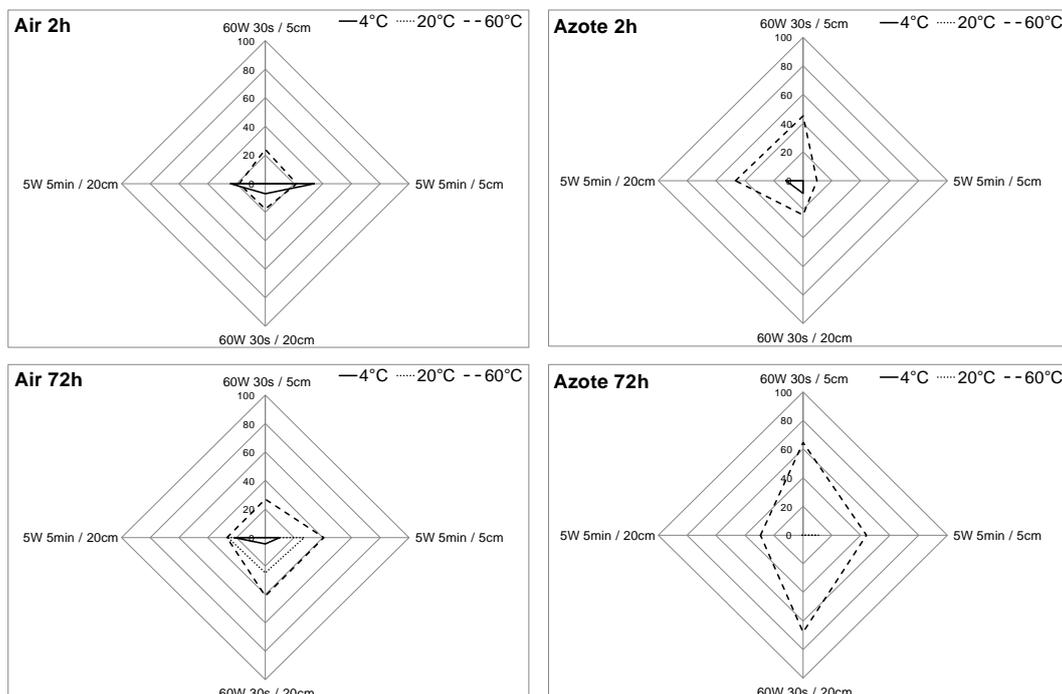
Afin de préciser l'évolution des surfaces après les différentes expositions plasma et de distinguer le rôle des mécanismes de recombinaison des radicaux conduisant à la réticulation ou à l'oxydation superficielle, les cinétiques de vieillissement ont été suivies dans différentes conditions de vieillissement en considérant à la fois la nature de l'environnement (air et azote) et trois températures de conservation : 4 °C, T_{amb} (≈ 20 °C), 60 °C conformément à la démarche entreprise dans le chapitre III. Nous avons calculé la perte d'efficacité du traitement décrite précédemment.

Les résultats obtenus en mouillabilité ont montré que 72 h de vieillissement permettaient d'atteindre un plateau. Les calculs de variation maximale ont été réalisés dans les conditions de traitement indiquées dans le Tableau 4 et après 72 h de vieillissement.

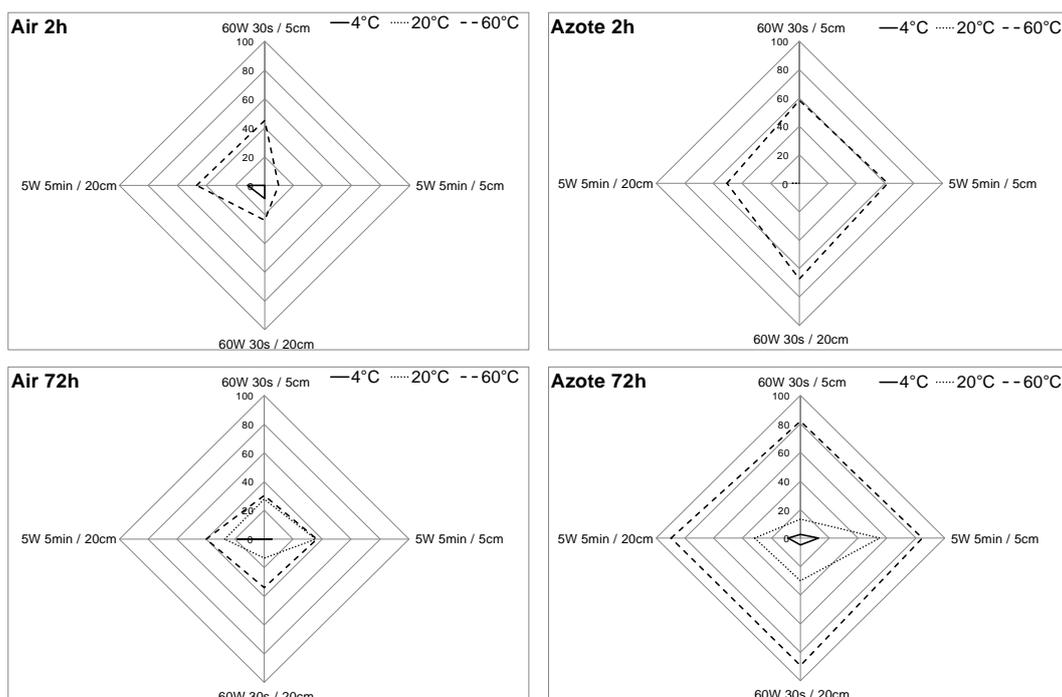
Atmosphère	Température (°C)
Air	4, 20 et 60 °C
Azote	

Tableau 4 : Conditions de traitement mises en œuvre pour le suivi de la perte d'efficacité du traitement au cours du temps pour *ML0*, *ML3* et *ML6*.

ML0



ML3



ML6

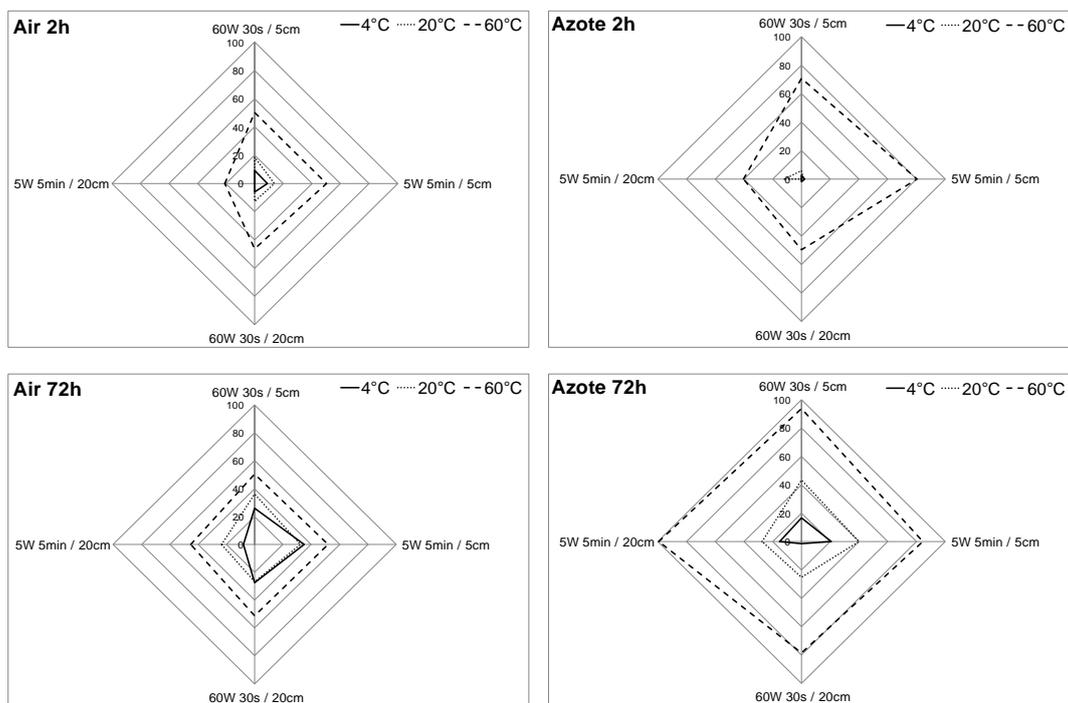


Figure 12 : Cinétique de recouvrement hydrophobe pour *ML0*, *ML3* et *ML6* modifiés par exposition plasma sous air et sous azote.

Ces résultats permettent de mettre en évidence le rôle majeur de la température sur les effets de vieillissement des surfaces traitées. La température a un impact direct sur la réorientation et

la mobilité des macromolécules des formulations élastomères. De plus, dans le cas des mélanges, l'effet de la température ne sera pas limité à la chaîne élastomère. Les additifs sont des composés de faibles masses moléculaires. Leur migration dépend plus particulièrement de leur solubilité et de leur diffusion dans la matrice polymère. Si la quantité d'un composé est supérieure à sa limite de solubilité, la migration de l'espèce conduira à un phénomène d'efflorescence. Cette solubilité dépend à la fois de la température et des interactions entre les chaînes polymères et l'espèce considérée mais également entre les différents constituants présents dans le mélange. La N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-1,4-phénylènediamine qui est l'antioxydant ajouté aux mélanges en concentration variable possède un point de fusion de l'ordre de 45 °C. Dans le domaine de température exploré, cette molécule passe donc de la forme d'un composé cristallisé à un liquide et sa solubilité dans le milieu en sera encore davantage affectée. Il faut également noter que d'autres constituants du système de vulcanisation sont affectés par la température comme cela a pu être montré, par exemple, pour le CBS, l'accélérateur utilisé dans la formulation.²⁰ La solubilité du CBS augmente fortement dans différents élastomères (SBR, NBR et EPDM) à 60 °C comparé à la valeur à température ambiante. La différence entre les élastomères a, en partie, été attribuée à la différence de polarité des polymères et du CBS tel qu'indiqué par leurs paramètres de solubilité.

Le soufre élémentaire présente également une solubilité très faible dans les élastomères et l'efflorescence du soufre est un phénomène bien connu dans le domaine de la caoutchouterie. Il a été montré que le soufre pouvait être identifié comme soluble ou insoluble en fonction de sa solubilité relative dans le disulfure de carbone. Le soufre soluble, le plus stable, molécule cyclique comprenant 8 atomes de soufre cristallise sous forme orthorhombique et se transforme à 95,5 °C en forme monoclinique. Lors d'un chauffage rapide, la transformation en forme monoclinique ne se produit pas et le cristal orthorhombique fond à 112,8 °C. Cette température est plus faible que la température de fusion de la forme monoclinique (119 °C).²¹ La limite de solubilité dépend du polymère considéré. Pour un caoutchouc naturel, les valeurs sont égales à 0,8 et 6,1 phr respectivement à 30 et 100 °C alors que pour un copolymère d'éthylène, propylène, diène, les valeurs sont de 0,8 et 2,0 phr. Ces valeurs n'ont pas été trouvées dans la littérature pour le polybutadiène mais sont vraisemblablement du même ordre de grandeur : inférieur à 1 pour 30 °C et de l'ordre de quelques phr à 100 °C. Notons également que le soufre est considéré comme étant une molécule avec un caractère purement dispersif.¹⁹ Quant au stéarate de zinc, les travaux de Terregrosa-Coque et al²², ont montré que la migration était favorisée pour une certaine plage de température (80-120°C). La diffusion des espèces, deuxième paramètre intervenant dans les processus de migration, caractérise la

mobilité de celles-ci dans la matrice polymère et augmente également avec la température. Elle dépend de la structure, de la masse moléculaire ainsi que des charges présentes dans le matériau. L'interdépendance de ces paramètres rend l'interprétation détaillée très complexe. Nos résultats mettent clairement en évidence que le recouvrement hydrophobe est piloté en priorité par la température et ce, quel que soit le mélange considéré et les conditions de traitement. L'effet de l'environnement est secondaire tout du moins à 4 °C et à la température ambiante (Figure 13). En effet, il est tout particulièrement intéressant de constater que ce recouvrement devient plus important à 60 °C sous atmosphère inerte (azote). Les valeurs de *L* sont de l'ordre de 40-50 % à l'air quel que soit le mélange considéré alors qu'en atmosphère d'azote, *L* est légèrement plus élevé pour *ML0* et atteint 90 % pour *ML3* et *ML6*. Ainsi, le recouvrement est plus important quand l'antioxydant est introduit dans le mélange. Le rôle de la solubilité et du changement d'état de la 6PPD sont ainsi mis en évidence.

Il faut rappeler que l'effet prédominant de la température sur le vieillissement des BRs est conforme au comportement qui avait été observé précédemment. Par contre, le recouvrement hydrophobe était sensiblement ralenti par l'introduction de l'antioxydant au BR : *L* passait alors de 80 % à 50-60 %. L'environnement avait, par ailleurs, un effet faible sur cette évolution. La formulation du polybutadiène est donc responsable des modifications de comportement et que la seule présence de l'antioxydant ne peut pas expliquer. La quantité d'antioxydant n'intervient pas car les résultats obtenus pour *ML3* et *ML6* sont identiques. C'est en atmosphère azotée, i.e. lorsque l'oxydation est inhibée lors du vieillissement, que la différence est la plus significative puisque le recouvrement hydrophobe conduit à une hydrophobicité des surfaces quasiment identique à celle avant exposition plasma. La comparaison avec le comportement des BRs indique que la fonctionnalisation oxydative des chaînes et ses conséquences n'est pas responsable exclusivement du recouvrement observé. La migration d'autres constituants peu polaires est favorisée par l'environnement azoté. Le soufre élémentaire, la chaîne aliphatique de l'acide stéarique et la résine sont les constituants principaux à considérer dans les mécanismes mis en jeu. L'analyse de surface par XPS doit être en mesure de nous apporter des informations de composition chimique complémentaires.

1.4 La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les analyses XPS nous ont permis d'étudier l'extrême surface de nos échantillons avant et après plasma et également après vieillissement. Il est également important de rappeler que ces

mesures sont effectuées sous ultra haut vide (UHV), ce qui peut favoriser la migration de certaines molécules de faible masse molaire en surface.

1.4.1 Analyses des mélanges non traités

Les analyses XPS ont été menées sur les formulations non traitées dans un premier temps. Le spectre de survol pour *ML0* est porté sur la Figure 13. Les autres formulations (*ML3* et *ML6*) présentant les mêmes spectres de survol ne sont pas présentés.

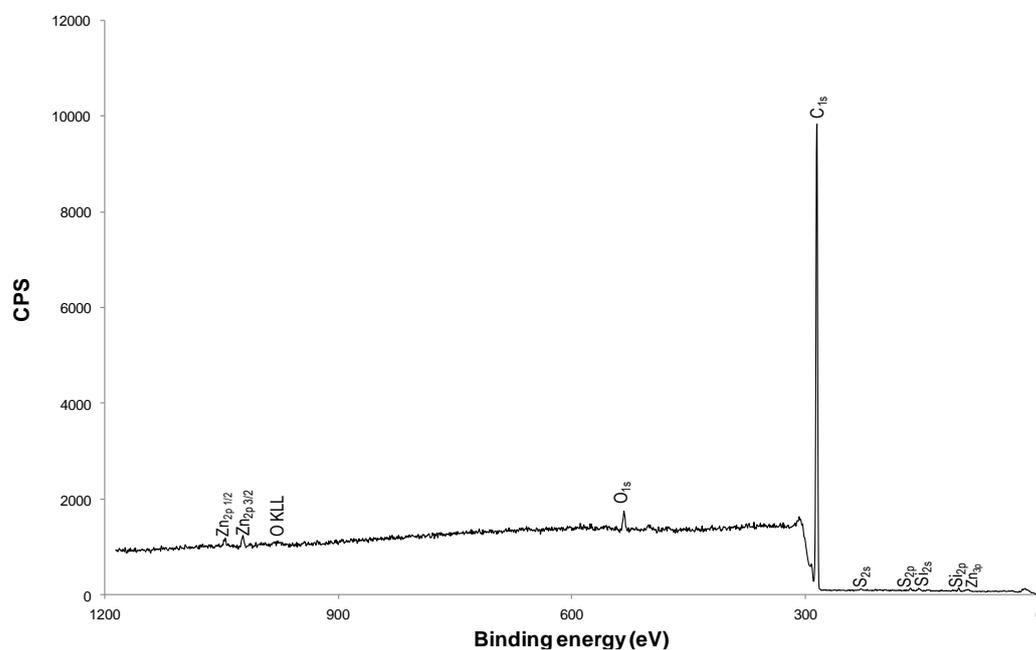


Figure 13 : Spectres de survol XPS pour *ML0*.

Le Tableau 5 rapporte les pourcentages atomiques des éléments présents à l'extrême surface des mélanges, obtenus à partir de ces spectres de survol.

On retrouve, comme dans le cas du polybutadiène, un fort taux de carbone (> 93 %), une faible oxydation de surface (~ 2 - 3 % d'oxygène). Des traces de soufre et de zinc sont également identifiées en surface. Le soufre peut correspondre à la fois au soufre libre introduit dans la formulation ou à l'accélérateur CBS et au retardateur qui en contiennent. Le zinc traduit la présence de l'oxyde également ajouté à la formulation.

	C 1s %	O 1s %	N 1s %	Si 2p %	S 2p %	Zn 2p3/2 %
	(% atomique)					
ML0	96,9	1,8	/	0,8	0,3	0,3
ML3	93,1	3,2	0,6	2,6	0,4	0,1
ML6	97,1	2,0	/	0,6	0,2	0,2

Tableau 5 : Pourcentages atomiques des éléments présents en surface pour *ML0*, *ML3* et *ML6*.

Différents additifs de la formulation contiennent de l'azote. Par ailleurs, nous avons pu voir dans le chapitre précédent que l'azote n'était pas détecté avant exposition plasma pour l'échantillon *BR + AO* qui en contient 3 phr. Il faut noter que si *ML3* présente une faible quantité d'azote (0,6 %), ce n'est pas le cas pour *ML6*. Deux hypothèses peuvent être avancées. La première est que la quantité plus importante d'antioxydant conduit à une couche de faible cohésion qui est transférée sur le film de PET lors du pelage du film après l'étape de moulage et avant exposition plasma. Nous avons vu précédemment par mouillabilité que ce transfert est possible. La seconde est liée à la différence de distribution des additifs dans le mélange qui dépend de leurs proportions et des interactions échangées entre l'ensemble de ces additifs et de la matrice polymère.

Le silicium est vraisemblablement une contamination des mélanges qui est à attribuer à la présence de silice, charge communément utilisée dans les formulations élastomères.

Les spectres obtenus pour l'enveloppe C1s sont quasiment identiques pour les 3 formulations *ML0*, *ML3* et *ML6*. La Figure 14 donne l'exemple du spectre haute définition du C1s obtenu pour *ML0*. On note principalement une composante C1s correspondant aux liaisons C-C et des atomes de carbone oxydés en faible quantité.

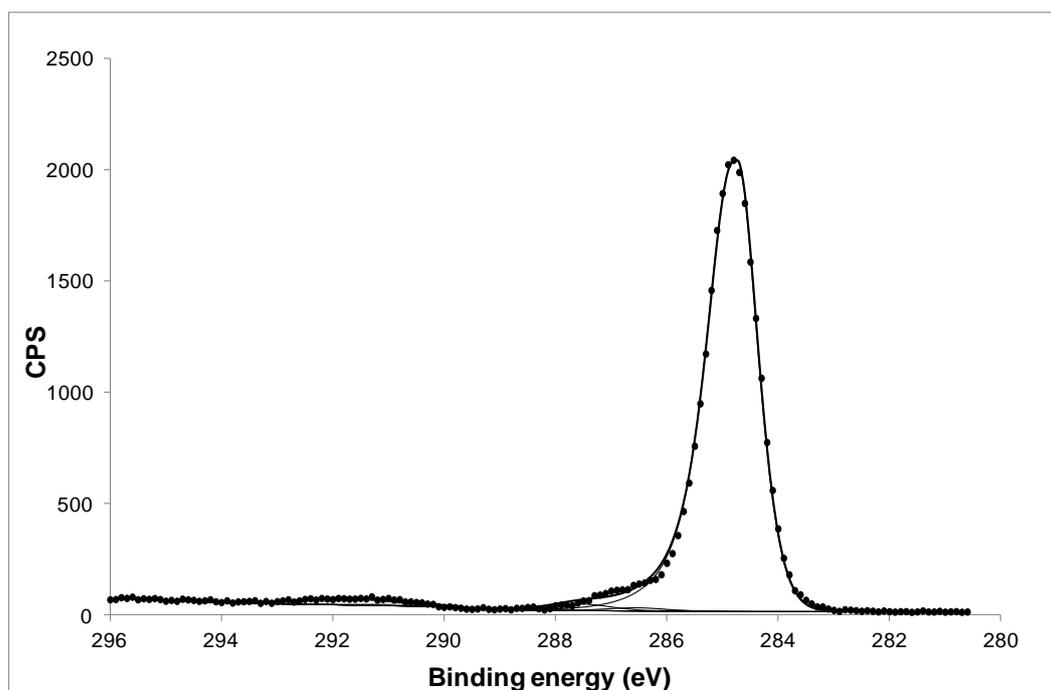


Figure 14 : Spectre haute définition de l'enveloppe C1s pour *ML0*.

Pour l'enveloppe O1s (Figure 15), on peut remarquer des environnements chimiques différents suivant la formulation étudiée. En effet, pour *ML0*, il n'y a que 3 environnements chimiques différents : $[\text{Si}-\underline{\text{O}}_2 + \text{C}-\underline{\text{O}}-\text{R}]$, $\underline{\text{O}}-\text{C}=\text{O}$ et $[\underline{\text{O}}-\text{Si} + \text{C}=\underline{\text{O}}]$. Pour *ML3* et *ML6*, on peut

ajouter un environnement chimique, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$. La proportion d' $[\text{O}-\text{Si} + \text{C}=\text{O}]$ est plus importante dans le cas de *ML3*. Les différents environnements chimiques et pourcentages atomiques des éléments de surface sont présentés dans le Tableau 6.

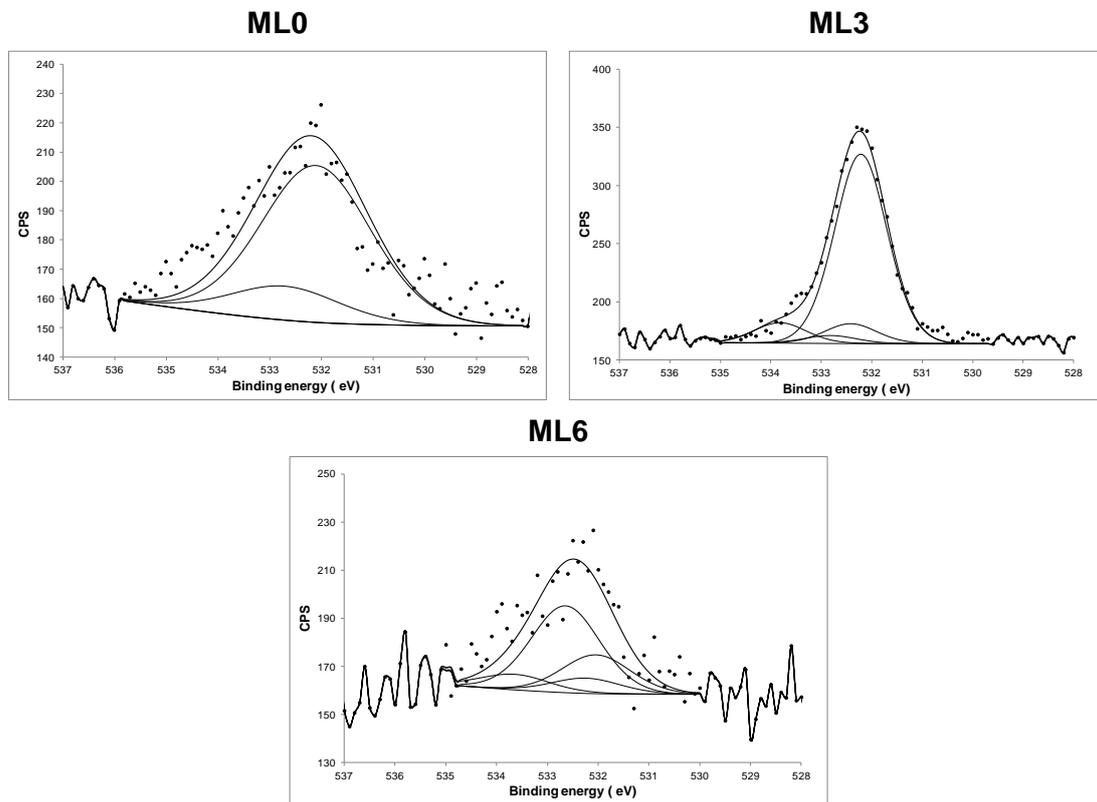


Figure 15 : Spectres haute définition de l'enveloppe O1s pour *ML0*, *ML3* et *ML6*.

Espèces	Binding Energy	ML0	ML3	ML6
	(eV)	(% at)		
<u>C</u> -C	284.8	95	94.8	93.3
<u>C</u> -COOR	285.3	/	0.6	0.6
<u>C</u> -OR	286.6	0.7	0.1	1.6
<u>C</u> =O	288	1.5	0.4	0.4
<u>C</u> OOOR	289	/	0.3	0.2
Satellite 1	291	0.5	0.4	1.8
Satellite 2	291.8	2.2	2.4	1.8
<u>C</u> -N	285.9	0.1	1	0.3
H ₂ <u>O</u>	535.7	/	/	/
O-C= <u>O</u>	532.1	/	8.3	9.8
<u>O</u> -C=O	533.6	0.1	8.5	9.8
<u>O</u> -Si / C= <u>O</u>	532	82.1	79.9	24.8
Si <u>O</u> ₂ / C <u>O</u> -R	532.6	17.8	3.3	55.6
S <u>O</u> x / S= <u>O</u>	531.3	/	/	/

Tableau 6: Différents environnements chimiques liés au carbone et à l'oxygène présents avant traitement plasma pour *ML0*, *ML3* et *ML6*.

On peut noter que ces environnements chimiques sont comme attendu plus complexes que dans le cas des polybutadiènes en raison des différents additifs ajoutés au BR. La présence de silicium sous forme de silice (SiO₂) est vraisemblablement liée à une pollution par des résidus de silice pouvant se trouver dans le mélangeur. Il faut relativiser la quantité présente sachant que le silicium est détecté en quantité faible (Tableau 5).

Les spectres haute définition pour l'azote, le zinc et le soufre sont présentés dans la partie annexe (Figure S13, Figure S14 et Figure S15) de ce manuscrit de thèse. Ces résultats servent de référence et permettent la comparaison avec les échantillons traités plasma.

1.4.2 Analyses des mélanges traités

Des analyses ont ensuite été réalisées pour différents échantillons ayant été exposés au plasma d'air, avant et après un vieillissement de 72 h à température ambiante.

Une seule condition plasma (60 W 30 s / 5 cm) a été choisie pour ces analyses car c'est l'une des conditions qui, comme nous le montrerons ultérieurement, conduit aux meilleures performances pour l'amélioration des propriétés adhésives. La Figure 16 représente le spectre de survol pour *ML0* exposé au plasma. Les spectres obtenus pour *ML3* et *ML6* sont globalement identiques à celui-ci.

Nous pouvons remarquer une nette augmentation du taux d'oxygène après exposition plasma due au greffage des fonctions oxygénées en surface. La comparaison des deux spectres de survol pour *MLO*, avant et après exposition plasma (Figure 13 et Figure 16 respectivement) montre, par exemple, clairement cette évolution.

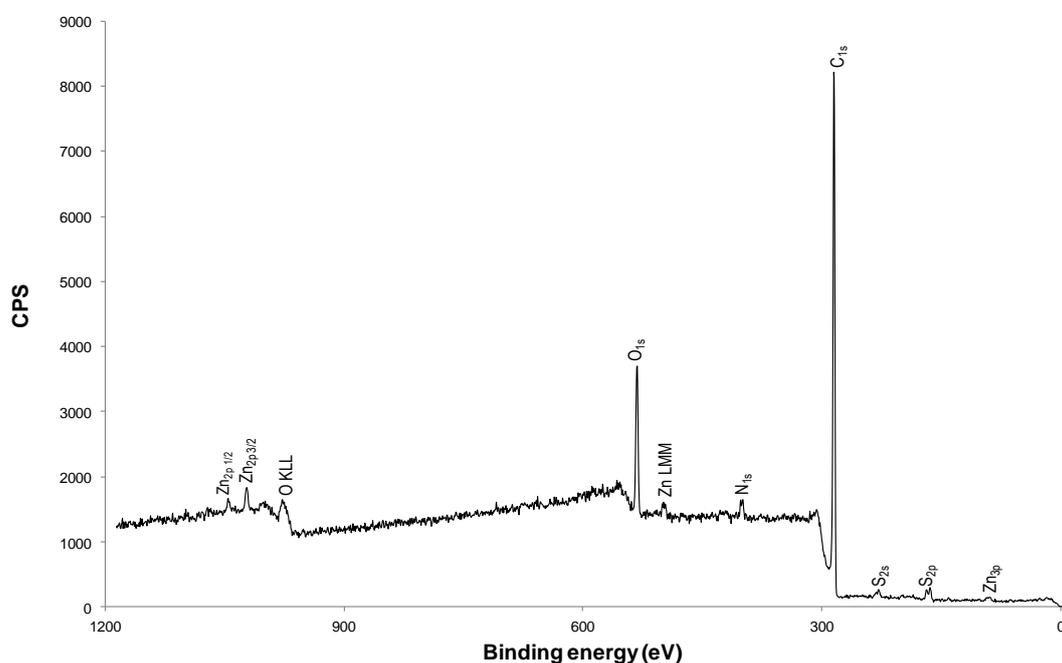


Figure 16 : Spectre de survol XPS pour *MLO* après exposition plasma 60 W 30 s / 5 cm.

Les compositions atomiques élémentaires de surface des mélanges traités 60 W 30 s / 5 cm sont rapportées dans le Tableau 7, sur lequel sont également rappelées les valeurs avant traitement pour faciliter la comparaison.

Eléments	ML0	Traitement plasma	ML3	Traitement plasma	ML6	Traitement plasma
	(% at)					
	60W 30s / 5cm		60W 30s / 5cm		60W 30s / 5cm	
C	96.9	84.6	93.1	78.6	97.1	80
O	1.8	10.0	3.2	13	2	11.4
N	/	2.8	0.6	4.7	/	6.5
Si	0.8	/	2.6	2	0.6	0.5
S	0.3	2.1	0.4	1.5	0.2	1.3
Zn	0.3	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4
O/C	0.0	0.1	0.03	0.17	0.02	0.14

Tableau 7 : Pourcentages atomiques des éléments présents pour *ML0*, *ML3* et *ML6* avant et après exposition plasma 60 W 30 s / 5 cm.

Il est clairement mis en évidence une augmentation conséquente du taux d'oxygène en surface (~ 10%) ainsi qu'une augmentation des taux d'azote et de soufre. Une certaine augmentation du taux de zinc est également observée mais la quantité reste faible.

Les quantités d'azote et de soufre après plasma augmentent avec le taux d'antioxydant dans les mélanges. Ainsi, si les additifs contenant de l'azote sont absents (ou quasi-absents) de la surface des mélanges avant plasma, le traitement conduit à une augmentation significative du taux d'azote en surface. La présence d'azote ne peut être attribuée exclusivement à la 6PPD puisque le mélange *ML0* qui n'en contient pas présente un taux d'azote de 2,8 % après traitement plasma. Ce résultat indique bien que l'ensemble des additifs contenant de l'azote (accélérateur, retardateur, résine et antioxydant) est susceptible de migrer en surface. On peut noter cependant que plus le taux d'antioxydant est élevé dans le mélange, plus le taux d'azote augmente mettant ainsi en évidence le rôle spécifique de la 6PPD sur la distribution des additifs dans les mélanges. Si on compare ces résultats obtenus avec ceux du *BR* ou du *BR + AO*, on observe les mêmes comportements : augmentation du taux d'oxygène et apparition de l'azote après exposition plasma.

Il faut noter également que la quantité de soufre à la surface de *ML0* après traitement est également plus élevée que celle présente en surface de *ML3* et *ML6*. La présence de l'antioxydant joue donc un rôle sur la distribution superficielle des additifs des mélanges.

Qu'en est-il sur les fonctionnalités induites par le traitement ? Les Figure 17, Figure 18, Figure 21, Figure 22 et Figure 23 présentent les spectres haute définition pour C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} , Zn_{2p} et S_{2p} pour les 3 formulations exposées au plasma d'air.

L'augmentation du nombre d'environnements chimiques après exposition plasma pour le carbone (Figure 17) est due au greffage des fonctions oxygénées et azotées en surface.

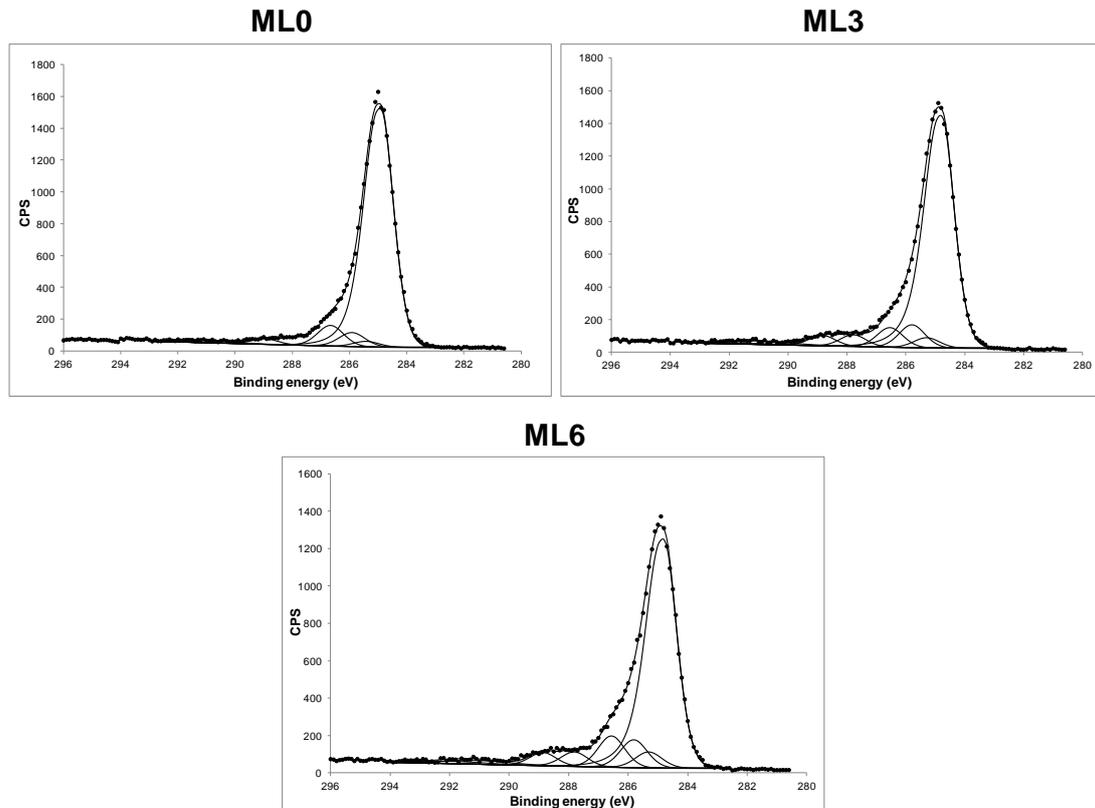


Figure 17 : Spectres haute définition de l'enveloppe C1s pour *ML0*, *ML3* et *ML6* après exposition plasma 60 W 30 s / 5 cm.

Dans le cas de l'oxygène (Figure 18), on remarque également une augmentation du nombre d'environnements chimiques après exposition plasma. Après ce traitement plasma, les environnements chimiques sont identiques contrairement à ce qui avait pu être observé avant plasma (Figure 15). Ces environnements chimiques sont différents de ceux obtenus dans le cas des polybutadiènes puisque l'on retrouve de l'oxygène lié au soufre avec des liaisons de type SO_x et $\text{S}=\text{O}$. Le Tableau 8 récapitule les différents environnements chimiques et leur quantification.

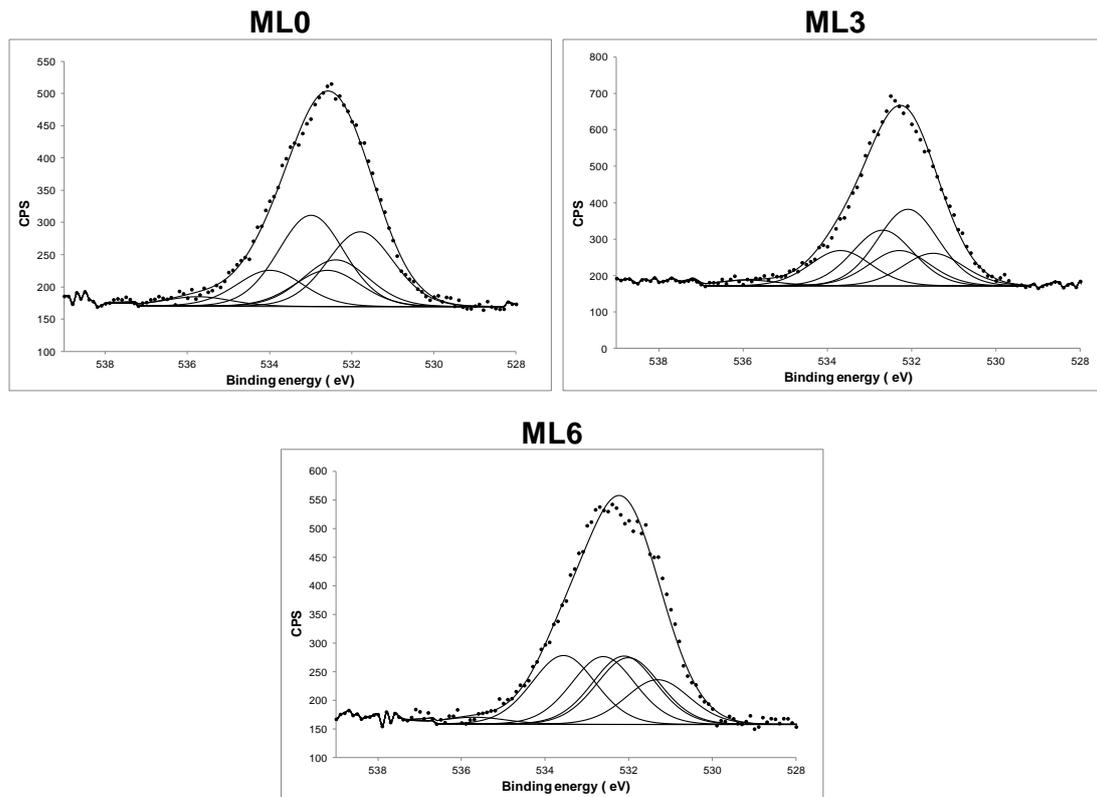


Figure 18 : Spectres haute définition de l'enveloppe O1s pour *ML0*, *ML3* et *ML6* après exposition plasma 60 W 30 s / 5 cm.

Notons tout d'abord la présence de traces d'eau (fortement fixée puisque les analyses sont faites après dégazage prolongé sous UHV) sur tous les échantillons traités indiquant leur caractère plus hydrophile. L'eau est toujours absente de la surface des mélanges avant exposition en accord avec le caractère hydrophobe déterminé par mouillabilité. La décomposition du pic est complexe en raison des molécules introduites dans les mélanges et il faut donc être extrêmement prudent quant aux résultats obtenus. Néanmoins, des fonctionnalités de type ester, éther mais également une oxydation du soufre libre sont clairement montrées.

Binding energy (eV)	ML0	Traitement plasma	ML3	Traitement plasma	ML6	Traitement plasma	
		(%at)					
		60W 30s / 5cm		60W 30s / 5cm		60W 30s / 5cm	
Espèces							
C-C	284.8	95.0	82.7	94.8	77.1	93.3	70.5
C-COOR	285.3	/	1.7	0.6	2.8	0.6	4
C-OR	286.6	0.7	6.0	0.1	5.3	1.6	7.9
C=O	288.0	1.5	2.0	0.4	3.2	0.4	3.7
COOR	289.0	/	1.6	0.3	2.8	0.2	3.4
Satellite 1	291.0	0.5	1.9	0.4	2.1	1.8	2.2
Satellite 2	291.8	2.2	/	2.4	0.5	1.8	1.3
C-N	285.9	0.1	4.1	1	6.2	0.3	7
H ₂ O	535.7	/	3.2	/	2.4	/	2.1
O-C=O	532.1	/	12.2	8.3	14.6	9.8	21.2
O-C=O	533.6	0.1	12.3	8.5	13.6	9.8	21.2
O-Si / C=O	532.0	82.1	16.0	79.9	23	24.8	20.6
SiO ₂ / CO-R	532.6	17.8	31.0	3.3	14.7	55.6	21
SO _x / S=O	531.3	/	25.3	/	31.7	/	13.9
N+-C	401.6	/	45.2	/	34.3	/	31.6
N-C	399.7	100.0	54.8	100.0	65.7	/	68.4
Si 2p 1/2 (Si-O ₂)	102.7	49.5	/	49.5	49.5	/	/
Si 2p 3/2 (Si-O ₂)	102.1	50.5	/	50.5	50.5	/	/
S 2p 1/2 (C-S, S-S)	165.3	49.5	27.5	49.5	27.9	/	28.5
S 2p 1/2 (C-S=O)	167.5	/	1.0	/	2.4	/	4.1
S 2p 1/2 (SO ₃ ⁻)	169.5	/	18.6	/	18.3	/	16.8
S 2p 1/2 (SO ₄ ²⁻)	170.4	/	2.4	/	0.9	/	0.1
S 2p 3/2 (C-S, S-S)	163.3	50.5	28.1	50.5	28.5	/	29.1
S 2p 3/2 (C-S=O)	166.2	/	1.0	/	2.5	/	4.2
S 2p 3/2 (SO ₃ ⁻)	168.3	/	19.0	/	18.6	/	17.1
S 2p 3/2 (SO ₄ ²⁻)	169.5	/	2.4	/	0.9	/	0.1
Zn 2p 3/2	1024.0	41.7	68.0	58.0	95.9	34.1	65.1
Zn 2p 3/3 (ZnO Cluster)	1022.3	58.3	32.0	42.0	4.1	65.9	34.9

Tableau 8 : Différents environnements chimiques liés aux différents éléments chimiques présents avant et après exposition plasma 60 W 30 s / 5 cm pour ML0, ML3 et ML6.

Pour le pic d'azote (Figure 21), nous pouvons observer la formation d'un environnement ionisé (C-N⁺). Cet environnement est observé pour toutes les formulations et peut être expliqué par l'effet du plasma sur la 6PPD. Cette observation a été en partie expliquée dans le chapitre III. En effet, lorsque l'élastomère contient un antioxydant, les procédés d'oxydation ont lieu préférentiellement sur la chaîne polymère. Les radicaux oxydés présents sur ces chaînes, de type peroxy, réagissent avec les molécules d'antioxydant et ces radicaux intermédiaires formés peuvent s'oxyder ou se déprotoner facilement pour ainsi former des benzoquinonediimines et empêcher la réticulation en surface. La formation d'intermédiaires issus de la réaction entre l'accélérateur et le retardateur est également envisageable.¹²

La composition chimique d'une pastille de 6PPD correspond au taux de carbone et d'azote attendu (90/10) (Figure 19 et Tableau 9). Il est montré que l'exposition plasma d'une pastille de 6PPD pure conduit à une forte oxydation (principalement sous forme O-C=O) et à la formation de C-N⁺. Cet effet est observé pour *BR* et l'ensemble des mélanges. Nous pouvons observer que *BR* + *AO* contenant la même quantité de 6PPD que *ML3* possède un taux de C-N⁺ identique. Par ailleurs, pour les mélanges, la contribution de la composante C-N⁺ diminue lorsque le taux de 6PPD dans le mélange augmente (Tableau 9 et Figure 21).

Ce qui est intéressant dans le cas de l'azote, c'est qu'on ne retrouve à aucun moment des liaisons N-O, qui pourrait provenir de l'oxydation de l'azote présent dans les différents additifs de la formulation. Cet effet a été décrit dans la première partie du chapitre III. En effet, l'oxydation de la 6PPD est facilitée dans un environnement oxygéné formant alors des radicaux nitroxyde NO•. Ces radicaux n'étant pas détectés avec l'XPS, des procédés de dissociation des liaisons N-O rentrent en jeu. Des réactions d'oxydation/recombinaison ont alors lieu et conduisent à des molécules non oxydées.

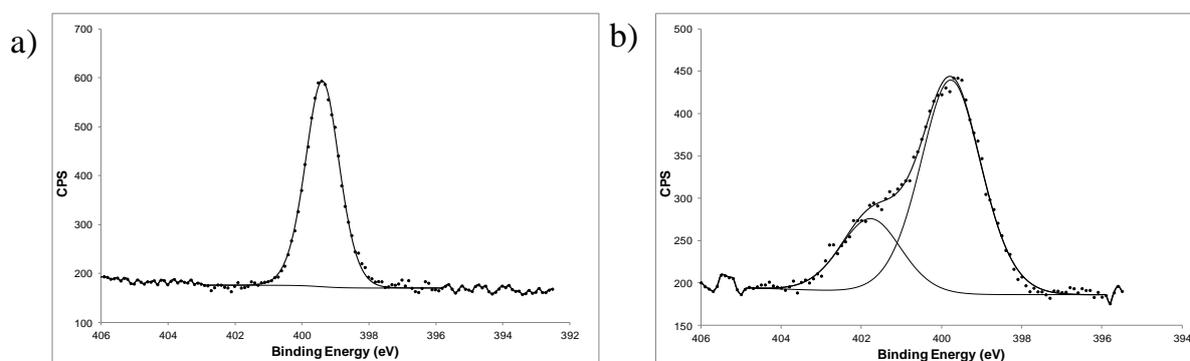


Figure 19 : Spectres haute définition de l'enveloppe N1s pour une pastille de 6PPD a) avant traitement plasma, b) après traitement plasma (60 W 5 min / 5 cm).

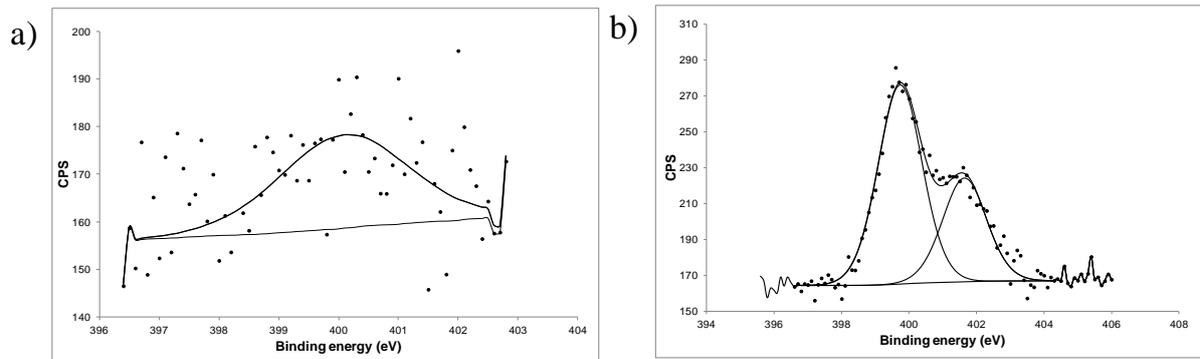


Figure 20 : Spectres haute définition de l'enveloppe N1s pour ML3 a) avant traitement plasma, b) après traitement plasma (60 W 30 s / 5 cm).

	Binding energy (eV)	Pastille 6PPD	BR + AO	ML0	ML3	ML6
		% atomique après exposition plasma				
C-N	399,8	74,6	67,7	54,8	65,7	68,4
C-N ⁺	401,7	25,4	32,3	45,2	34,3	31,6

Tableau 9 : Evolution des composantes C-N et C-N+ avant et après plasma pour la pastille de 6PPD, BR + AO et ML0, ML3 et ML6.

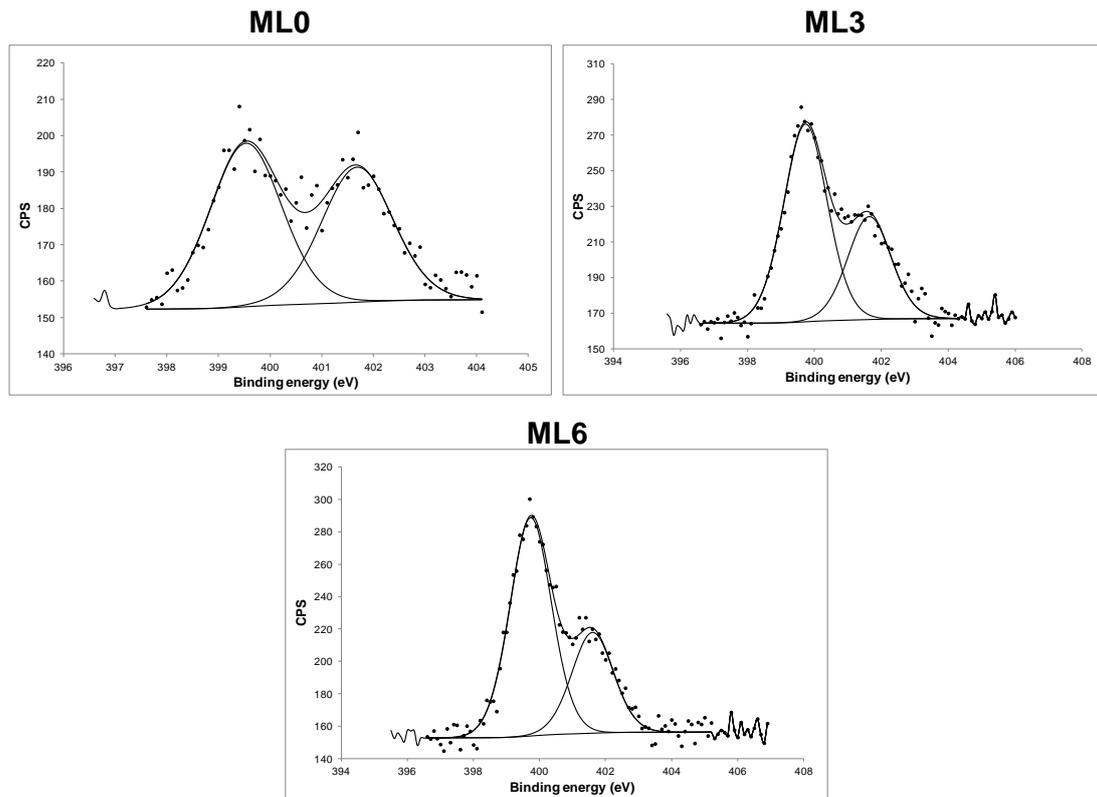


Figure 21 : Spectres haute définition de l'enveloppe N1s pour *ML0*, *ML3* et *ML6* après exposition plasma 60 W 30 s / 5 cm.

Il est important de noter que dans le cas de *ML3*, le zinc sous forme de cluster d'oxyde de zinc apparaissant à une énergie de liaison plus élevée (1024 eV) comparé à Zn (1022,4 eV) est observé en quantité bien inférieure à celle de *ML0* ou *ML6* (Figure 22).

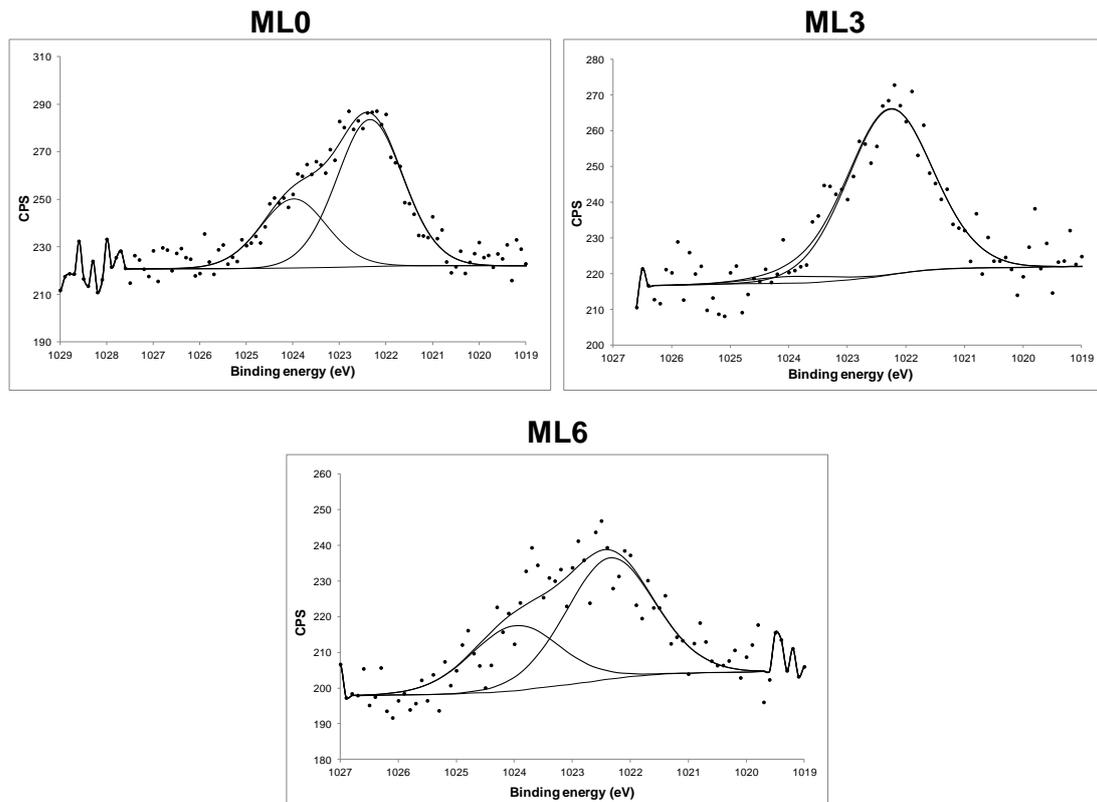


Figure 22 : Spectres haute définition de l'enveloppe Zn2p pour ML0, ML3 et ML6 après exposition plasma 60W 30s / 5 cm.

Enfin, pour le soufre (Figure 23) après exposition plasma, il y a une augmentation importante du nombre d'environnements chimiques mais surtout une forte oxydation sous forme SO_3^- . L'oxydation a également été mentionnée par Pastor-Blas et al¹⁷ pour un traitement plasma oxygène d'un SBR vulcanisé et chargé silice.

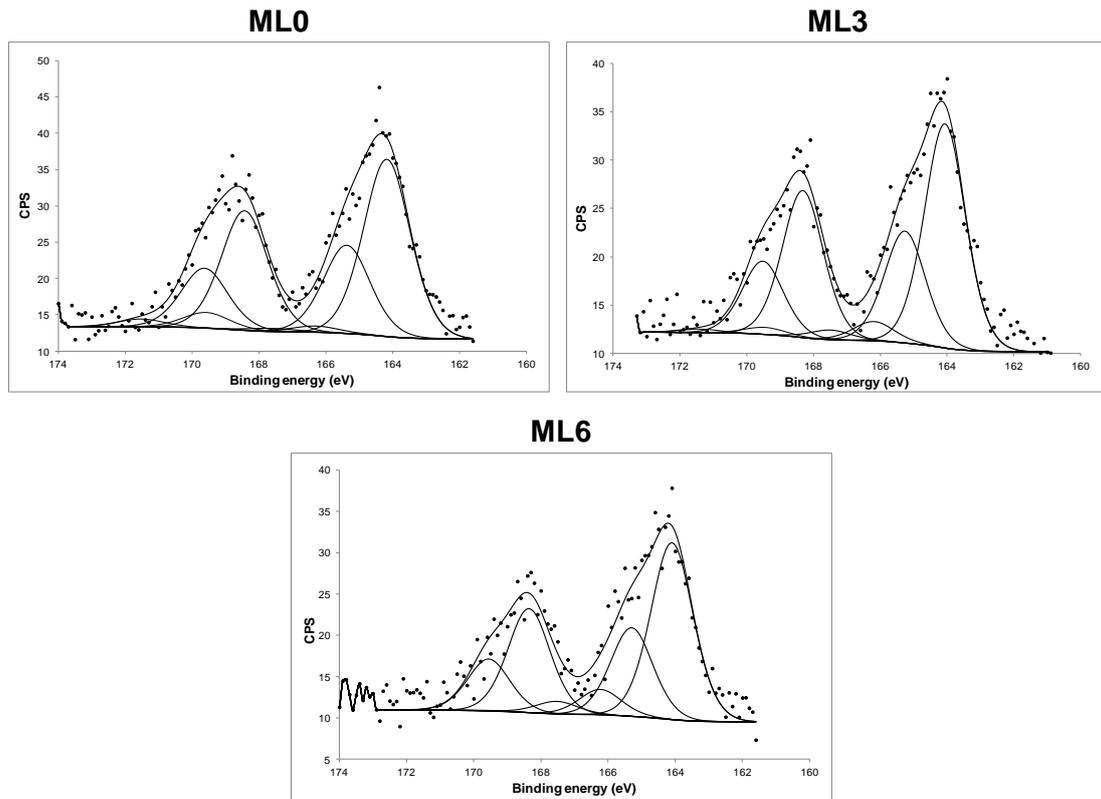


Figure 23 : Spectres haute définition de l'enveloppe S2p pour *ML0*, *ML3* et *ML6* après exposition plasma 60W 30s / 5 cm.

1.4.3 Evolution de la surface après 72 h de vieillissement

La composition de surface des mélanges est affectée par l'exposition plasma et nous avons montré par mouillabilité l'évolution des propriétés au cours du temps. Les analyses des échantillons précédents ont donc également été répétées après un vieillissement de 72 h à température ambiante.

La Figure 24 présente le spectre de survol pour *ML0*. Les mêmes spectres sont obtenus pour *ML3* et *ML6*. Si on compare le spectre obtenu avant vieillissement et celui après vieillissement, on observe une augmentation de l'intensité et du nombre de raies appartenant au zinc. On peut également remarquer que le taux d'oxygène reste important.

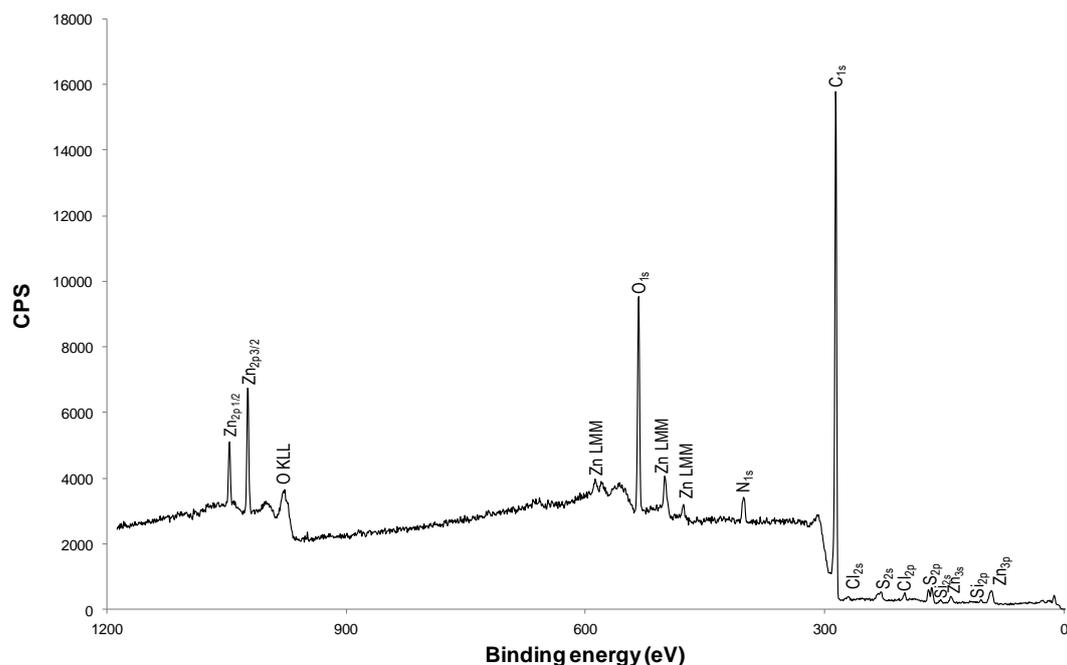


Figure 24 : Spectres de survol XPS pour *ML0*, *ML3* et *ML6* après exposition plasma 60W 30s vieilli 72h à T_{amb} .

Le Tableau 10 regroupe les pourcentages atomiques des éléments présents pour les 3 conditions :

- Sans exposition plasma
- Traité 60W 30s / 5cm
- Traité 60W 30s / 5 cm et vieilli 72h à T_{amb} .

Eléments	ML0	Traitement plasma		ML3	Traitement plasma		ML6	Traitement plasma	
	(% at)								
		60W 30s / 5cm	60W 30s / 5cm 72h à T_{amb}		60W 30s / 5cm	60W 30s / 5cm 72h à T_{amb}		60W 30s / 5cm	60W 30s / 5cm 72h à T_{amb}
C	96.9	84.6	78.8	93.1	78.6	79.1	97.1	80	80.9
O	1.8	10.0	12.8	3.2	13	12.4	2	11.4	11.1
N	/	2.8	3.5	0.6	4.7	4.7	/	6.5	5
Si	0.8	/	0.5	2.6	2	0.7	0.6	0.5	0.6
S	0.3	2.1	2.7	0.4	1.5	1.9	0.2	1.3	1.5
Zn	0.3	0.4	1.7	0.1	0.2	1.2	0.2	0.4	0.9
O/C	0.0	0.1	0.16	0.03	0.17	0.16	0.02	0.14	0.14

Tableau 10: Pourcentages atomiques des éléments présents pour *ML0*, *ML3* et *ML6* après exposition plasma (60 W 30 s / 5 cm) et un vieillissement de 72 h à température ambiante.

Pour le mélange *MLO*, le taux de carbone diminue et le taux d'oxygène augmente après 72 h de vieillissement. Une forte augmentation du rapport O/C est observée. Au contraire, pour les deux mélanges contenant de la 6PPD, les taux aussi bien d'oxygène que de carbone n'évoluent pas de façon significative. Les concentrations atomiques d'azote et soufre restent également comparables. Par contre, une augmentation significative du taux de zinc est observée. Les concentrations élémentaires ne permettent donc pas d'expliquer le recouvrement hydrophobe observé en mouillabilité. Rappelons que les analyses XPS sont réalisées sous UHV et que les phénomènes de migration peuvent être conséquents.

Espèces	Binding energy (eV)	ML0	Traitement plasma		ML3	Traitement plasma		ML6	Traitement plasma	
			60W 30s / 5cm	60W 30s / 5cm 72h à Tamb		60W 30s / 5cm	60W 30s / 5cm 72h à Tamb		60W 30s / 5cm	60W 30s / 5cm 72h à Tamb
C-C	284.8	95.0	82.7	84.1	94.8	77.1	80.9	93.3	70.5	77.9
C-COOR	285.3	/	1.7	2.1	0.6	2.8	2.7	0.6	4	2.4
C-OR	286.6	0.7	6.0	4.3	0.1	5.3	5	1.6	7.9	6.8
C=O	288.0	1.5	2.0	2.2	0.4	3.2	3	0.4	3.7	3.1
COOR	289.0	/	1.6	2.1	0.3	2.8	2.7	0.2	3.4	2.4
Satellite 1	291.0	0.5	1.9	1.3	0.4	2.1	1	1.8	2.2	1.8
Satellite 2	291.8	2.2	/	1.4	2.4	0.5	1.1	1.8	1.3	1.2
C-N	285.9	0.1	4.1	2.5	1	6.2	3.6	0.3	7	4.4
H ₂ O	535.7	/	3.2	1	/	2.4	3.2	/	2.1	1.5
O-C=O	532.1	/	12.2	11.6	8.3	14.6	15.2	9.8	21.2	16.2
Q-C=O	533.6	0.1	12.3	11.6	8.5	13.6	15.2	9.8	21.2	16.2
Q-Si / C=O	532.0	82.1	16.0	12.2	79.9	23	16.6	24.8	20.6	20.2
SiO ₂ / CQ-R	532.6	17.8	31.0	23.9	3.3	14.7	21.5	55.6	21	20.2
SOx / S=O	531.3	/	25.3	38.4	/	31.7	27.5	/	13.9	24.8

Tableau 11 : Différents environnements chimiques liés au carbone et à l'oxygène présents avant, après exposition plasma 60W 30s / 5 cm et après vieillissement de 72 h à Tamb.

Les spectres haute définition de C_{1s}, O_{1s} et N_{1s} sont présentés en annexe (Figure S16, Figure S17 et Figure S18). Leurs évolutions sont faibles avant et après vieillissement et devraient être validées par de nouvelles analyses. Notons que le pic du zinc est le seul pour lequel une différence significative est observée (Figure 25). La contribution des clusters d'oxyde de zinc qui apparaissaient après exposition plasma dans les mélanges *ML3* et *ML6* contenant la 6PPD diminue après vieillissement.

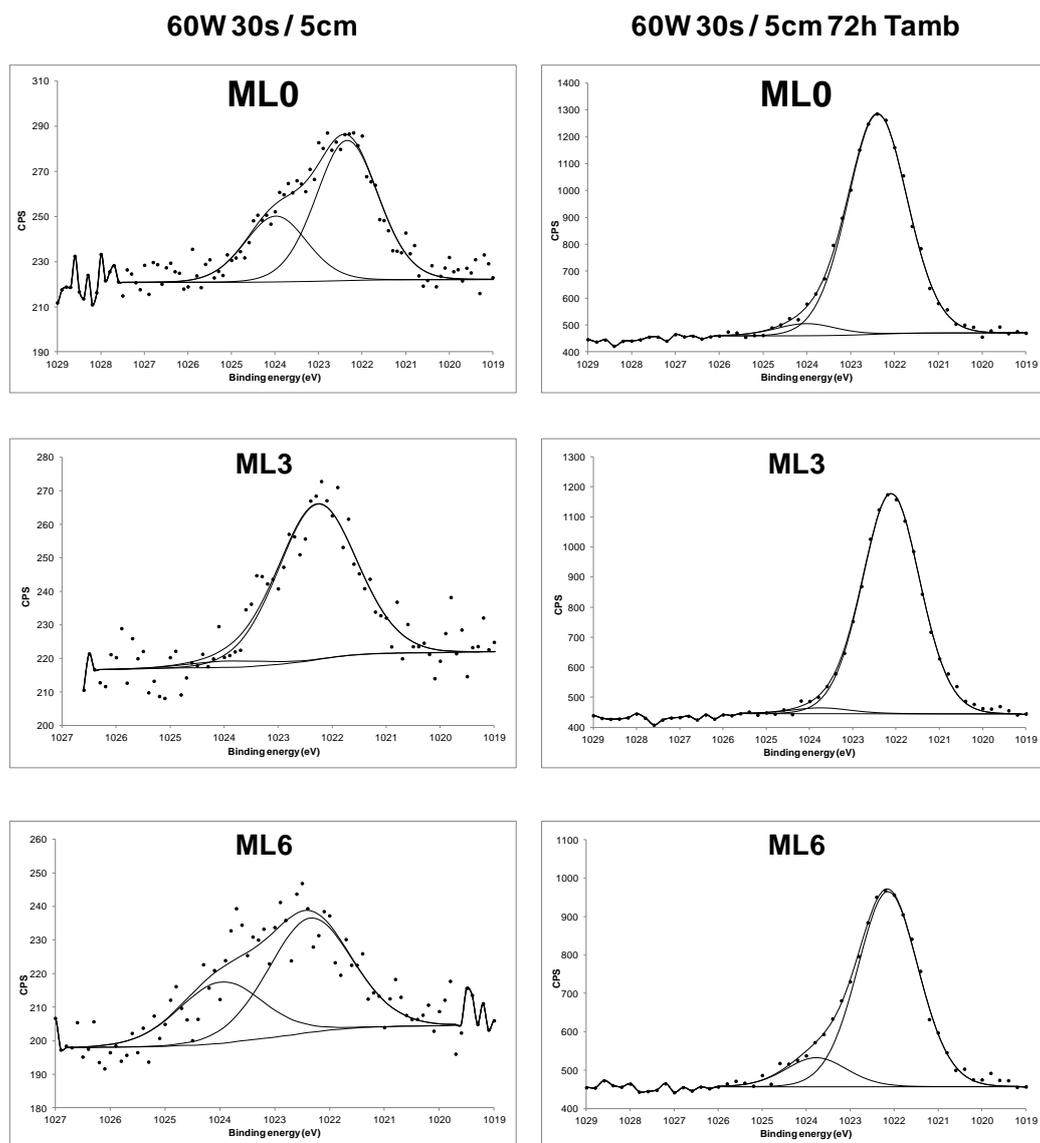


Figure 25 : Spectres haute définition de l'enveloppe Zn2p pour *ML0*, *ML3* et *ML6* après exposition plasma 60W 30s / 5 cm et vieillissement.

Pour *ML0* et *ML3*, on observe une variation des contributions relatives des deux composantes du pic N1s suite au vieillissement. Cependant, le taux de C-N augmente pour *ML0* alors que celui pour *ML3* diminue. Pour *ML6*, les proportions de C-N et C-N⁺ restent quasiment identiques. Après 72 h de vieillissement, le traitement plasma conserve son effet. Etant donné la complexité du système et les incertitudes quant à la composition de surface, il est cependant difficile d'être totalement affirmatif quant aux attributions des changements observés.

	Avant vieillissement		Après vieillissement	
	C-N	N ⁺ -C	C-N	N ⁺ -C
ML0	54,8	45,2	67,9	32,1
ML3	65,7	34,3	54	46
ML6	68,4	31,6	70,8	29,2

Tableau 12 : Evolution des deux contributions au pic de N1s.

Cette partie de l'étude dédiée aux analyses XPS nous a permis d'étudier l'influence d'une condition d'exposition plasma sur les modifications apportées à la surface des élastomères étudiés. L'influence de la concentration en 6PPD a pu être confirmée en étudiant le pourcentage atomique des différentes espèces présentes. Des environnements chimiques différents plus complexes que ceux obtenus dans le cas du polybutadiène ont été mis en évidence. Les mesures effectuées après vieillissement, ont également montré que la composition de surface reste sensiblement inchangée même après 72 h. Ce résultat est en bon accord avec la variation relativement faible du caractère hydrophobe observée pour un traitement à 60 W 30 s après un vieillissement à température ambiante à l'air. Par ailleurs, rappelons également l'étape de pompage sous vide qui peut masquer un certain nombre de modifications.

La suite de ce chapitre va nous permettre d'identifier l'influence de ces modifications de surface sur les propriétés mécaniques des différents mélanges étudiés.

2 Influence de ces modifications de surface sur les propriétés de tack

Comme dans le chapitre III, nous nous sommes intéressés aux interfaces élastomère / verre et élastomère / élastomère et avons déterminé les propriétés de tack obtenues pour différentes conditions d'exposition plasma. Les résultats obtenus nous permettront de conclure sur l'influence des modifications induites à la surface de la formulation et de ses conséquences sur les propriétés mécaniques.

2.1 Comportement des mélanges non traités

La Figure 26 présente un exemple de courbes de force en fonction du temps pour les tests de tack dans la configuration mélange / verre avant exposition au plasma. Tous les mélanges se comportent de la même façon. La mise en charge de 20 N et la séparation s'opèrent dans les

mêmes conditions que celles indiquées dans le chapitre III (2.1.1). Ainsi, la vitesse de séparation est constante et égale à 60 mm/s. Par ailleurs, l'aire de contact ne peut pas être déterminée dans le test réalisé.

Dans les contacts mélange / verre, la résistance de l'interface est assurée par les seules interactions interfaciales établies dans une configuration sphère / plan entre un solide rigide indéformable et impénétrable et un polymère mou facilement déformable. La rupture du contact apparaît très rapidement sans déformation notable des mélanges et ce, quel que soit le mélange et la durée du contact (1, 5 ou 100 s). La force maximale et le travail de séparation restent très faibles mais néanmoins augmentent avec la durée du contact. La rupture est localisée apparemment à l'interface dans tous les cas de figure.

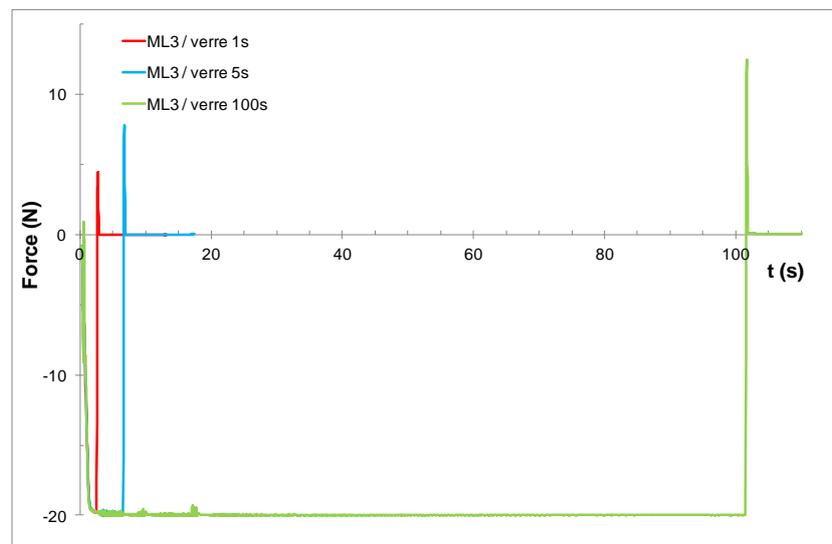


Figure 26 : Comparaison des comportements au tack des interfaces mélange / verre.

La force maximale de séparation et le travail d'adhésion peuvent être déduits de ces courbes. Ils sont représentés pour l'ensemble des mélanges sur la Figure 27.

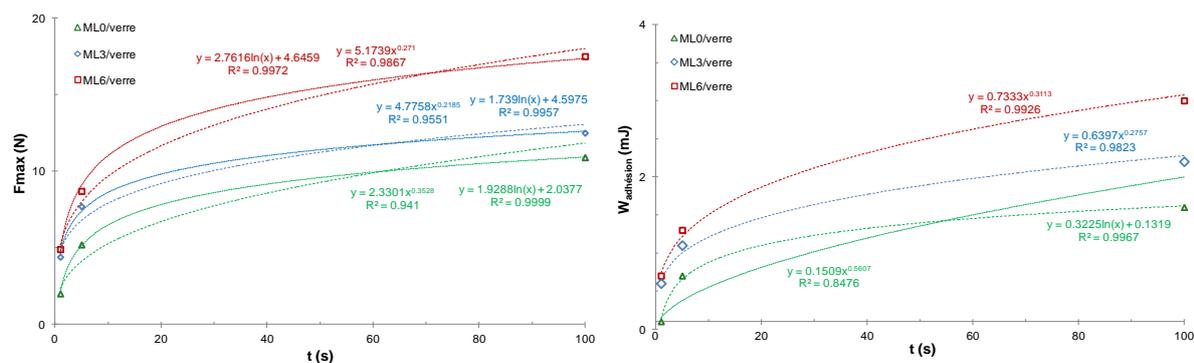


Figure 27 : Force maximale et travail de séparation en fonction de la durée de contact pour des contacts mélanges non traités / verre.

Ces deux figures mettent en évidence le rôle de la mise en contact plus intime de l'élastomère avec le substrat de verre au cours du temps. Dans le cas des BR, une loi de type puissance permet de décrire la variation de F_{max} avec la durée de contact de façon très satisfaisante. Une loi de type logarithmique semble plus adéquate dans le cas du comportement des mélanges. Par contre, la variation de $W_{adhésion}$ est en bonne adéquation avec une loi puissance à l'exception de *MLO* pour lequel une loi logarithmique s'applique également mieux. Le Tableau 13 donne les paramètres des équations indiqués sur la Figure 27.

	F_{max}	R^2	$W_{adhésion}$	R^2
ML0	$1,93 \ln t + 2,04$	0,9999	$0,32 \ln t + 0,13$	0,9967
ML3	$1,74 \ln t + 4,60$	0,9957	$0,64 t^{0,28}$	0,9823
ML6	$2,76 \ln t + 4,65$	0,9972	$0,73 t^{0,31}$	0,9926

Tableau 13 : Lois décrivant les variations de F_{max} et $W_{adhésion}$ avec la durée de contact.

Les coefficients de corrélation sont relativement bons même s'il faut relativiser ces résultats puisque nous ne disposons que d'un nombre limité de temps de contact.

Roberts et Othman²³ ont montré que cette relation était applicable à l'évolution de l'énergie de pelage en fonction du temps de contact pour un assemblage caoutchouc naturel vulcanisé ($E = 1,7$ MPa) / verre.

Les valeurs des pentes des droites $F_{max} = A \ln t + B$ sont portées, sur la Figure 28, en fonction du module de cisaillement déterminé pour les mélanges par rhéométrie. L'augmentation faible du module des mélanges induite par l'opération de préparation du mélange dépend de la présence et de la quantité d'antioxydant et traduit les réactions se produisant suite au

cisaillement de la matière. Cette augmentation semble bien corrélée aux différences de comportement au tack observées.

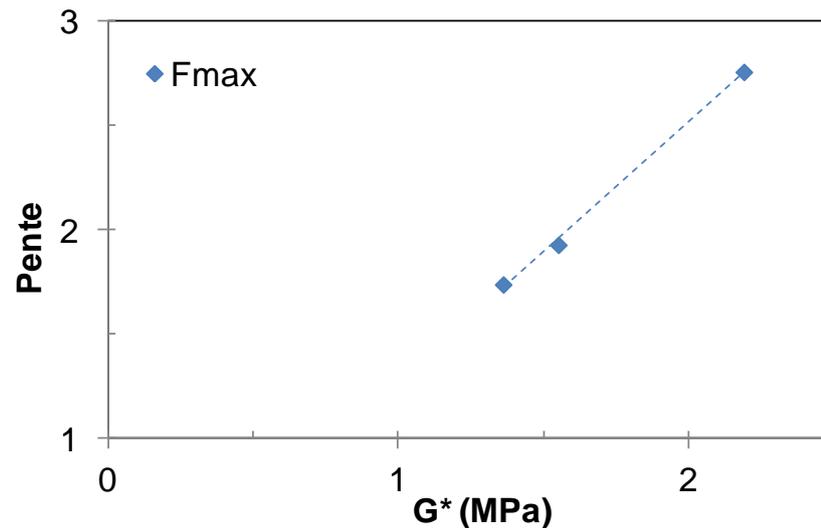


Figure 28 : Pentés des droites des courbes de force maximale et de travail de séparation en fonction du module de cisaillement complexe des mélanges à 1Hz.

Le comportement des contacts ML / ML comparé au comportement des contacts ML / verre sur la Figure 29 montre des différences très importantes. La durée du contact influence à la fois la force maximale et l'allure de la courbe pour les trois mélanges. En effet, la séparation de deux films de mélange conduit à une déformation significative (proportionnelle au temps puisque la vitesse de séparation est constante) avant séparation complète. L'allure de la courbe dépend, par ailleurs, du mélange considéré. Avant d'avoir effectué la détermination plus quantitative de ces courbes (les courbes sont toutes tracées aux mêmes échelles), il peut être observé que le mélange contenant 3 phr d'antioxydant est celui dont le travail d'adhésion va être le plus élevé : la surface sous la courbe est la plus importante. Le mélange exempt de 6PPD présente des allures de courbes qui se rapprochent davantage de celles observées dans les contacts ML / verre.

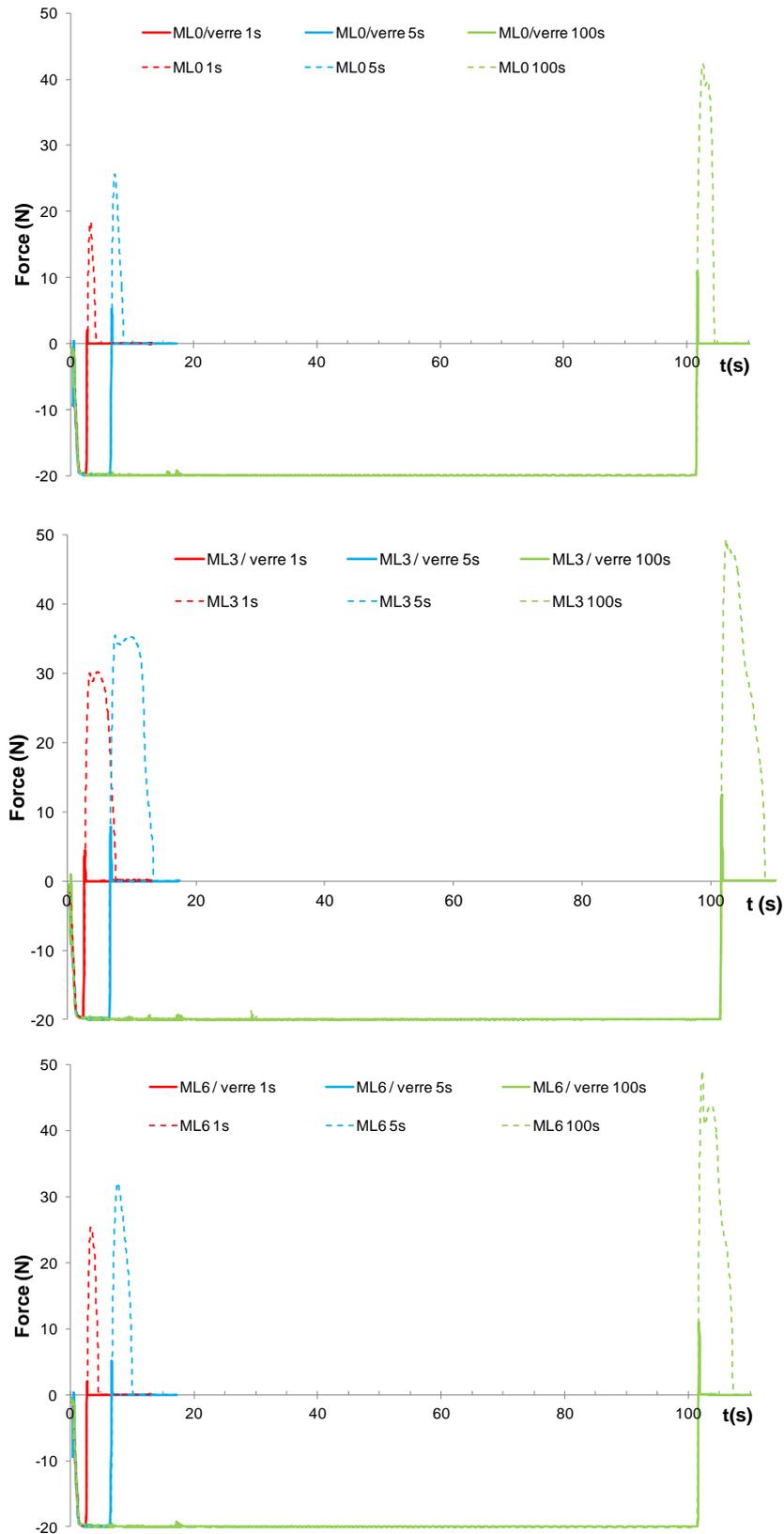


Figure 29 : Comparaison des comportements au tack des interfaces mélange/verre (courbes en trait plein) et mélange/mélange des matériaux non traités (courbes en trait pointillé).

Les résultats peuvent être exploités comme dans le cas du tack sur le verre en traçant les forces maximales de séparation et l'énergie d'adhésion en fonction de la durée du contact (Figure 30).

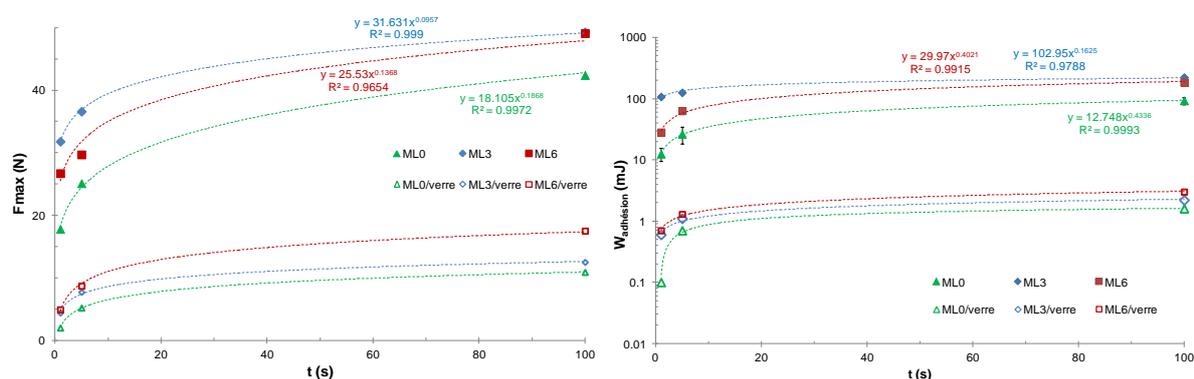


Figure 30 : Tack ML/verre et ML/ML : Force maximale et travail de séparation pour les mélanges non traités au contact du verre et du même mélange.

Pour les évolutions de F_{max} et $W_{adhésion}$ avec la durée de contact, nous retrouvons les lois puissance ($\cong t^\beta$) qui étaient applicables pour les BRs. Les valeurs de β sont cependant très différentes : de l'ordre de 0,20 (BR) et 0,26 (BR+ AO), nous observons des valeurs de l'ordre de 0,4 (ML0 et ML6) et 0,16 pour ML3. Dans le cas de la configuration ML / verre, la rupture est de type interfaciale alors qu'elle devient cohésive dans le cas de la configuration ML / ML.

2.2 Tack des formulations traitées

Les tests ont été effectués pour les 3 mélanges et pour les conditions d'exposition plasma suivantes :

- 5 W 5 min, Distance 5 cm et 20 cm,
- 60 W 30 s, Distance 5 cm et 20 cm.

2.2.1 Contacts Verre / MLs

La Figure 31 présente l'ensemble des courbes de tack sur le verre pour les trois mélanges et les différentes expositions plasma. Toutes ces courbes sont portées à la même échelle afin de permettre une visualisation aisée. Il faut noter que sur ces courbes contrairement à celles de la Figure 26 et de la Figure 29, les forces de compression sont positives et les forces d'arrachement sont négatives.

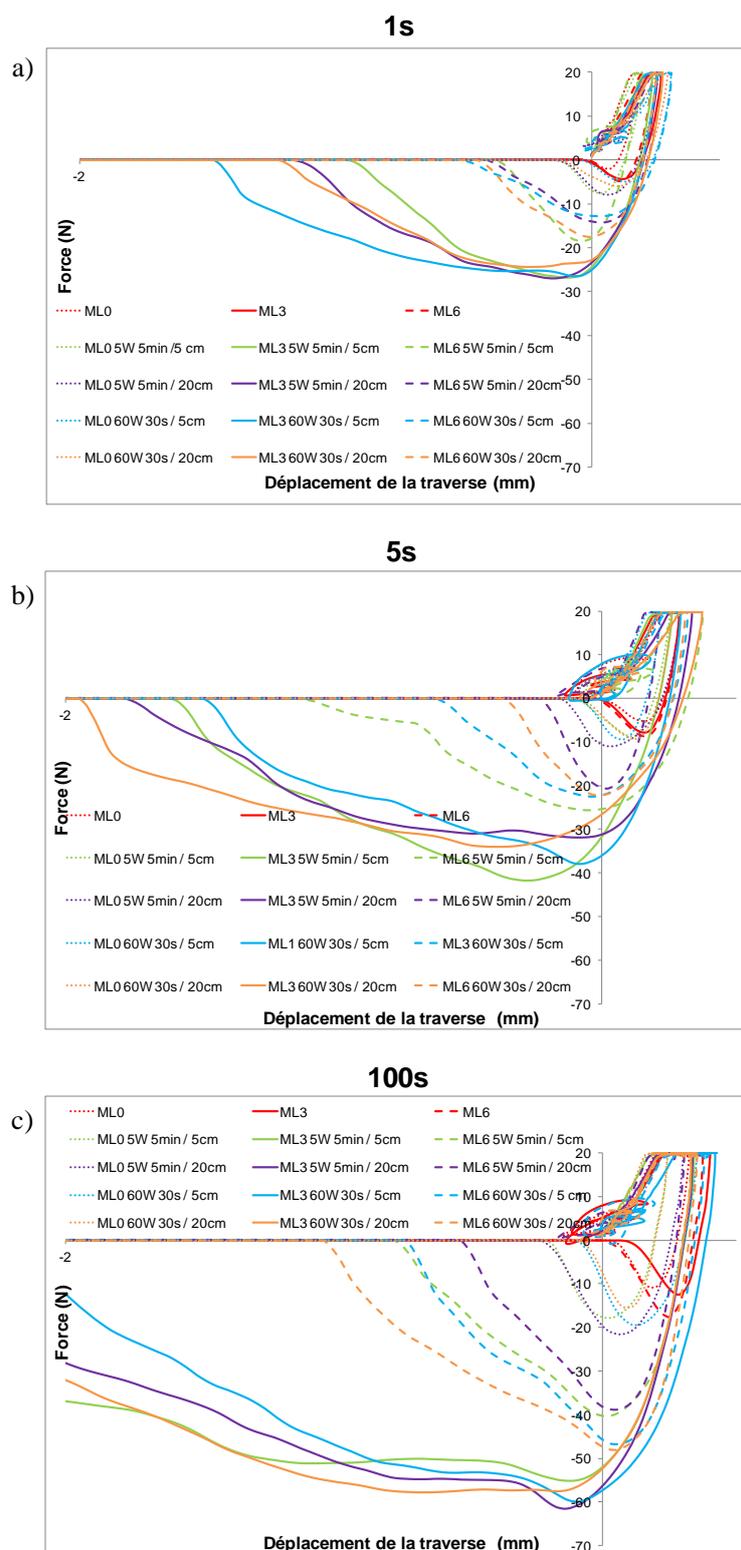


Figure 31 : Comparaison des allures de courbes force-déplacement de la traverse pour les 3 mélanges avant et après différentes expositions plasma pour un temps de contact de 1s (a), 5s (b) et 100s (c) dans le cas des contacts ML/verre. Tiret court : *ML0*, trait plein : *ML3* et tiret long : *ML6*. Chaque couleur correspond à une condition de traitement. La courbe en rouge correspond toujours au cas d'une formulation qui n'a pas été traitée plasma.

Sans entrer dans le détail des différences, il est clairement mis en évidence :

- Une augmentation de la force maximale de séparation et du travail d'adhésion lorsque la durée de contact augmente,
- Une augmentation de la force maximale de séparation et du travail d'adhésion après exposition plasma lorsque l'on passe de *ML0* à *ML6* puis *ML3*,
- Des différences du second ordre pour les différentes conditions de traitement.

Ainsi, l'addition d'antioxydant conduit à une augmentation des performances au tack après traitement et ce, quelles que soient les conditions mais une quantité trop importante n'est pas favorable aux propriétés de tack : les performances de *ML6* sont inférieures à celles de *ML3*. Cette augmentation est due au greffage de fonctions polaires en surface de la formulation et aux interactions engendrées entre le verre et la formulation élastomère. Les mesures de mouillabilité (Figure 11) mettaient bien en évidence un caractère hydrophile moins élevé pour le mélange *ML0* comparé à *ML3* et *ML6* mais ne mettait pas en évidence de différence entre les deux derniers mélanges. La forme des courbes indique néanmoins que la déformation est sensiblement plus importante pour *ML3* que pour *ML6*. Ainsi, la seule création de fonctions polaires ne peut suffire pour expliquer le comportement observé. Deux aspects doivent être pris en compte : d'une part, la formation d'une couche de faible cohésion et, d'autre part, la réticulation superficielle déjà abordée dans le chapitre 3. La première hypothèse semble la plus vraisemblable avec un transfert plus important de constituants sur le verre dans le cas de *ML6* dans lequel une plus grande quantité d'antioxydant a été ajouté. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures de mouillabilité ont été réalisées sur une lame de verre de microscopie mise en contact avec un film de mélange *ML3* ou *ML6* et pelage de celui-ci. Les gouttes d'eau ont été déposées comme indiqué sur la Figure 32.

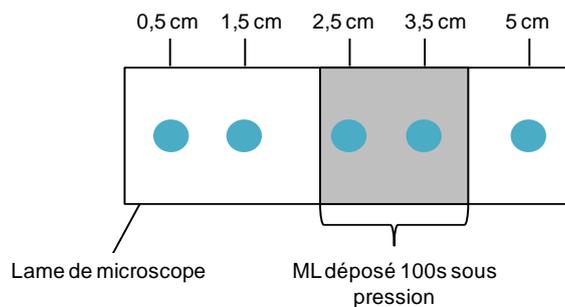


Figure 32 : Mise en contact d'un film de ML sur une lame de microscope et mesure d'angles de contact après dépôt de gouttes d'eau dans différentes zones

Les valeurs des angles de contact des gouttes d'eau dans les différentes zones sont portées sur la Figure 33 pour les deux mélanges *ML3* et *ML6*. Si les mesures indiquent que le transfert est plus élevé pour *ML6* que pour *ML3* avant exposition plasma, les conclusions sont moins nettes après traitement bien que l'on observe systématiquement un transfert.

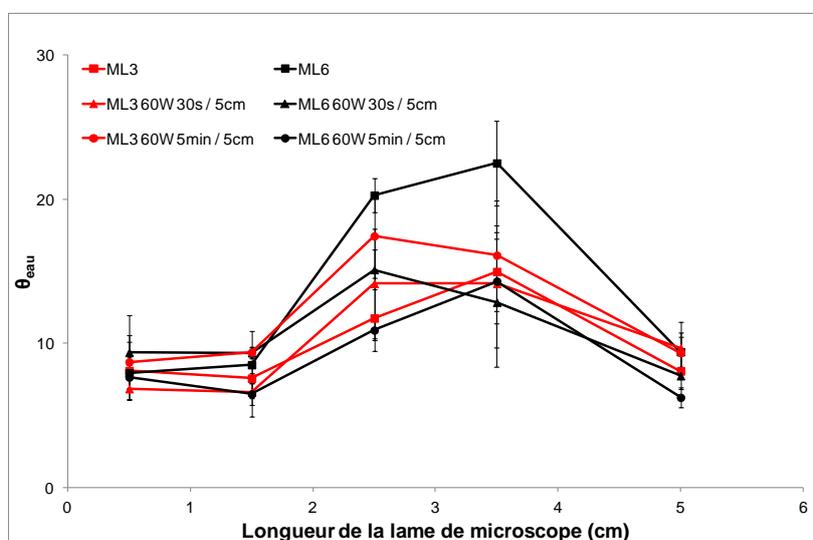


Figure 33 : Valeurs des angles de contact de gouttes d'eau sur les lames de microscopie.

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus dans le cas du *BR + AO* (3phr), les allures des courbes sont différentes. Dans un cas, on observe un fluage important de l'élastomère (BRs), dans l'autre, les mélanges se déforment également mais dans une moindre mesure en raison d'une cohésion plus élevée due à la présence du noir de carbone.

Contrairement à l'étude de Davis et al²⁴ (chapitre I) dans laquelle les différents mécanismes de rupture ont pu être décrits pour tenir compte des bulles d'air présentes à l'interface qui favorisent les phénomènes de cavitation et de rupture interfaciale, il nous est impossible

d'étudier ces phénomènes de cavitation puisque notre dispositif n'est pas équipé d'une caméra et nos échantillons contenant du noir de carbone, ne sont pas transparents.

Néanmoins, nous pouvons donner le type de rupture qui est observé lors de ces tests. Dans le cas de *ML0*, la rupture est toujours de type interfaciale. Par contre, elle devient cohésive pour *ML3* et *ML6* pour des temps de contact longs (100s).

2.2.2 Autohésion : contact ML / ML

Les conditions de traitement étudiées pour les contacts ML / verre ont été appliquées aux contacts ML / ML. Les allures des courbes de tack pour les différents échantillons sont portées comme pour les contacts ML / verre sur les trois graphes de la Figure 34. Contrairement aux observations réalisées pour les comportements au tack sur le verre de ces mêmes mélanges traités (Figure 31), la composition du mélange et, en l'occurrence, la présence et la quantité d'antioxydant, joue un rôle essentiel sur le comportement au tack après exposition plasma.

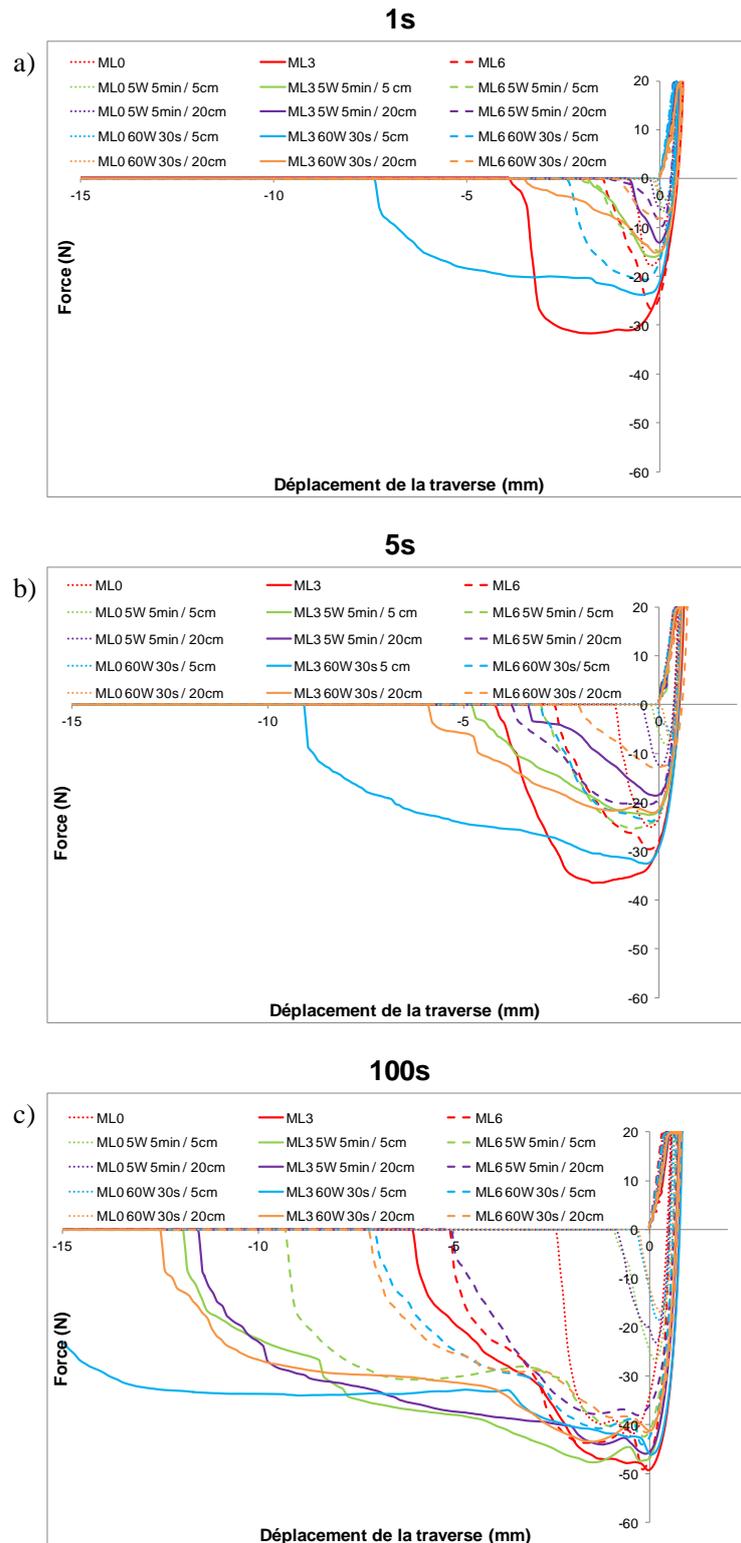


Figure 34 : Comparaison des allures de courbes force-déplacement de la traverse pour les 3 mélanges avant et après différentes expositions plasma pour un temps de contact de 1s (a), 5s (b) et 100s (c) dans le cas de l'autohésion. Tiret court : *ML0*, trait plein : *ML3* et tiret long : *ML6*. Chaque couleur correspond à une condition de traitement. La courbe en rouge correspond toujours au cas d'une formulation qui n'a pas été traitée plasma.

Si les ordres de grandeur des valeurs de F_{max} sont comparables à ceux observés pour les contacts ML / verre, il est possible de constater que pour les contacts ML / ML, les déformations à la rupture sont beaucoup plus élevées pour *ML3* et *ML6*. Même si l'on considère que les deux couches d'élastomère se déforment, la déformation à la rupture pour *MLO* reste faible. A l'opposé, les déformations pour *ML3* et *ML6* deviennent nettement supérieures au double de la déformation enregistrée lors de la séparation des contacts ML / verre.

Afin de faciliter une comparaison quantitative des résultats obtenus après exposition plasma dans les différentes conditions, les valeurs de F_{max} et $W_{adhésion}$ ont été comparées sur les différentes figures qui suivent (Figure 35 pour *MLO*, Figure 36 pour *ML3* et Figure 37 pour *ML6*). Par ailleurs, ces valeurs ont été normalisées par rapport à la valeur avant traitement pour mettre clairement en évidence la modification des performances des systèmes. La droite rouge sur ces courbes correspond à des performances identiques à celles avant traitement.

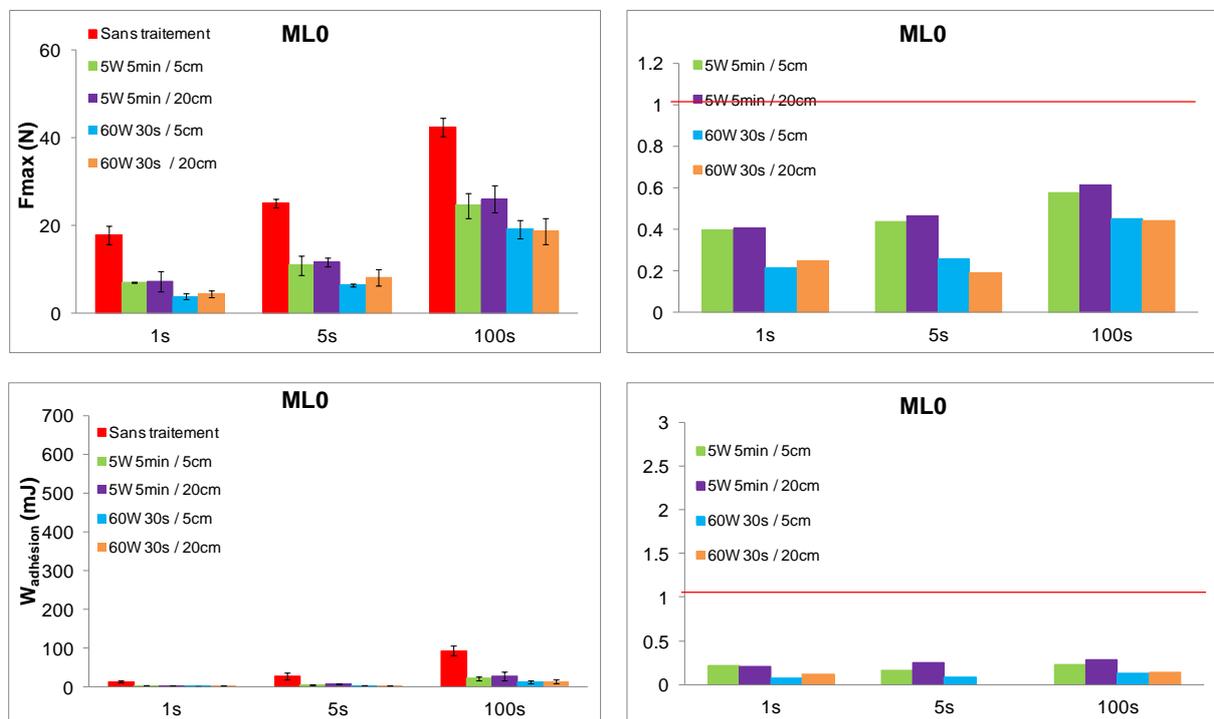


Figure 35 : Résultats obtenus pour *MLO*. A gauche les valeurs brutes, à droite les valeurs normalisées.

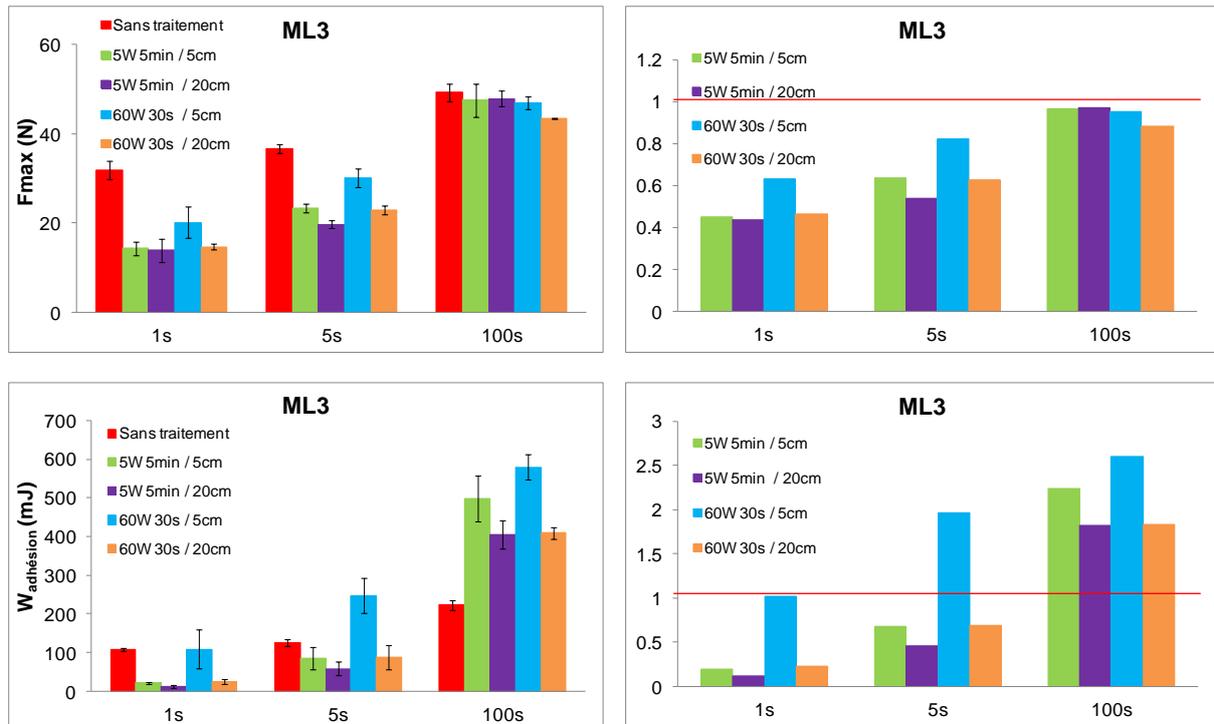


Figure 36 : Résultats obtenus pour *ML3*. A gauche les valeurs brutes, à droite les valeurs normalisées.

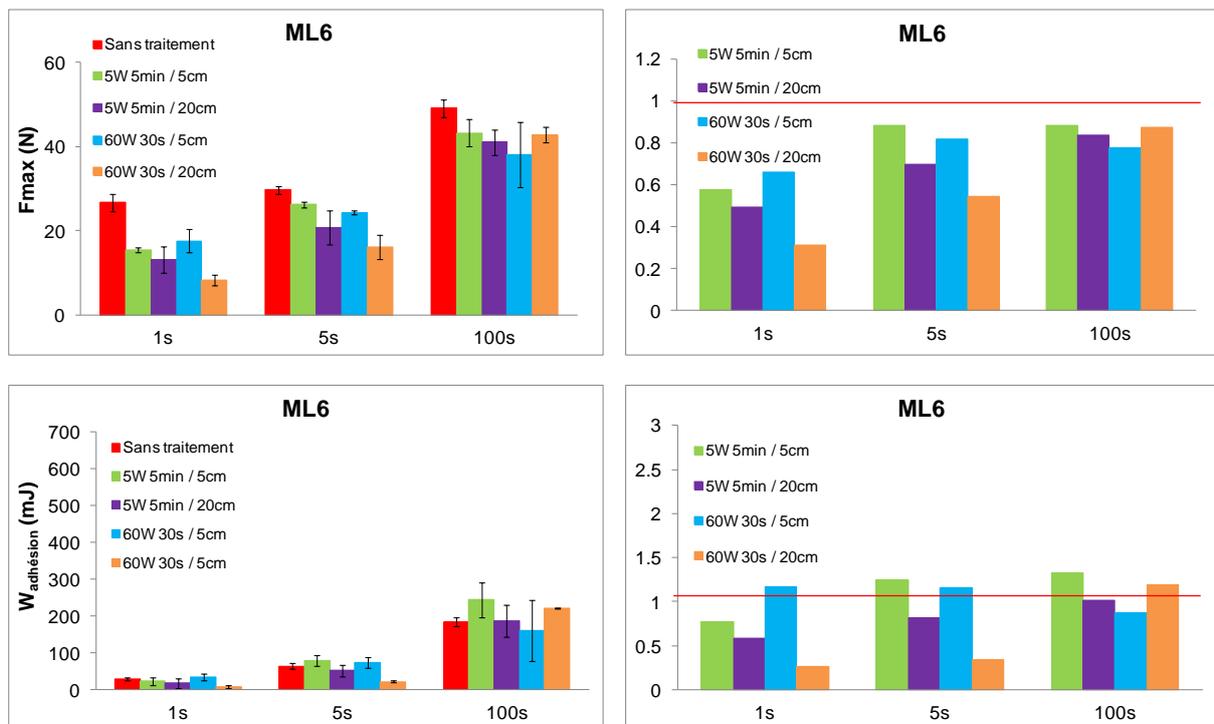


Figure 37 : Résultats obtenus pour *ML6*. A gauche les valeurs brutes, à droite les valeurs normalisées.

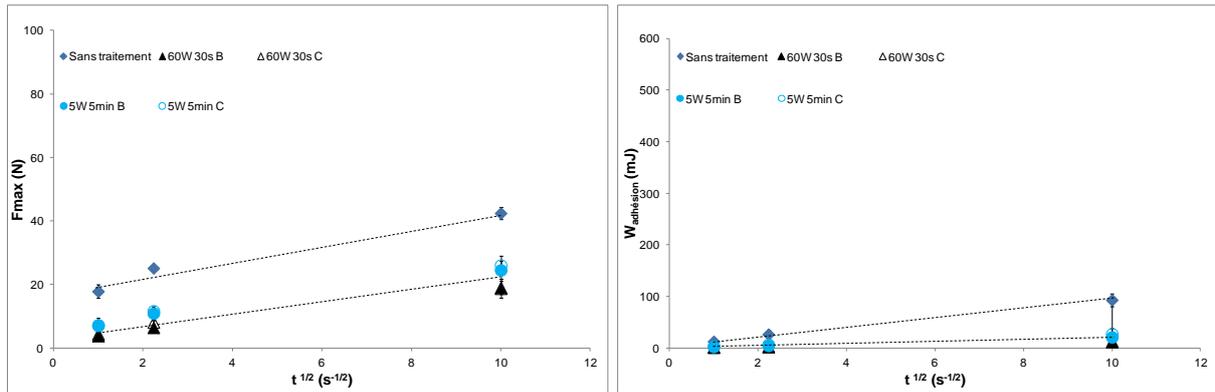
Pour *ML0*, une très nette dégradation des performances adhésives est observée tant au niveau de F_{\max} que de $W_{\text{adhésion}}$. Quelles que soient les conditions de traitement, les modifications induites conduisent à une réticulation de surface qui inhibe les mécanismes d'interdiffusion des chaînes à l'interface. L'effet le moins pénalisant est obtenu pour la puissance la plus faible (5 W). Le faible recouvrement hydrophobe observé précédemment est en accord avec cette observation. Dans ce cas, des ruptures de type interfaciale sont observées.

Pour *ML3*, si F_{\max} atteint une valeur quasiment identique à la valeur avant traitement après une durée de contact de 100 s, le travail d'adhésion atteint le double de la valeur avant traitement, voire plus, pour cette durée la plus longue de contact (Figure 34c). L'apparition d'un plateau indique une forte déformation du matériau avant rupture et correspond à une résistance interfaciale plus importante. On remarque également la modification de l'allure de la courbe au voisinage du maximum de force qui peut s'interpréter en terme de cristallisation sous contrainte de l'élastomère, comme cela a pu également être observé dans le cas du *BR + AO*.

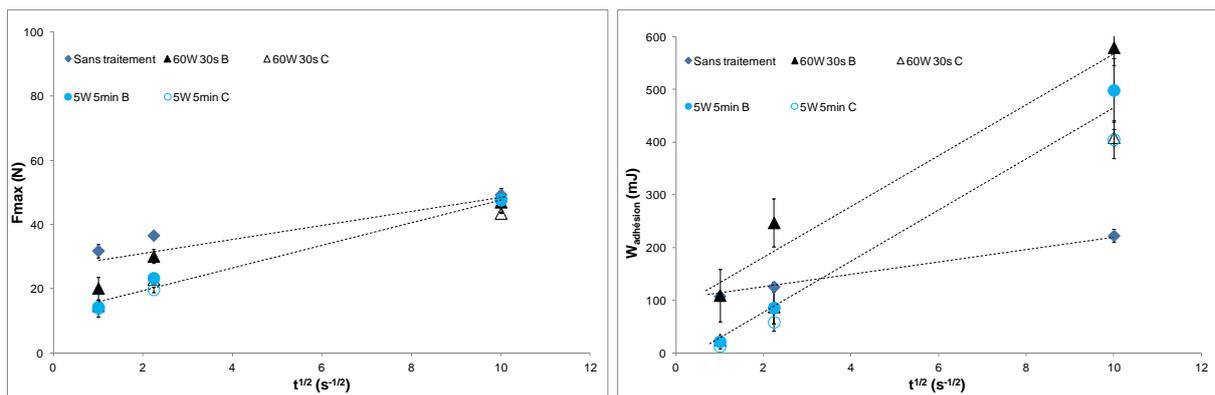
Pour *ML6*, les courbes obtenues sont complètement différentes de celles de *ML3*. En effet, le plateau a disparu. Les valeurs de F_{\max} se rapprochent de celles des formulations non traitées alors que celles de $W_{\text{adhésion}}$ sont du même ordre de grandeur que pour le cas de la formulation non traitée. Ces résultats sont à attribuer à la présence d'une couche de faible cohésion enrichie en AO qui affaiblit la résistance interfaciale et empêche également l'interdiffusion des chaînes élastomères. Pour les temps de contact longs (100 s), cette couche peut vraisemblablement être déplacée et le travail d'adhésion augmente sans toutefois dépasser la valeur initiale. Dans ces deux cas, *ML3* et *ML6*, les ruptures sont de type cohésif.

Les valeurs de F_{\max} et $W_{\text{adhésion}}$ ont également été portées en fonction de la racine du temps de contact sur la Figure 38. Ces grandeurs augmentent linéairement avec $t^{1/2}$ pour tous les mélanges. Pour *ML0* et *ML6*, les pentes de F_{\max} sont comparables et les valeurs des mélanges traités plasma sont indépendantes des conditions de traitement et inférieures à celles du mélange non traité. Pour *ML3*, l'allongement du temps de contact permet d'augmenter la force de séparation sans la dépasser. Les conclusions sur le travail d'adhésion sont différentes. En effet, si l'on ne tient pas compte de *ML0* pour lequel l'absence d'antioxydant est pénalisante, *ML3* contient une quantité d'antioxydant qui permet d'accroître significativement le travail d'adhésion. La condition la plus intéressante serait 60 W 30 s / 5 cm.

ML0



ML3



ML6

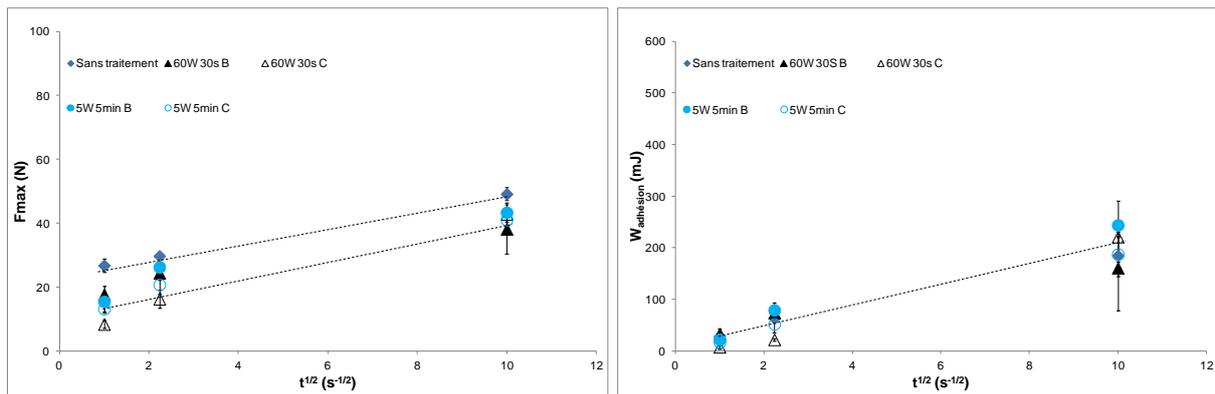


Figure 38 : F_{max} et $W_{adhesion}$ portés en fonction de $t^{1/2}$ pour l'ensemble des mélanges traités et non traités

Ces différents résultats obtenus pour les 3 formulations et pour toutes les conditions de traitement nous montrent qu'il est possible d'améliorer les propriétés d'adhésion de formulations soumises à une exposition plasma. Mais pour cela, il faut optimiser les conditions de traitement. En effet, un traitement trop agressif pendant un temps trop long ne

permettra pas d'obtenir de bons résultats en adhésion puisque ces conditions seront propices à la formation de nombreux macroradicaux et à leur recombinaison et donc, à la création d'une couche de surface réticulée. Il faut donc veiller à ne pas dépasser un certain seuil énergétique qui conduit à la dégradation de la surface exposée au plasma.

Dans notre cas, une puissance importante (60 W) et un faible temps de traitement (30 s) permettent d'obtenir les meilleurs résultats pour *ML3*. Cette condition permet de nettoyer la surface de l'élastomère des éventuelles pollutions en surface dues à la migration des additifs et le faible temps de traitement n'entraîne pas une forte réticulation en surface. Les phénomènes d'interdiffusion sont donc toujours possibles.

Le choix de la concentration de l'antioxydant est également un choix important puisque présent en quantité trop importante, il va conduire à la formation d'une couche de faible cohésion empêchant toute obtention d'une résistance interfaciale élevée.

3 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de comprendre quelles étaient les modifications de surface présentes après exposition plasma avec principalement le greffage de fonctions polaires à la surface des formulations. Les mesures en spectroscopie de photoélectrons X ont permis de mettre en avant le type de fonctions oxygénées présentes en surface. Ces mesures nous ont également permis de mettre en avant des différences de comportement entre les différentes formulations et l'évolution des concentrations de certaines charges comme le zinc et le soufre par exemple, après exposition plasma. Le vieillissement de ces surfaces a également été suivi et le rôle de la température et de l'atmosphère exploré. L'accélération de la migration à 60 °C a pu être mise en évidence et le rôle de la solubilité des espèces ainsi que de leur état démontré. Cette partie de l'étude mériterait d'être explorée plus avant.

Les multiples configurations possibles pour les trois mélanges et l'ensemble des conditions de traitement et de vieillissement n'ont pas pu être prises en compte à la fois pour les analyses de surface et l'influence sur les propriétés de tack. Les configurations les plus pertinentes à un stade donné de l'étude ont été prises en compte. L'avancement des travaux nous a montré qu'il aurait été judicieux de rajouter d'autres configurations. Malheureusement le temps disponible n'a pas toujours permis de compléter les résultats obtenus.

Les mesures de tack nous ont permis d'étudier les conséquences de l'exposition plasma sur les propriétés adhésives des formulations. Une fois encore l'influence de la présence et de la quantité d'additifs est mise en avant. Dans le cas de *MLO*, les résultats obtenus (diminution

importante de F_{\max} et $W_{\text{adhésion}}$ après exposition plasma) montrent clairement qu'il existe une couche réticulée en surface qui empêche les phénomènes d'interdiffusion de prendre place car l'antioxydant n'est pas là pour jouer son rôle de capteur de radicaux et donc empêcher les phénomènes de recombinaison de ces macroradicaux qui conduisent à la formation d'une couche réticulée de surface.

C'est pour le mélange contenant 3 phr de 6PPD (*ML3*), que l'on obtient les meilleurs résultats. En effet, dans le cas de l'adhésion sur verre, les interactions entre le verre et l'élastomère traité plasma sont très fortes et conduisent à une augmentation importante de F_{\max} et de $W_{\text{adhésion}}$. Lorsque l'on s'intéresse à l'autohésion, on obtient, pour les temps de contact longs, une augmentation importante de l'énergie d'adhésion. Pour les mesures d'autohésion, on arrive à multiplier par trois l'énergie d'adhésion après exposition plasma pour une condition plasma (60 W 30 s / 5 cm). On a donc créé des interactions fortes entre les deux surfaces et les phénomènes d'interdiffusion rentrent également en jeu puisque l'antioxydant peut jouer son rôle de capteur de radicaux et donc protéger la surface des phénomènes de réticulation. Les chaînes élastomère gardent donc toute leur mobilité.

Dans le cas de *ML6*, les mesures d'adhésion (élastomère / verre) nous ont permis de mettre en évidence la création d'une couche de faible cohésion. En effet, les valeurs de F_{\max} et de $W_{\text{adhésion}}$ sont beaucoup plus faibles que pour *ML3*. Il y a création d'interactions fortes mais la présence de la couche de faible cohésion diminue les propriétés adhésives de cette formulation. Lorsque l'on étudie les résultats obtenus lors de l'autohésion, on s'aperçoit tout de suite que F_{\max} et $W_{\text{adhésion}}$ sont moins importantes ou du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues sans exposition plasma. Cette couche de faible cohésion ne permet donc pas aux phénomènes d'interdiffusion d'être présents et d'obtenir une résistance interfaciale suffisante pour le joint élastomère.

En conclusion, pour obtenir une énergie d'adhésion et une force maximale élevées, il est tout à fait possible de faire un choix judicieux permettant de traiter un mélange élastomère et d'augmenter ses propriétés d'autohésion aux temps courts. En effet, il ne faut pas dépasser un seuil énergétique propre à chaque formulation pour ne pas dégrader la surface et créer une couche réticulée superficielle qui empêche les phénomènes d'interdiffusion de chaîne entre les deux matériaux mis en contact. Ainsi, bien que des compléments d'étude soient nécessaires, nous avons pu montrer que le traitement plasma reste une technologie de choix potentielle pour atteindre des performances adhésives aux temps courts sans avoir recours à des solutions élastomères. Ces modifications auront une importance particulière dans le cas de

contacts non symétriques entre un élastomère polaire et un élastomère non polaire pour lesquels les interactions interfaciales apporteront une contribution plus élevée.

4 Références

- ¹ TYCZKOWSKI J., KRAWCZYK-KLYS I., KUBERSKI S., MAKOWSKI P., *European Polymer Journal*, **46**, 767, **2010**.
- ² LECHTENBOEHMER A., MONEYPENNY H.G., MERSCH F., *British Polymer Journal*, **22**, 265, **1990**.
- ³ MICHELIN ©, *Tout sur le pneu*, **2002**.
- ⁴ BONNARD N., JARGOT D., MIRAVAL S., ROOS F., SCHNEIFER O., *Fiche toxicologique : Noir de carbone*, Institut National de Recherche et de Sécurité, **2007**.
- ⁵ Site Internet de la Commission pour la Santé et la Sécurité au Travail (CSST), Canada.
- ⁶ ASTM D1765 – 14, *Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products*.
- ⁷ FIGUEIREDO J. L., PEREIRA M. F. R., *Catalysis Today*, **150**, 2, **2007**.
- ⁸ DIMIER F., *Injection de systèmes réactifs : détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation*, Thèse, Ecole National Supérieure de Paris, **2003**.
- ⁹ RAMIER J., *Comportement mécanique d'élastomères chargés. Influence de l'adhésion charge-polymère, Influence de la morphologie*, Thèse, INSA Lyon, **2004**.
- ¹⁰ DATTA R.N., TALMA A. G., DATTE S., NIEUWENHUIS P. G. J., NIJENHUIS W. J., MASLOW W., *Rubber Chemistry and Technology*, **76**, 876, **2003**.
- ¹¹ THIAZ C., YUTRONIC N., *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **62**, 219, **1991**.
- ¹² DATTA N.R., DEBENATH S.C., NOORDERMEER J.W.M., *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, 3835 **2003**.
- ¹³ HEIDEMAN G., DATTA R.N., NOORDERMEER J.W.M., van BAARLE B., *Journal of Applied Polymer Science*, **95**, 1388 **2005**.
- ¹⁴ MORRISON J.M., PORTER M., *Rubber Chemistry and Technology*, **57**, 63, **1984**.
- ¹⁵ MARK J.E., ERMAN B., EIRICH F.R., *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, 751 pages, **1994**.
- ¹⁶ BOUCHEREAU M., *Formulation des élastomères, Génie Mécanique des caoutchoucs*, APOLLOR, **1997**.

- ¹⁷ PASTOR-BLAS M.M., MARTIN MARTINEZ J.M., DILLARD J.G., Surface and Interface Analysis, **26**, 385, **1998**.
- ¹⁸ MURAKAMI T., KURODA S., OSAWA Z., Journal of Colloid and Interface Science, **202**, 37, **1998**.
- ¹⁹ PASTOR-BLAS M.M., FERRANDIZ-GOMEZ T.P., MARTIN MARTINEZ J.M., Surface and Interface Analysis, **30**, 7, **2000**.
- ²⁰ GUO R., TALMA A.G., DATTA R.N., DIERKES W.M., NOORDERMEER J.W.M.? Macromolecular Materials and Engineering, **294**, 330, **2009**.
- ²¹ HENDRA P., WALLEN P., CHAPMAN A., JACKSON K., LOADMAN J., VAN DUIN M., KIP B., Kautschuk Gummi Kunststoffe, **46**, 694, **1993**.
- ²² TERREGROSA-COQUE R., ALVAREZ-GARCIA S., MARTIN-MARTINEZ J.-M., International Journal of Adhesion and Adhesives, **31**, 20, **2011**.
- ²³ ROBERTS A.D., OTHAMN A.B., Wear, **42**, 119, **1977**.

Conclusion et perspectives

L'objectif général de cette thèse était de comprendre les mécanismes de modifications de surface d'élastomères non réticulés consécutif à un traitement plasma, l'influence de certains additifs (et notamment celui d'un antioxydant) dans les mécanismes mis en jeu et l'impact des modifications de surfaces sur le pouvoir adhésif.

Dans une première partie, nous avons étudié l'influence de la configuration de deux réacteurs plasma sur les modifications de surface apportées à un copolymère styrène-butadiène non chargé, non vulcanisé et purifié. Nous avons pu clairement mettre en avant l'influence de la configuration du réacteur plasma grâce aux résultats obtenus avec des mesures d'angle de contact, de spectroscopie de photoélectrons X et la spectroscopie d'émission optique. Nous avons également montré qu'il existait un seuil énergétique pour lequel la surface était saturée en fonctions oxygénées. Si ce seuil énergétique est dépassé (si la puissance ou le temps de traitement augmente), la surface est dégradée et l'angle de contact avec l'eau augmente. Il existe alors une compétition entre les phénomènes d'ablation et de réticulation. Nous avons pu, par ailleurs, déterminer la température du plasma suivant la configuration utilisée. Cette température est un paramètre important puisque les élastomères y sont très sensibles. Une température comprise entre 300 et 350 K a été trouvée pour la configuration « downstream » et une température comprise entre 520 et 570 K a été obtenue pour la configuration « directe ». Ces premiers résultats nous ont finalement permis de choisir la configuration plasma la plus adaptée à nos échantillons (configuration « downstream ») pour le reste de l'étude.

Nous avons ensuite remplacé le SBR qui est un copolymère par un élastomère « modèle », le polybutadiène. En effet, il est plus facile de comprendre l'action des espèces plasmagènes sur une chaîne élastomère constituée d'une seule unité monomère que sur un copolymère. Les paramètres plasma ont été optimisés. Il a été possible de décrire les différents mécanismes réactionnels existant entre le plasma et l'élastomère avec, par exemple, l'oxydation de la chaîne élastomère en absence d'antioxydant. En présence d'antioxydant, l'oxydation se fait sur la chaîne de l'additif en créant une liaison fragile pouvant être facilement rompue. Nous avons également pu décrire les modifications de surface induites par le traitement plasma avec des mesures d'angle de contact et d'XPS. Les mêmes tendances que sur le SBR ont pu être observées : abaissement de l'angle de contact, présence de fonctions oxygénées en surface après plasma, influence de l'antioxydant qui abaisse l'angle de contact avec l'eau. L'étude du vieillissement des échantillons, sous différentes atmosphères (air et azote) et à différentes

températures (4 °C, 20 °C et 60 °C), nous a donnée des informations sur la réorganisation superficielle et la mobilité des chaînes après exposition plasma. En effet, il a été montré que le vieillissement des surfaces d'élastomère était régi par la dynamique de migration des chaînes polymères, très sensible à la température. Nous avons également pu conclure, dans ce cas, que l'environnement n'a que très peu d'influence sur le vieillissement. En effet, celui-ci est majoritairement influencé par la température. Les mesures de tack en adhésion et autohésion ont permis de mettre en avant le rôle important de l'antioxydant. En effet, dans le cas de *BR + AO*, les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues avant exposition plasma. Au contraire, pour *BR Purifié* et *BR*, les résultats obtenus sont nettement inférieurs à ceux obtenus sans exposition plasma. Le rôle de l'antioxydant en tant que capteur de radicaux pour éviter les recombinaisons des macroradicaux entre eux et la formation d'une couche de surface réticulée empêchant les phénomènes d'interdiffusion, clairement démontré. Les mesures de microscopie à force atomique nous ont permis de valider les hypothèses sur la création d'une couche rigide en surface puisque l'on a pu voir une augmentation du module élastique avec la puissance et le temps de traitement.

Ce travail s'est ensuite poursuivi par l'étude de l'influence du traitement plasma sur des mélanges typiquement utilisées dans l'industrie des pneumatiques. Ces formulations complexes contenant du noir de carbone, un système de vulcanisation, un accélérateur ont également été exposées au plasma. Dans cette partie du travail, nous avons pu une nouvelle fois mettre en avant le rôle important de l'antioxydant. En effet, les interactions interfaciales élastomère / eau sont plus importantes en présence d'antioxydant quelle que soit sa concentration. Les mesures de spectroscopie de photoélectrons X nous ont confirmé la présence de fonctions oxygénées en surface, différentes de celles obtenues avec les polybutadiènes. Le vieillissement des échantillons, sous les mêmes conditions que pour les polybutadiènes, nous a permis de voir que, dans le cas des formulations, l'environnement avait une influence significative sur la perte d'efficacité du traitement. Les analyses XPS ont révélé une migration des additifs favorisée après traitement plasma comme l'ont déjà montré J. M. Martin-Martinez et al [*International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26, 345, 2006] et également une oxydation du soufre qui a été observée par M. M. Pastor-Blas et al [*Surface and Interface Analysis*, 26, 385, 1998]. Enfin, pour les mesures d'adhésion et d'autohésion, les résultats les plus convaincants sont ceux obtenus pour le mélange contenant 3 phr d'antioxydant. En effet, dans ce cas, le plasma créé des interactions fortes entre les deux surfaces et l'antioxydant vient capter les radicaux libres formés avant qu'ils ne se recombinent

et créé une surface réticulée. La résistance interfaciale du joint élastomère est améliorée et multipliée par deux après exposition plasma. Pour une concentration d'antioxydant plus importante (6 phr), la migration en surface des additifs est trop importante et il y a création d'une couche de faible cohésion, néfaste à l'obtention d'une bonne résistance interfaciale du joint élastomère. Et finalement, dans le cas d'un mélange sans antioxydant, on retrouve une couche réticulée en surface empêchant les phénomènes d'interdiffusion et donc des énergies d'adhésion très faibles.

Ces résultats nous ont permis de démontrer qu'en optimisant les paramètres du plasma et la composition des matériaux polymères, il était possible de ne pas dépasser le seuil énergétique propre à chaque mélange, de limiter la dégradation des échantillons en contrôlant la compétition entre fonctionnalisation et réticulation de surface et d'améliorer la résistance interfaciale des joints élastomères aux temps courts de contact.

Ce travail doit maintenant se poursuivre par des études approfondies de caractérisation de surface, comme des mesures de propriétés mécaniques par microscopie à force atomique ou des mesures d'indentation pour déterminer l'épaisseur modifiée sous exposition plasma. Il faudrait également poursuivre le travail sur les formulations, en étudiant l'influence des autres constituants comme l'oxyde de zinc, l'accélérateur, les résines, ... Il serait également important de connaître les mécanismes réactionnels de vulcanisation de ces mélanges en présence de soufre oxydé après le traitement plasma. En effet, la vulcanisation a pour but de créer des liaisons sulfure, S-S. Si les molécules de soufre ne sont pas disponibles pour réagir entre elle, l'état de vulcanisation dans la zone interfaciale pourrait être impacté. Pour l'amélioration des propriétés adhésives, il faudrait vérifier la résistance interfaciale de deux joints vulcanisés après exposition plasma et corréler les résultats à ceux obtenus pour les interfaces non vulcanisées. Et finalement, il est important de vérifier la transposition de ces résultats à un traitement à pression atmosphérique où la chimie du plasma doit être « revisitée » (contamination environnante, humidité...), tout en gardant en mémoire qu'un traitement plasma ne pourra jamais être « universel », et qu'il est important d'adapter le type de décharge et la configuration utilisés aux modifications de surface recherchées.

Annexes

1 Supporting informations pour le chapitre III

Figure S 1 : Illustration of the Tack test showing a) the geometry of the system and b) the scheme of the test: application of the displacement up to the defined force (20 N in this study) maintained during 1, 5 or 100 s followed by the retraction up to detachment

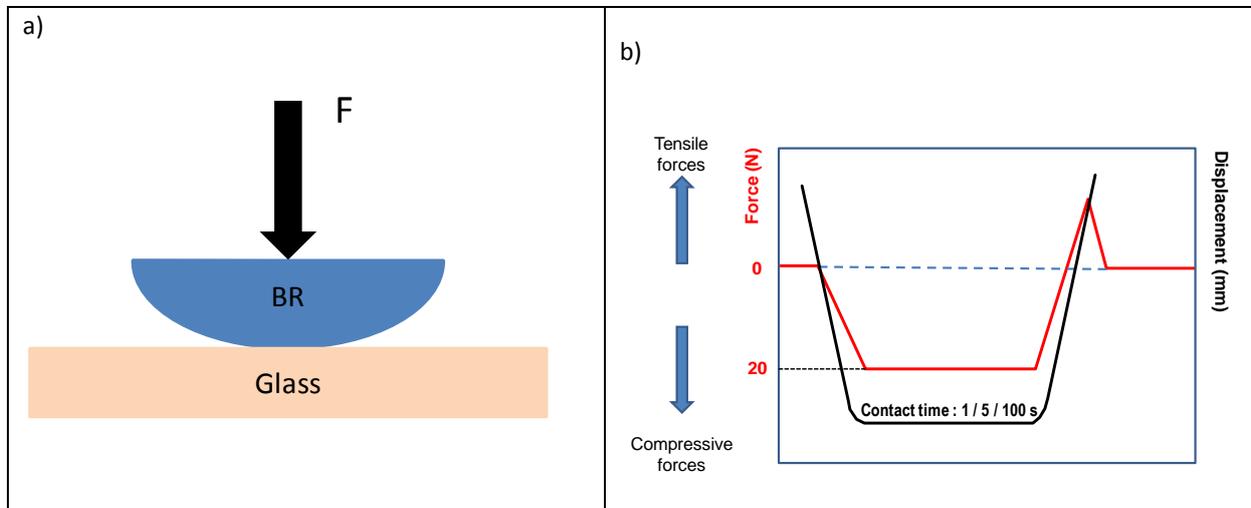


Figure S 2 : Example of force – displacement curve with the two quantities that are determined: F_{max} = the maximum force for the detachment and $W_{adhesion}$ = the area under the curve.

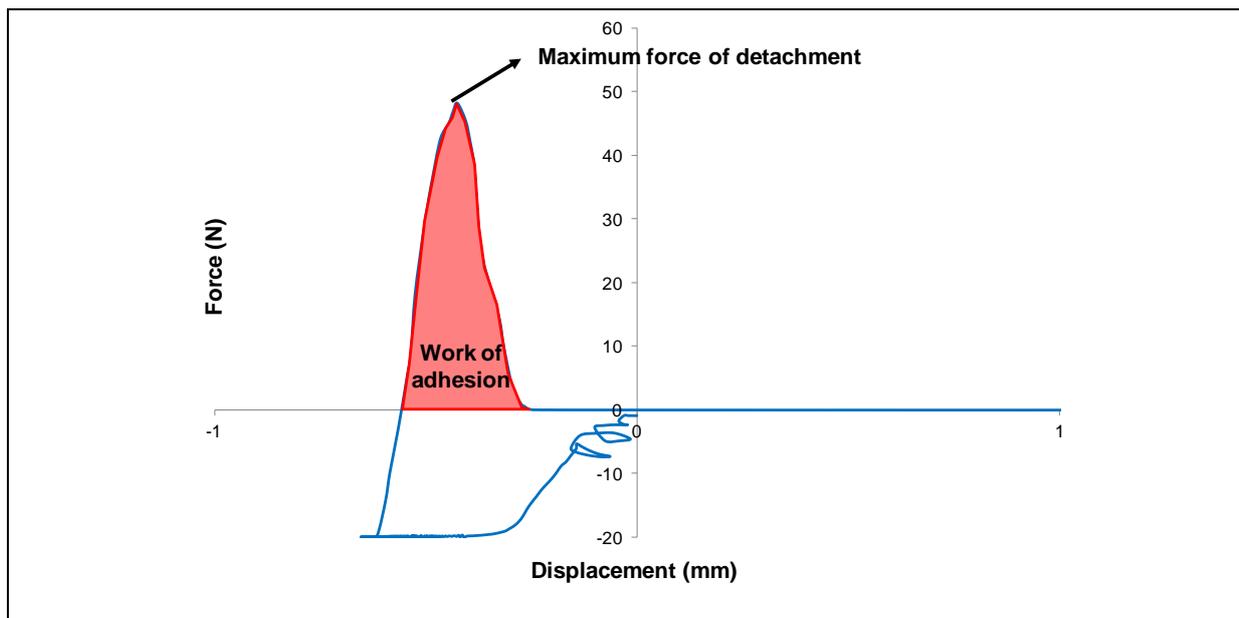
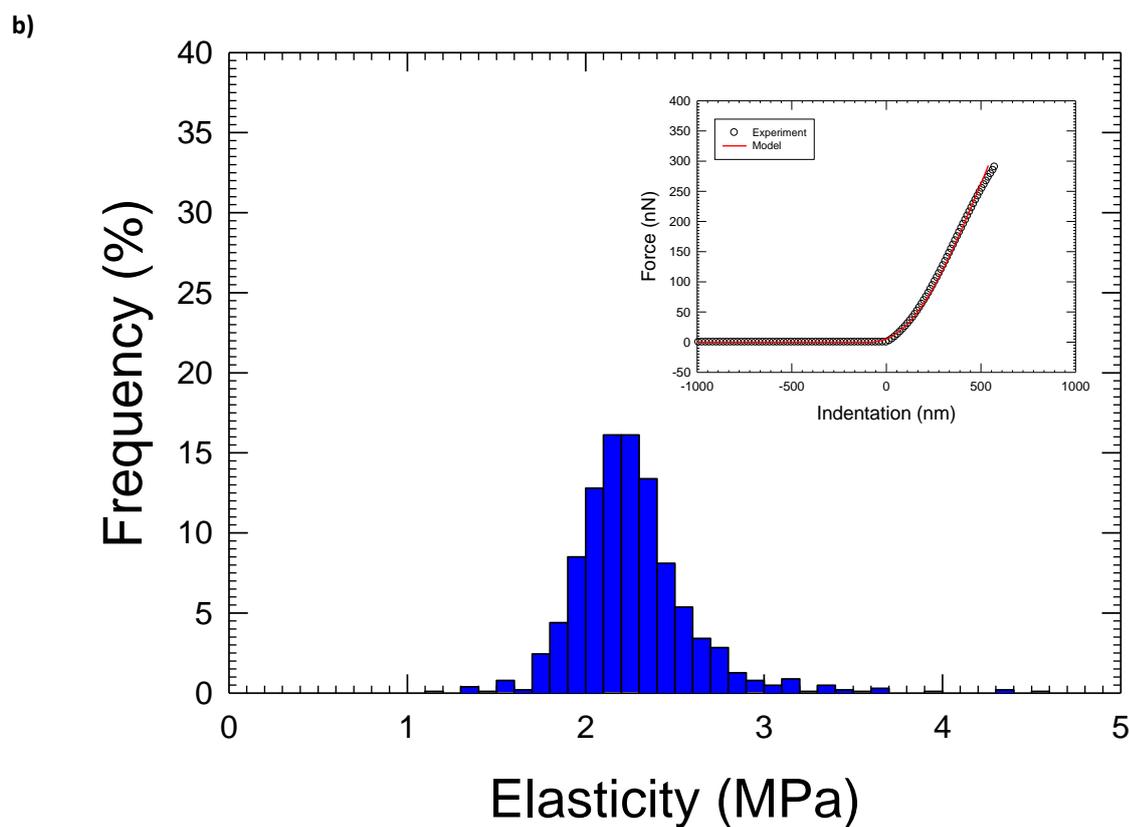
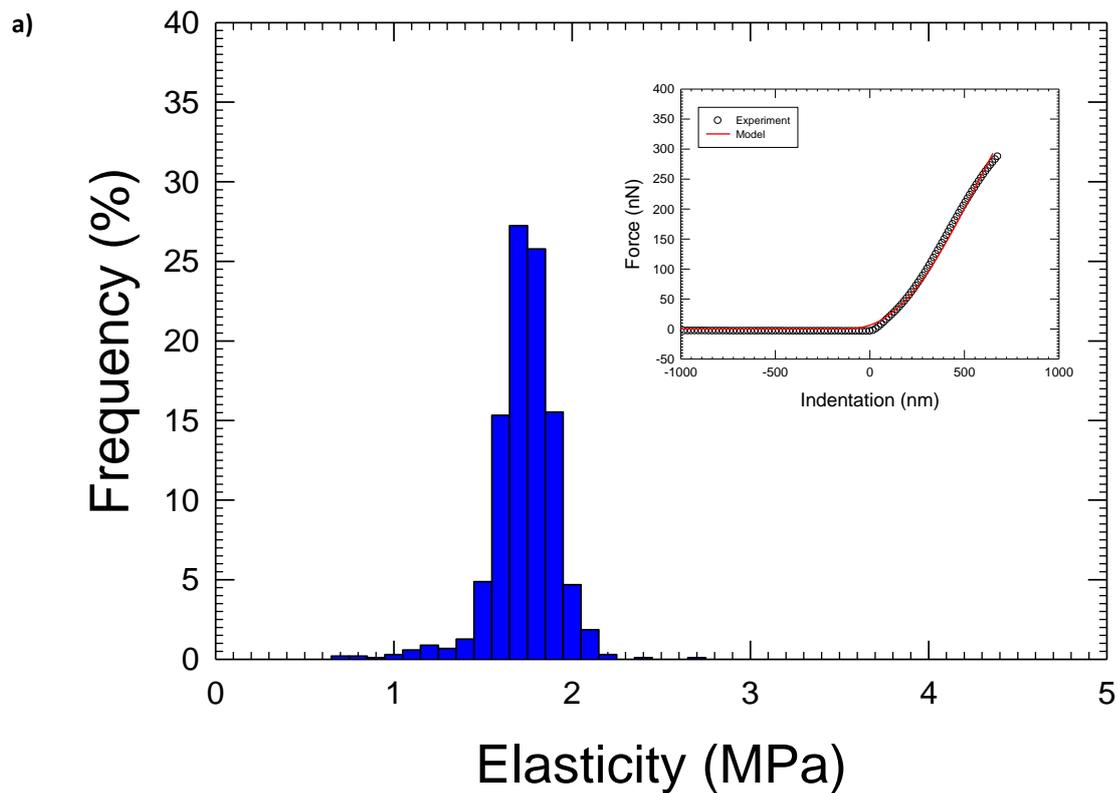


Figure S 3 : AFM nanoindentation experiment to determine Young modulus of BR specimens before and after plasma exposure: a) *BR* before plasma exposure; b) after plasma exposure at 5W during 30s at 20cm from the gaz inlet; c) after plasma exposure at 60W during 5min



c)

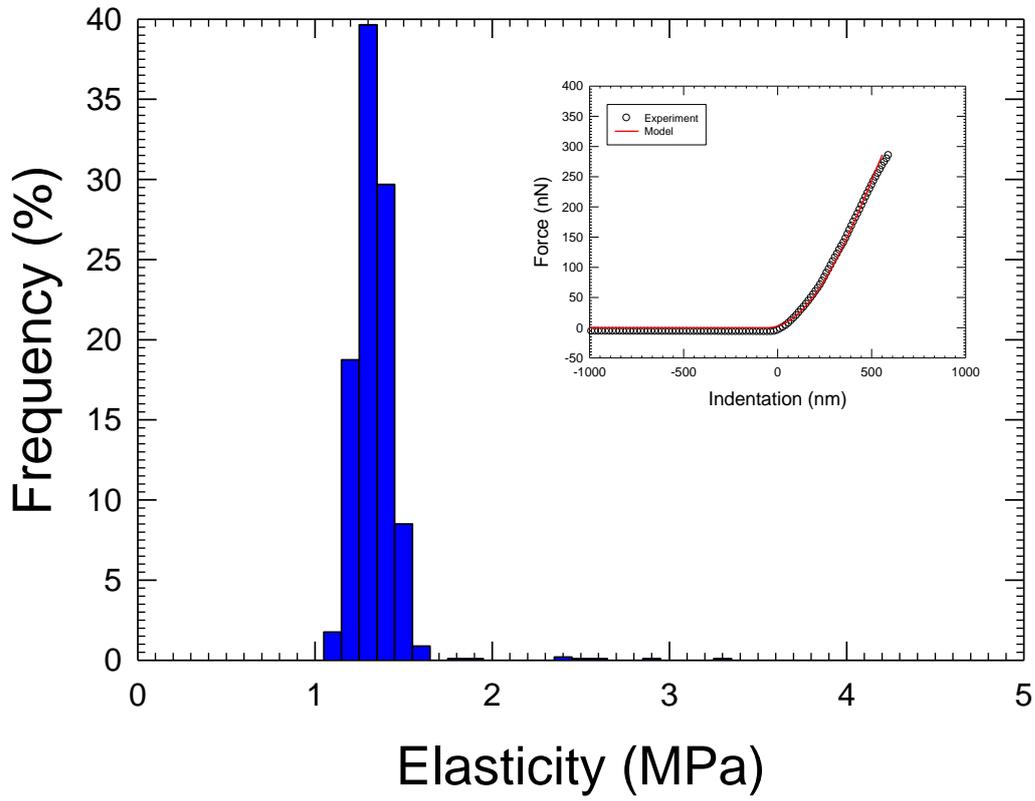


Figure S 4 : XPS deconvolution before and after plasma exposures of a) Purified BR, b) BR and c) BR + AO

a)

Species	Binding energy (eV)	Purified BR surfaces (at%)	Plasma treatment (at%)					
			5W 30s/20cm	5W 30s/5cm	5W 5min/20cm	5W 5min/5cm	60W 30s/5cm	60W 5min/5cm
C#	283.2	0.6	3.2	2.5	/	/	3	2.7
<u>C</u> -C / <u>C</u> -H	285	92	67.6	64.9	63.9	71.1	69.7	68.4
<u>C</u> -COOH - <u>C</u> -S	285.5	/	6.5	7.3	7.3	5.9	6.9	7
<u>C</u> -O	286.7	1.1	11	11.6	10.9	9.6	6	9.6
<u>C</u> =O	288	0.3	3.8	4	4.1	3.7	4.4	4.4
COOH	289.4	/	5.7	6.6	6.6	5.4	6.2	5.9
Satellite	291.7	1.6	/	/	/	/	/	/
<u>C</u> -N	285.9	/	/	/	2.3	1.6	0.7	1
<u>C</u> -Si	284.2	4.4	2.2	3.1	4.9	2.7	3.1	1
H ₂ O	535.7	7.2	0.3	0.5	1.1	1.2	/	0.1
O#	529.8	5.4	2.3	2.7	/	/	3	2.1
<u>C</u> - <u>O</u> -R	286.6	27.9	/	/	/	/	/	/
<u>O</u> - <u>C</u> = <u>O</u>	532.1	/	21.9	23.9	20.1	20.4	23.8	19.3
<u>O</u> - <u>C</u> = <u>O</u>	533.6	/	17.5	24.2	20.1	20.4	23.8	19.9
<u>O</u> -Si / <u>C</u> = <u>O</u>	532.0	59.5	21.9	18.2	26.8	19	17.9	17.5
SiO ₂ / CO-R	532.6	/	31.5	26.1	18.9	26.6	26.7	31.2
SO _x / S= <u>O</u>	531.3	/	4.6	4.4	13	12.4	4.8	9.9
<u>N</u> + <u>C</u>	402.1	/	/	/	69.3	60.4	69.1	77.2
N-C	399.3	/	/	/	30.7	39.6	30.9	22.8
Si 2p 1/2 (<u>Si</u> - <u>O</u> ₂)	102.9	49.5	47.8	41.5	41.0	31.2	24.1	19.5
Si 2p 1/2 (<u>Si</u> - <u>O</u> ₄)	104.2	/	1.7	8.0	8.5	18.3	25.3	30.0

Si 2p 3/2 (<u>Si</u> -O ₄)	102.2	/	1.8	8.1	8.6	18.6	25.9	30.6
Si 2p 3/2 (<u>Si</u> -O ₂)	103.6	50.5	48.7	42.4	41.9	31.9	24.7	19.9
S 2p 1/2 (C- <u>S</u> , R- <u>S</u> -H)	164.5	/	12.2	13.0	7.5	7.3	11.1	9.7
S 2p 1/2 (C- <u>S</u> =O)	167.4	/	13.2	10.9	10.8	14.7	22.9	9.3
S 2p 1/2 (SO ₃ ⁻)	169.5	/	21	21.7	28.4	27.4	12.1	12.1
S 2p 1/2 (SO ₄ ²⁻)	170.4	/	3.1	3.9	2.8	/	3.4	18.4
S 2p 3/2 (C- <u>S</u> , R- <u>S</u> -H)	163.3	/	12.5	13.2	7.6	7.5	11.3	9.9
S 2p 3/2 (C- <u>S</u> =O)	166.2	/	13.4	11.1	11	15.1	23.4	9.5
S 2p 3/2 (SO ₃ ⁻)	168.3	/	21.4	22.2	29	28	12.4	12.3
S 2p 3/2 (SO ₄ ²⁻)	169.2	/	3.2	4	2.9	/	3.4	18.8

b)

Species	Binding energy (eV)	BR surfaces (at%)	Plasma treatment (at%)			
			5W 5min/20cm	5W 5min/5cm	60W 30s/5cm	60W 5min/5cm
C#	283.2	0.8	4.4	1.8	3	2.7
<u>C</u> -C / <u>C</u> -H	285	83.3	72.7	77.1	78.1	67
<u>C</u> -COOH - <u>C</u> -S	285.5	/	5.5	4.1	3.4	8.2
<u>C</u> -O	286.7	0.9	6.2	8	7.5	8.4
<u>C</u> =O	288	0.2	4.6	3.5	3.2	4.1
COOH	289.4	/	4.8	3	2.5	4.2
Satellite	291.7	1.3	/	/	/	/
<u>C</u> -N	285.9	/	0.4	1.1	1.3	1.6
<u>C</u> -Si	284.2	13.5	1.4	1.4	1	3.8
H ₂ <u>O</u>	535.7	/	1.6	0.9	0.7	1.2
O#	529.8	/	0.9	1.6	3.2	2.6
<u>C</u> - <u>O</u> -R	286.6	22	/	/	/	/
<u>O</u> - <u>C</u> = <u>O</u>	532.1	/	14.8	14.2	11.4	13.6
<u>O</u> - <u>C</u> = <u>O</u>	533.6	/	14.9	15	11.5	13.6
<u>O</u> -Si / <u>C</u> = <u>O</u>	532	78	21.2	21.5	27.2	19.2
Si <u>O</u> ₂ / <u>CO</u> -R	532.6	/	36.2	37.2	37.7	37.5
<u>S</u> <u>O</u> _x / <u>S</u> = <u>O</u>	531.3	/	10.4	9.6	8.3	12.3
<u>N</u> + <u>C</u>	402.1	/	/	63	45.1	35.4
<u>N</u> - <u>C</u>	399.3	/	/	37	54.9	64.6
Si 2p 1/2 (<u>Si</u> -O ₂)	102.9	49.5	35.4	43.6	18.5	22.5
Si 2p 1/2 (<u>Si</u> -O ₄)	104.2	/	14.1	5.9	31.0	27.0
Si 2p 3/2 (<u>Si</u> -O ₄)	102.2	/	14.4	6.0	31.6	27.6
Si 2p 3/2 (<u>Si</u> -O ₂)	103.6	50.5	36.1	44.5	18.9	22.9

S 2p 1/2 (C- <u>S</u> , R- <u>S</u> -H)	164.50	/	18.0	20.1	15.5	11.9
S 2p 1/2 (C- <u>S</u> =O)	167.40	/	16.1	11.5	23.0	9.0
S 2p 1/2 (SO ₃ ⁻)	169.5	/	11.1	6.4	8.8	14.7
S 2p 1/2 (SO ₄ ²⁻)	170.4	/	4.2	11.5	2.2	13.8
S 2p 3/2 (C- <u>S</u> , R- <u>S</u> -H)	163.3	/	18.4	20.5	15.8	12.2
S 2p 3/2 (C- <u>S</u> =O)	166.2	/	16.5	11.8	23.5	9.2
S 2p 3/2 (SO ₃ ⁻)	168.3	/	11.4	6.5	9	15.1
S 2p 3/2 (SO ₄ ²⁻)	169.2	/	4.3	11.7	2.2	14.1

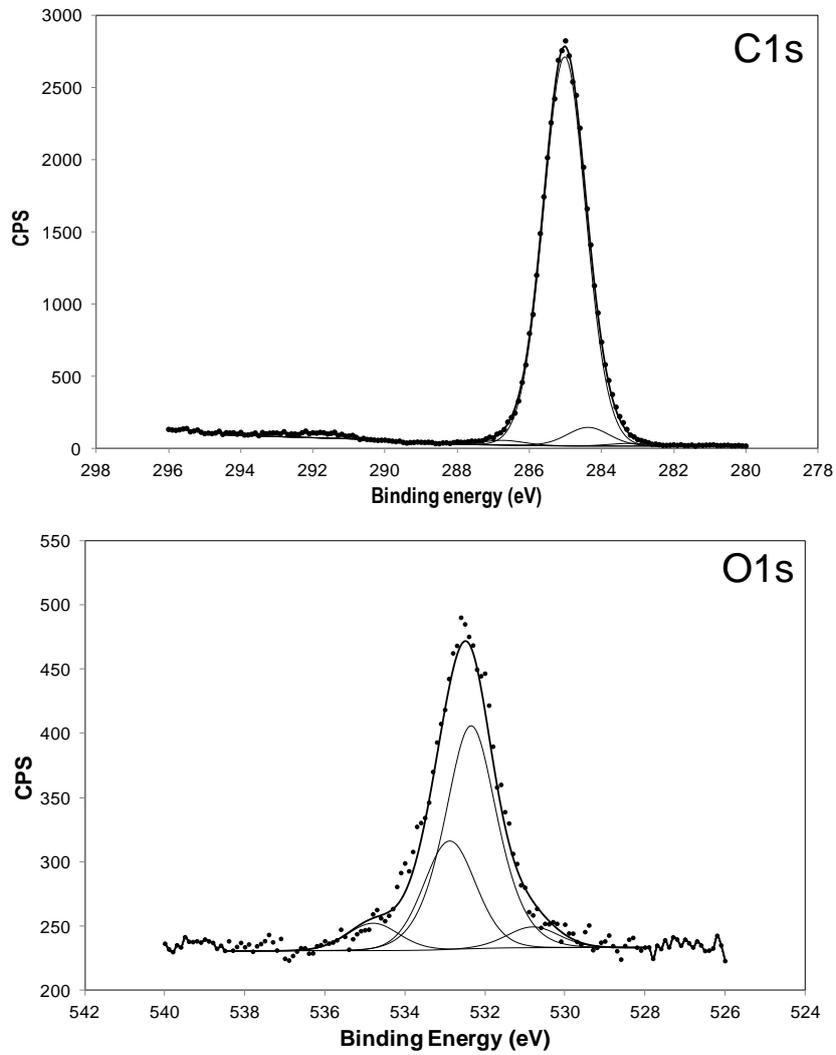
c)

Species	Binding energy (eV)	BR + AO surfaces (at%)	Plasma treatment (at%)			
			5W 30sec/20cm	5W 5min/20cm	5W 5min/5cm	60W 5min/5cm
C#	283.2	2.5	3.6	/	/	1.7
<u>C</u> -C / <u>C</u> -H	285	93.6	65.2	72	65.5	69
<u>C</u> -COOH - <u>C</u> -S	285.5	/	3.2	5.1	4.5	4.2
<u>C</u> -O	286.7	0.5	7.3	5.7	9	6.8
<u>C</u> =O	288	/	4.4	2.9	4.5	3.9
COOH	289.4	/	2.8	4.8	4	3.4
Satellite	291.7	2	1.9	1.4	2.7	1.9
<u>C</u> -N	285.9	/	7.8	6.9	7.1	7.8
<u>C</u> -Si	284.2	1.4	3.8	1.2	2.7	1.3
H ₂ O	535.7	/	0.9	0.9	1.5	1.1
O#	529.8	/	3.1	/	/	0.6
<u>C</u> - <u>O</u> -R	286.6	/	/	/	/	/
<u>O</u> - <u>C</u> = <u>O</u>	532.1	/	14.9	27.9	17.5	20.8
<u>O</u> - <u>C</u> = <u>O</u>	533.6	/	14.9	27.9	17.6	20.8
<u>O</u> -Si / <u>C</u> = <u>O</u>	532	69.2	35.1	22	30.4	27.5
SiO ₂ / CO-R	532.6	30.8	28.8	15.1	26.5	24.3
SQx / S= <u>O</u>	531.3	/	2.3	6.2	6.5	4.9
<u>N</u> +C	402.1	/	27.7	31.1	34	32.3
N-C	399.3	/	72.3	68.9	66	67.7
Si 2p 1/2 (<u>Si</u> -O ₂)	102.9	48.0	48.7	44.2	36.6	37.4
Si 2p 1/2 (<u>Si</u> -O ₄)	104.2	1.5	0.8	5.2	12.9	12.1
Si 2p 3/2 (<u>Si</u> -O ₄)	102.2	1.5	0.8	5.4	13.1	12.4
Si 2p 3/2 (<u>Si</u> -O ₂)	103.6	49.0	49.7	45.2	37.4	38.1

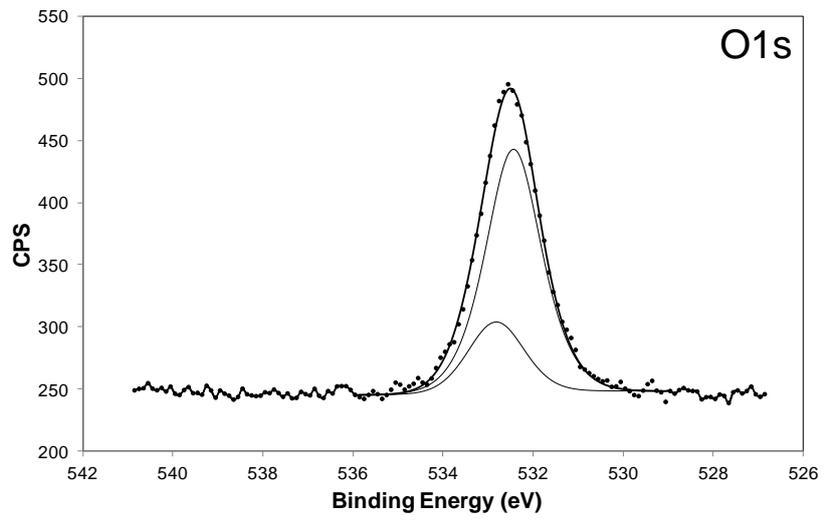
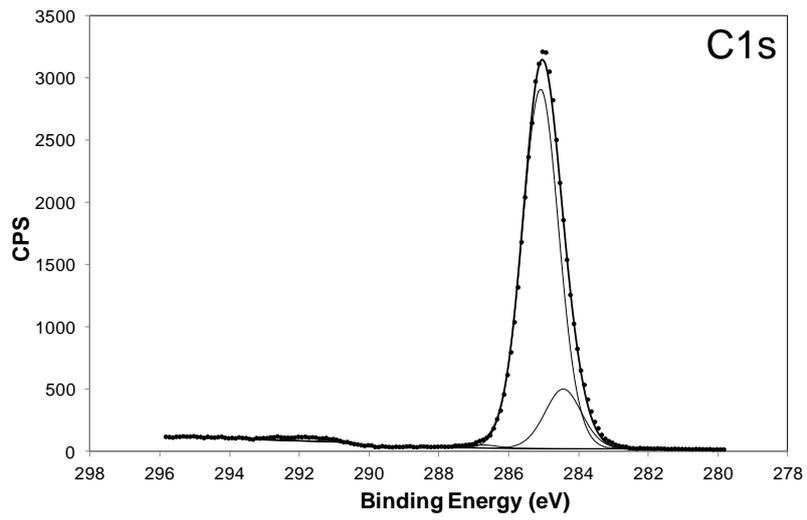
S 2p 1/2 (C-S, R-S-H)	164.50	/	11.9	10.8	4.1	10.4
S 2p 1/2 (C-S=O)	167.40	/	12.2	10.5	11.9	8.6
S 2p 1/2 (SO ₃ ⁻)	169.5	/	24.3	21.7	29.2	26.8
S 2p 1/2 (SO ₄ ²⁻)	170.4	/	1	6.4	4.3	3.6
S 2p 3/2 (C-S, R-S-H)	163.3	/	12.2	11.1	4.2	10.6
S 2p 3/2 (C-S=O)	166.2	/	12.5	10.7	12.1	8.8
S 2p 3/2 (SO ₃ ⁻)	168.3	/	24.8	22.2	29.8	27.4
S 2p 3/2 (SO ₄ ²⁻)	169.2	/	1.1	6.6	4.4	3.8

Figure S 5 : High-resolution XPS spectra of the C(1s) and O(1s) peaks for a) *Purified BR*, b) *BR*, and c) *BR + AO* before plasma exposure.

a)



b)



c)

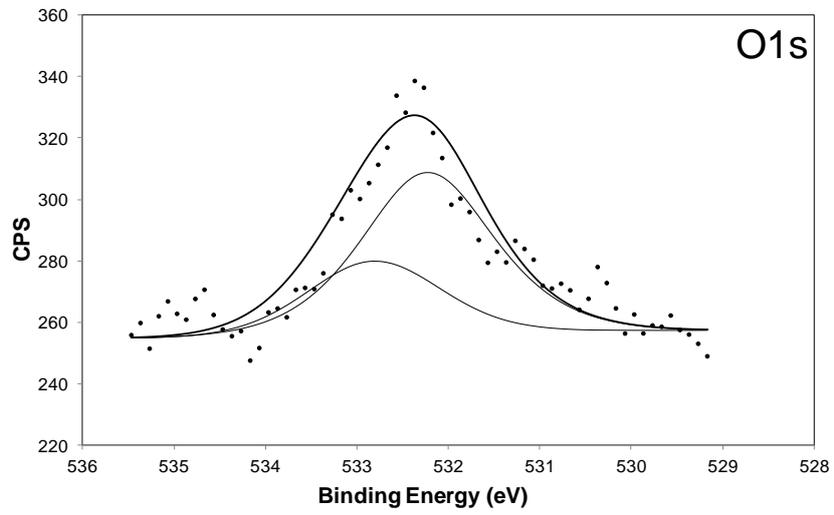
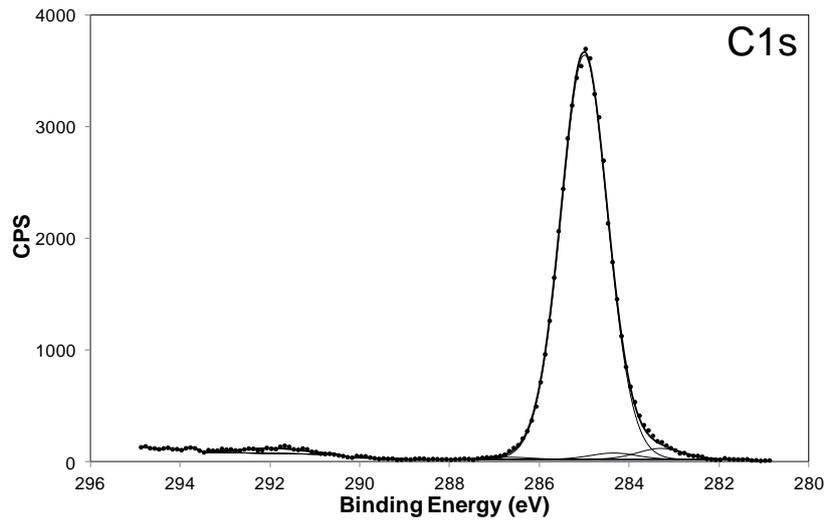
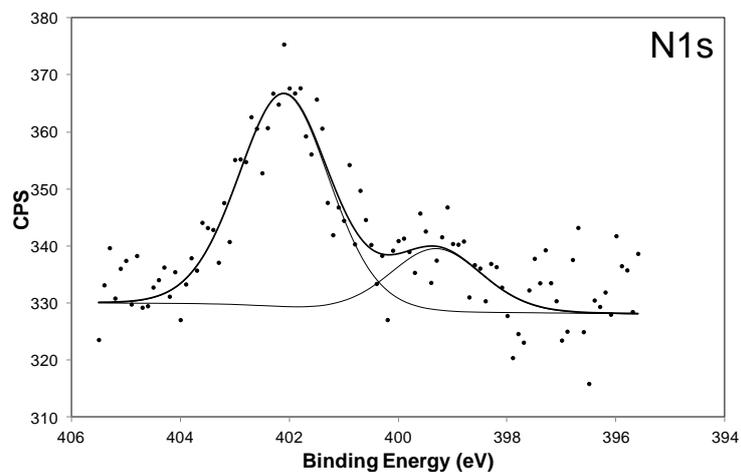
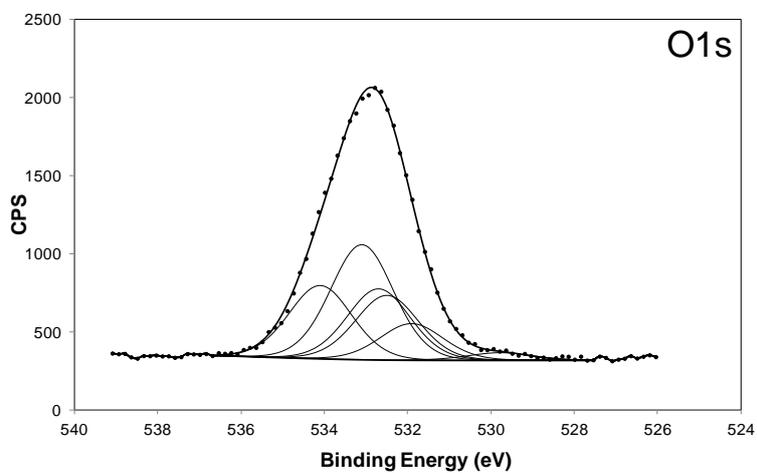
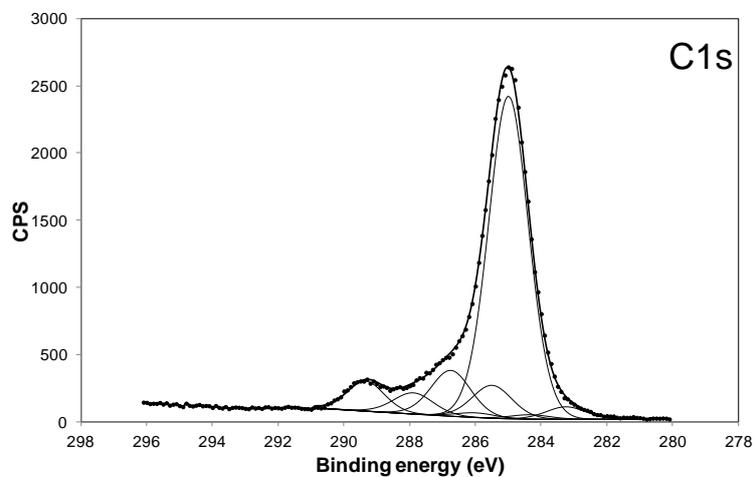


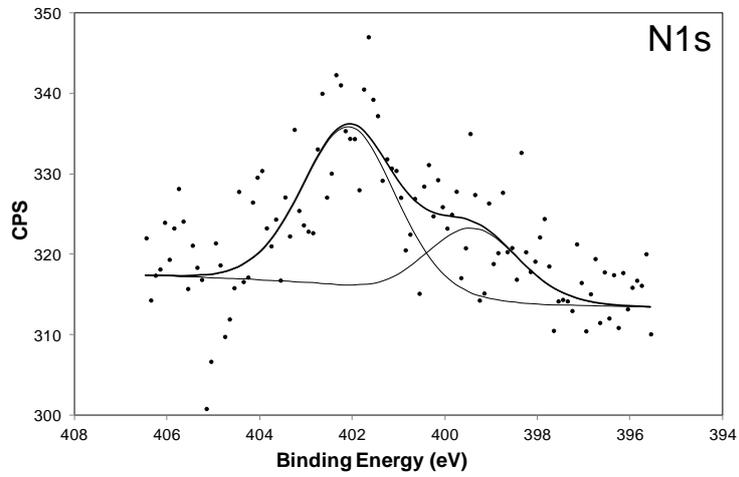
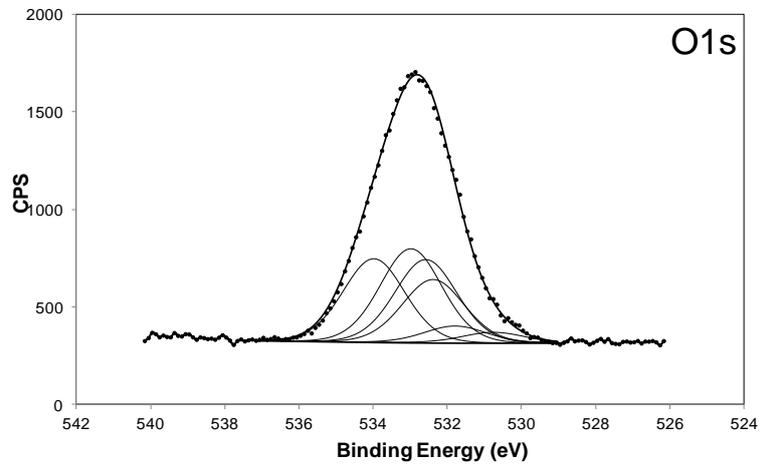
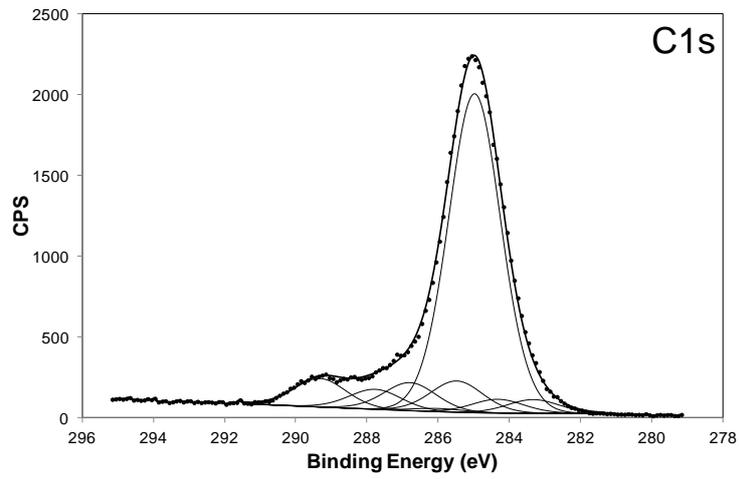
Figure S 6 : High-resolution XPS spectra of the C(1s), O(1s) and N(1s) peaks for *Purified BR* after plasma exposure at a) 60W-5min-5cm, b) 60W-30s-5cm, c) 5W-5min-5cm, d) 5W-5min-20cm, e) 5W-30s-5cm and f) 5W-30s-20cm.

a)

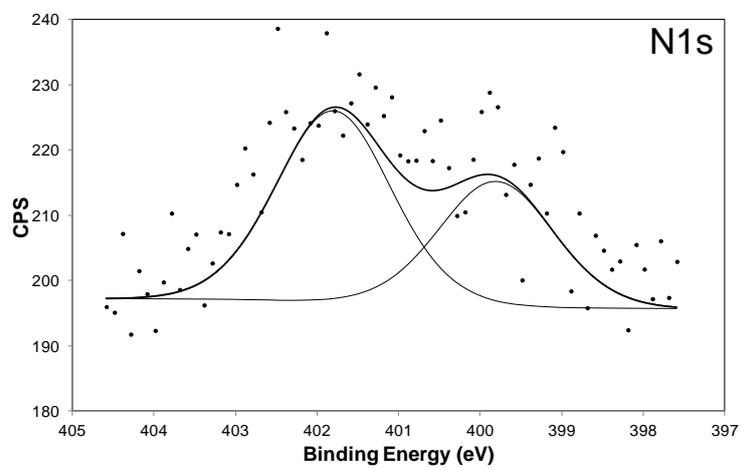
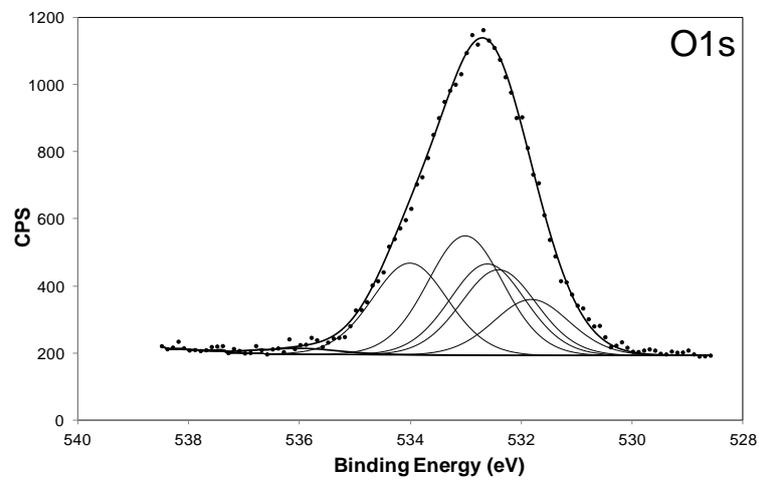
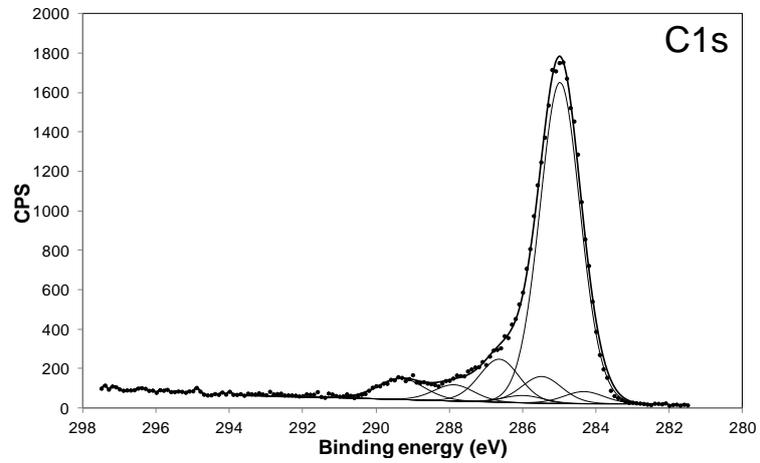
60W 5min / 5cm



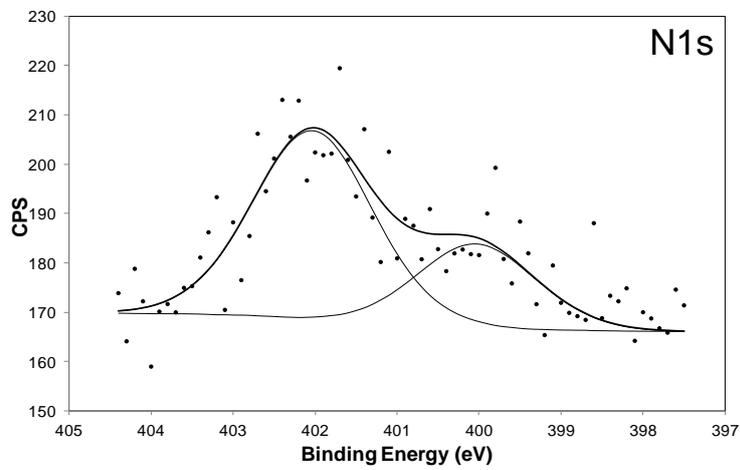
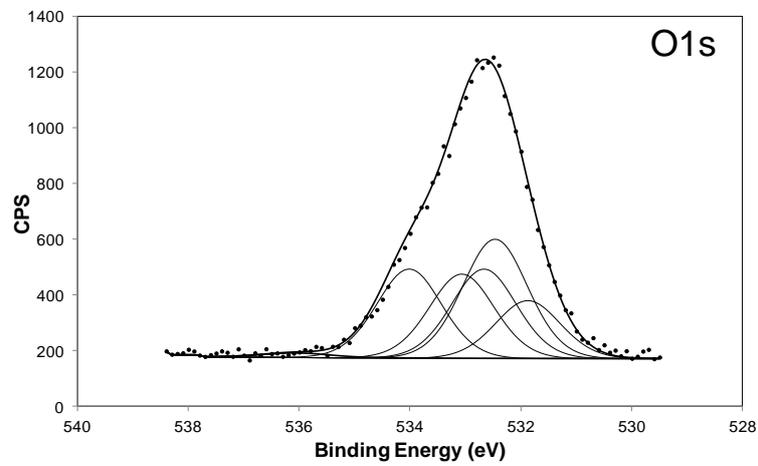
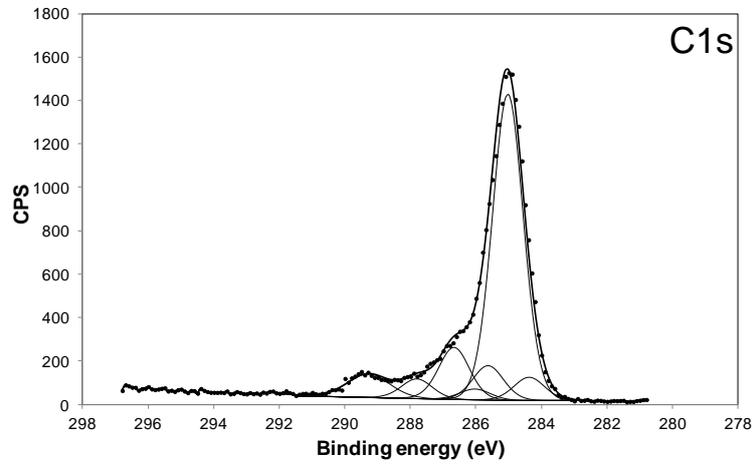
b)

60W 30s / 5cm

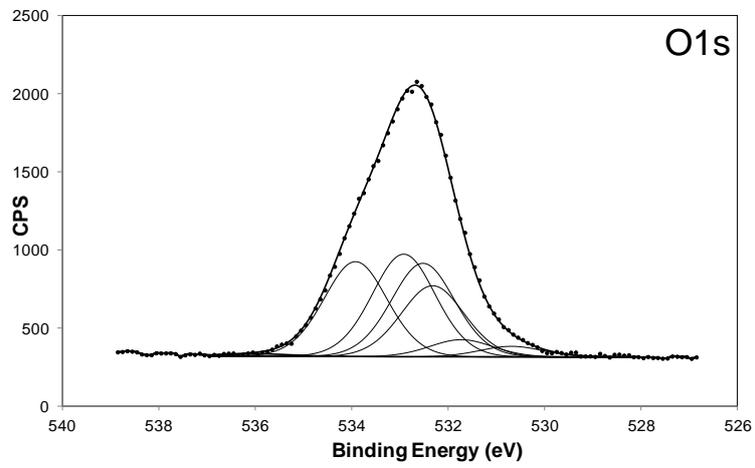
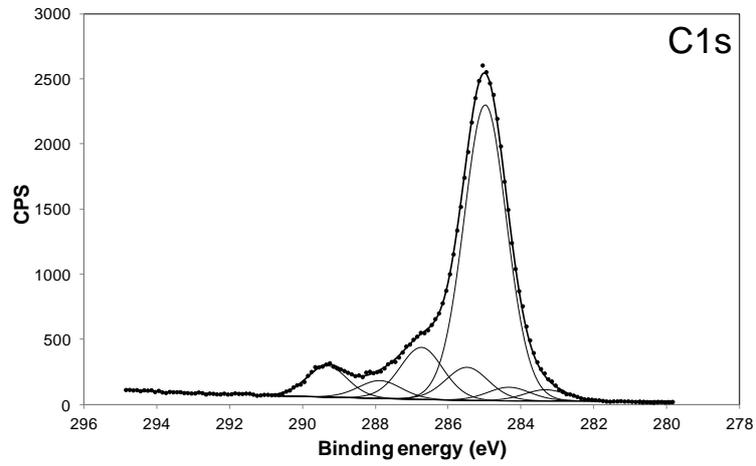
c)

5W 5min / 5cm

d)

5W 5min / 20cm

e)

5W 30s / 5cm

f)

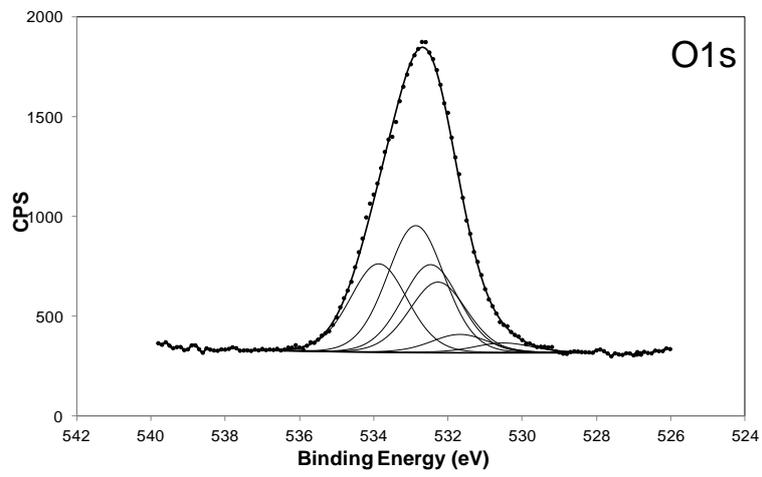
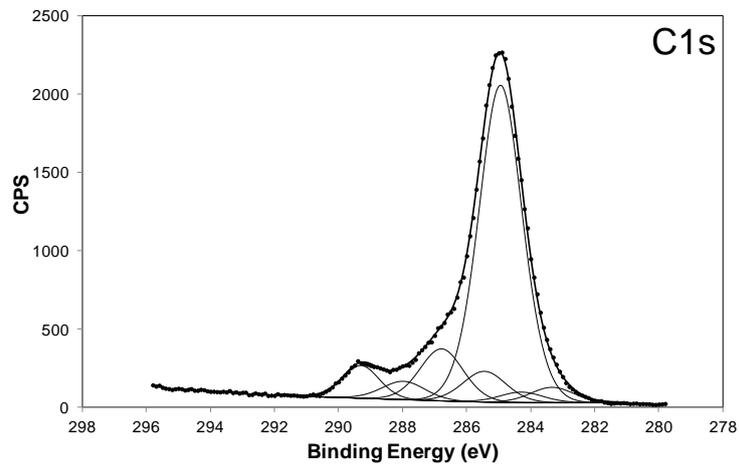
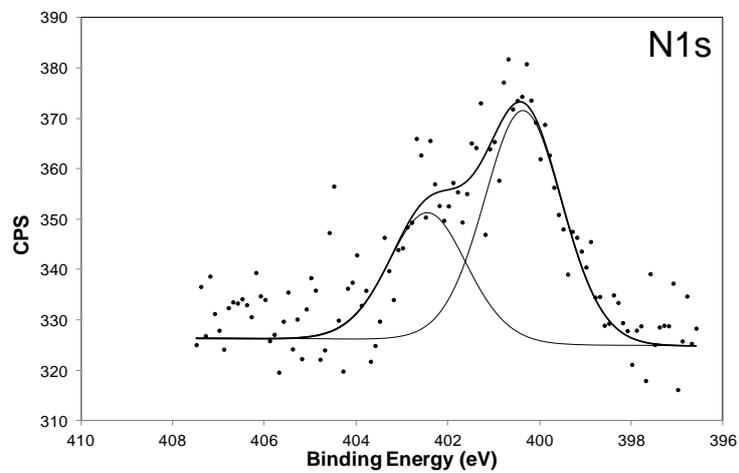
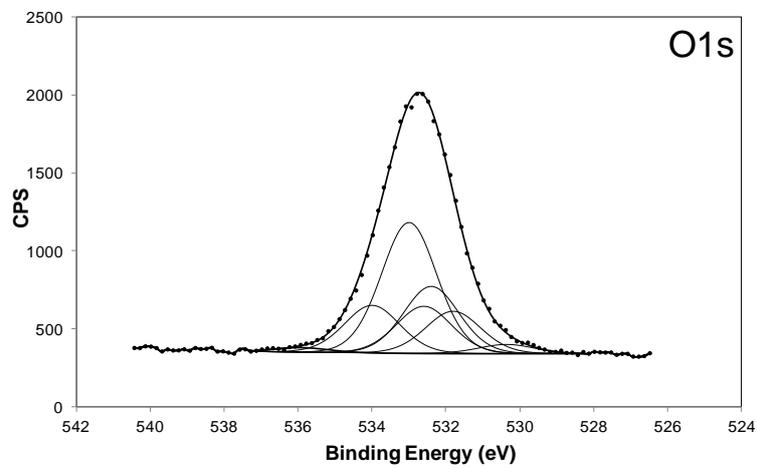
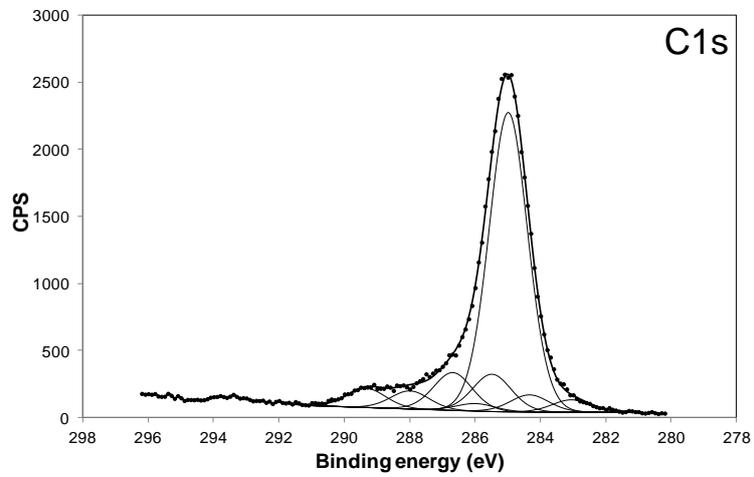
5W 30s / 20cm

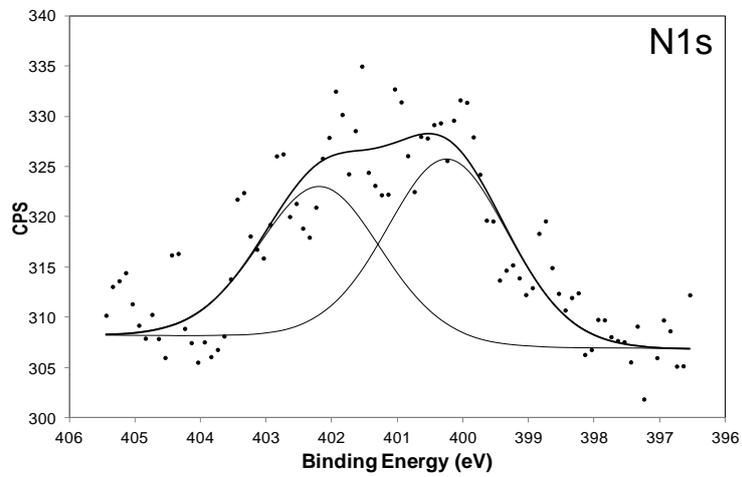
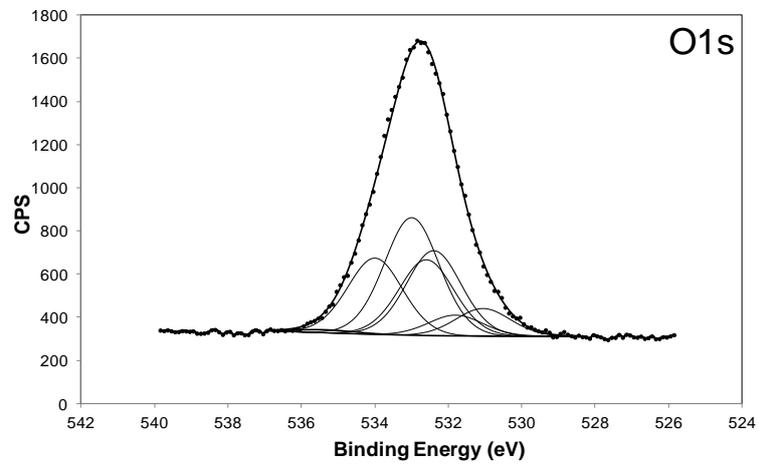
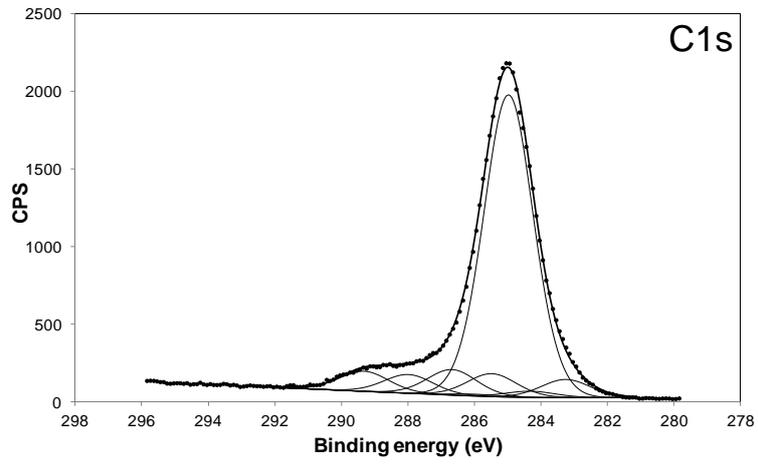
Figure S 7 : High-resolution XPS spectra of the C(1s), O(1s) and N(1s) peaks for BR after plasma exposure at a) 60W-5min-5cm, b) 60W-30s-5cm, c) 5W-5min-5cm, and d) 5W-5min-20cm

a)

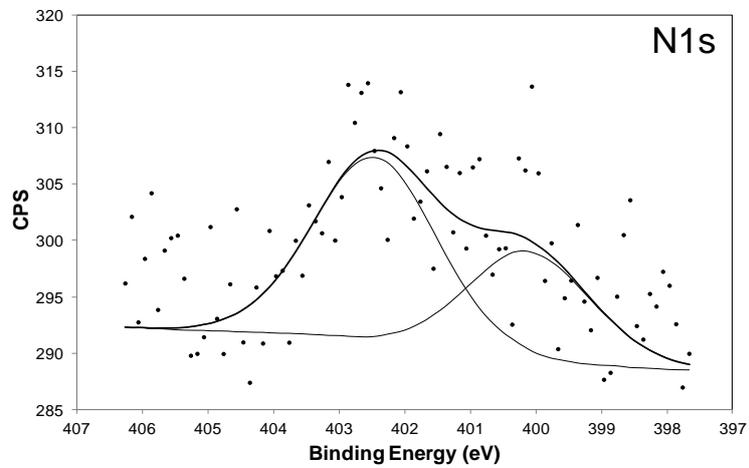
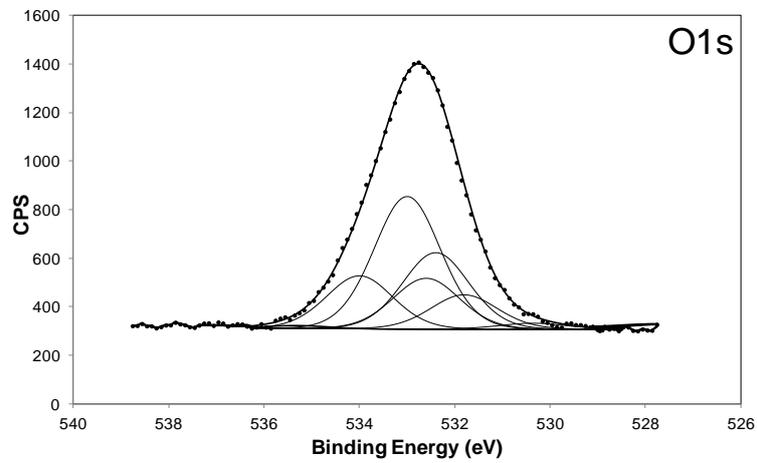
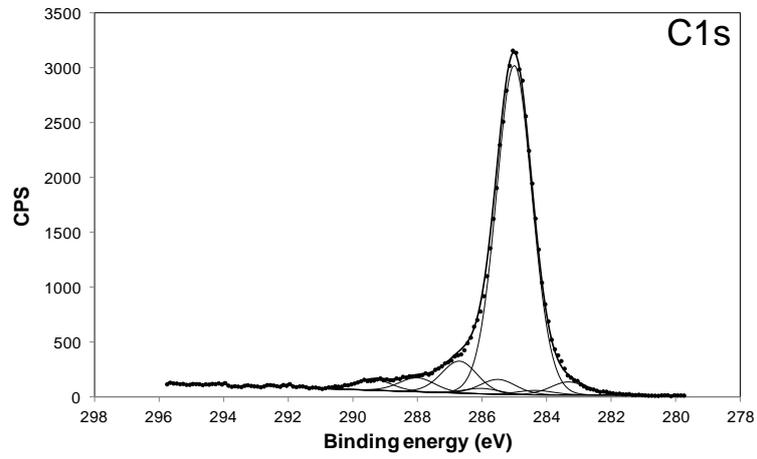
60W 5min / 5cm



b)

60W 30s / 5cm

c)

5W 5min / 5cm

d)

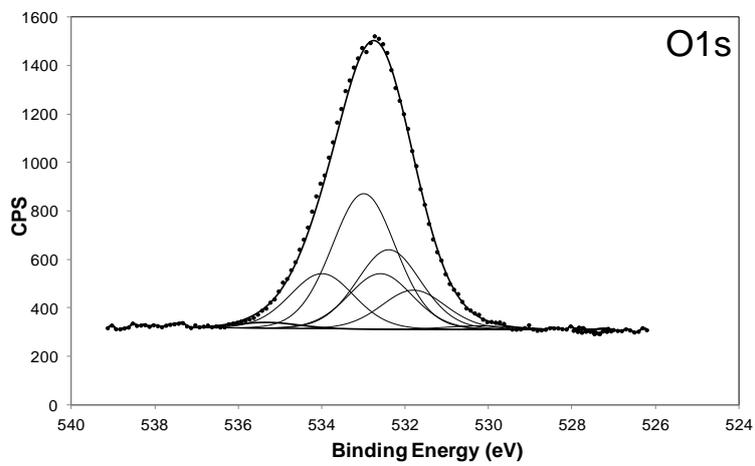
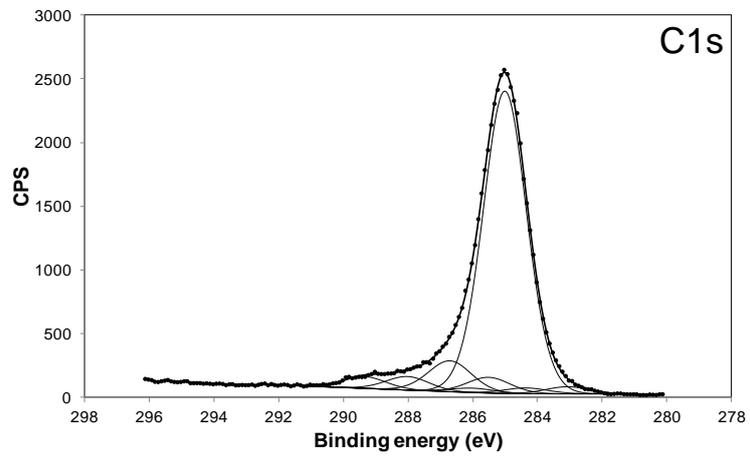
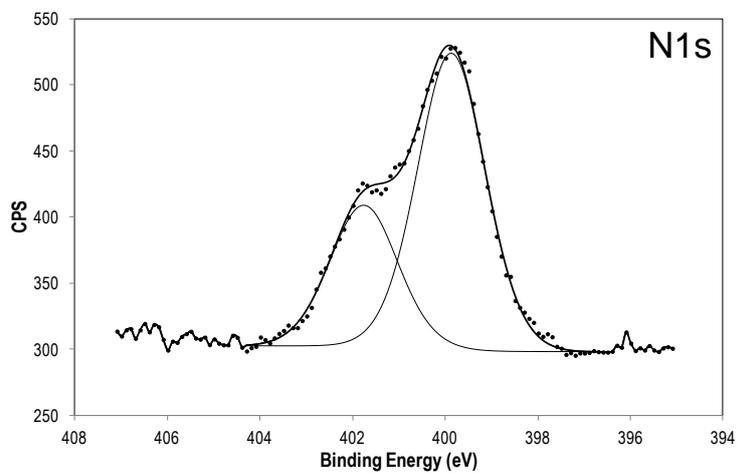
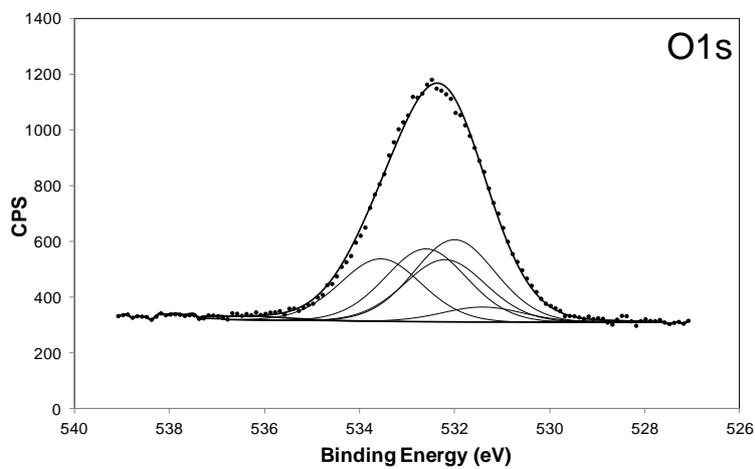
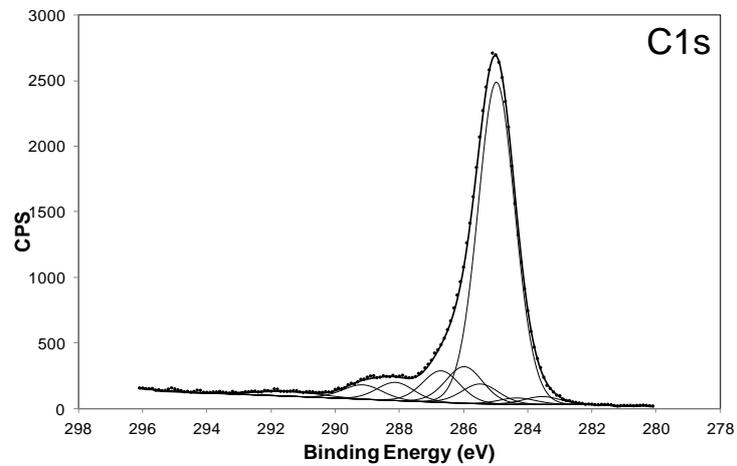
5W 5min / 20cm

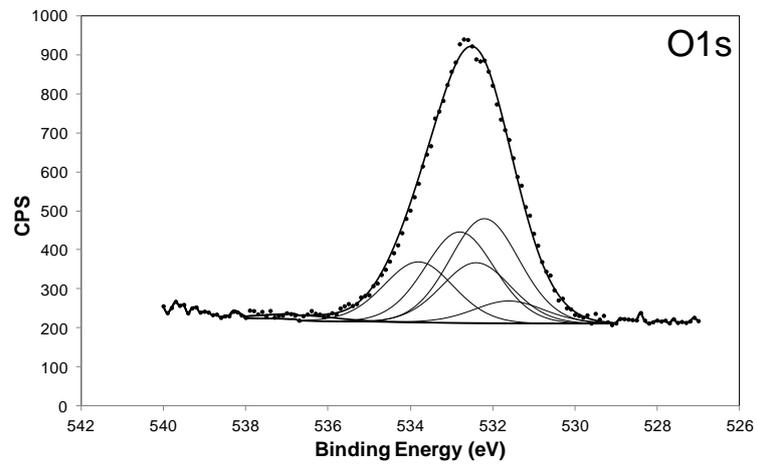
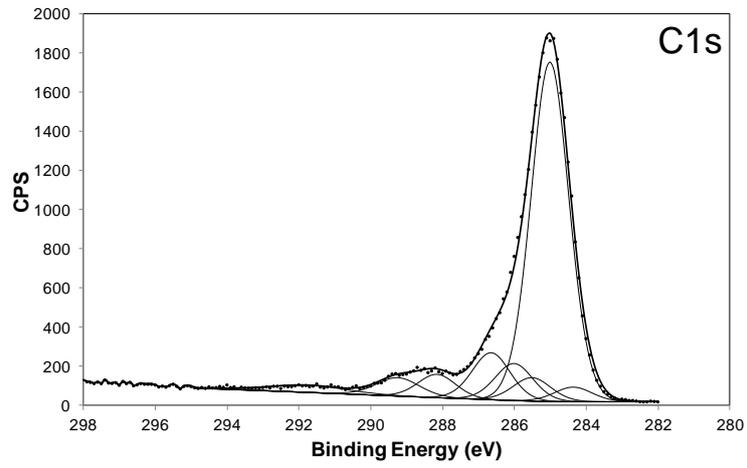
Figure S 8 : High-resolution XPS spectra of the C(1s), O(1s) and N(1s) peaks for *BR + AO* after plasma exposure at a) 60W-5min-5cm, b) 5W-5min-5cm, c) 5W-5min-20cm and d) 5W-30s-20cm.

a)

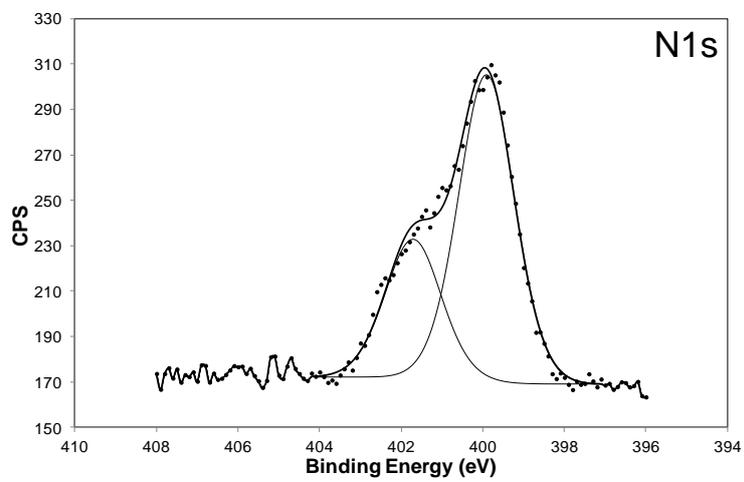
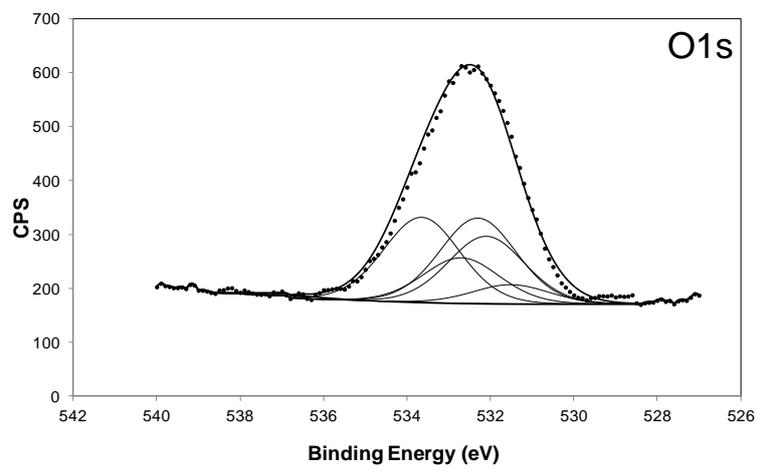
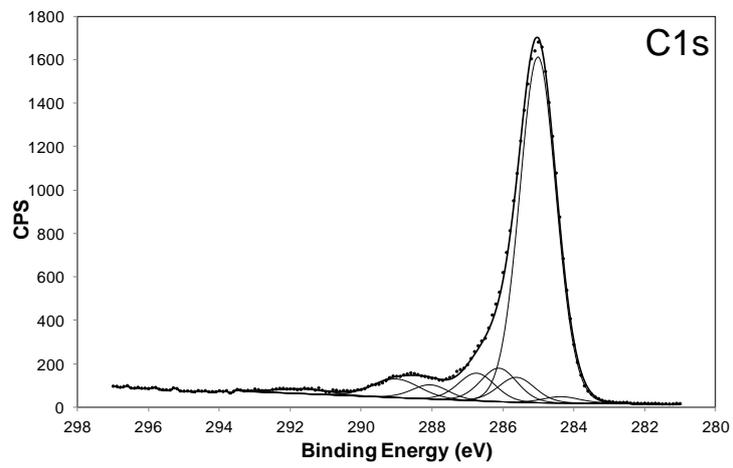
60W 5min / 5cm



b)

5W 5min / 5cm

c)

5W 5min / 20cm

d)

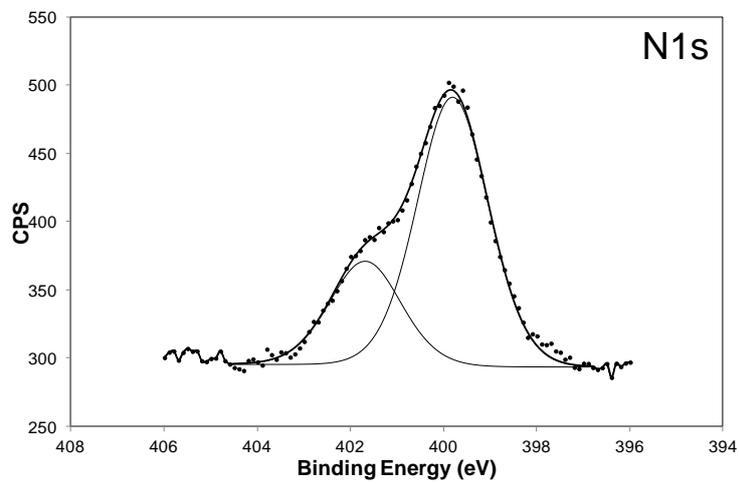
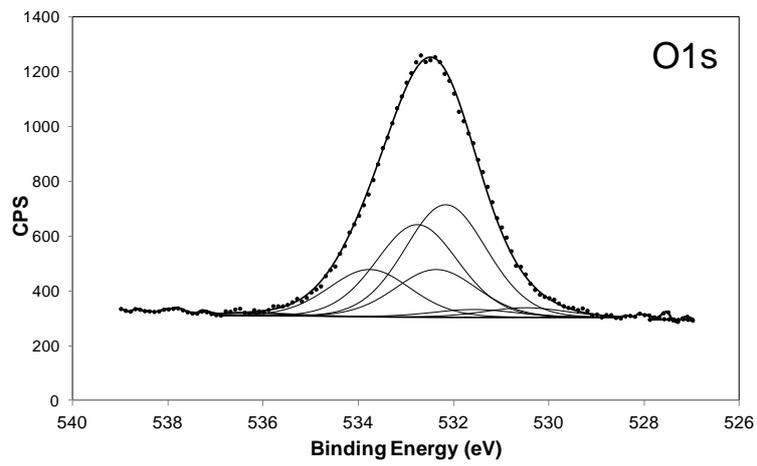
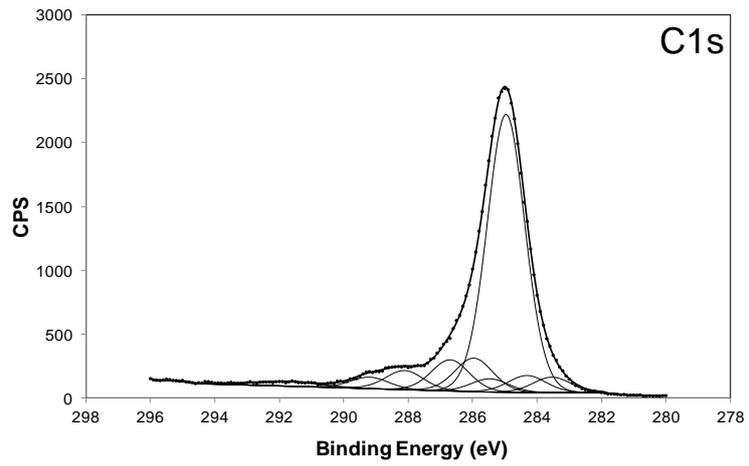
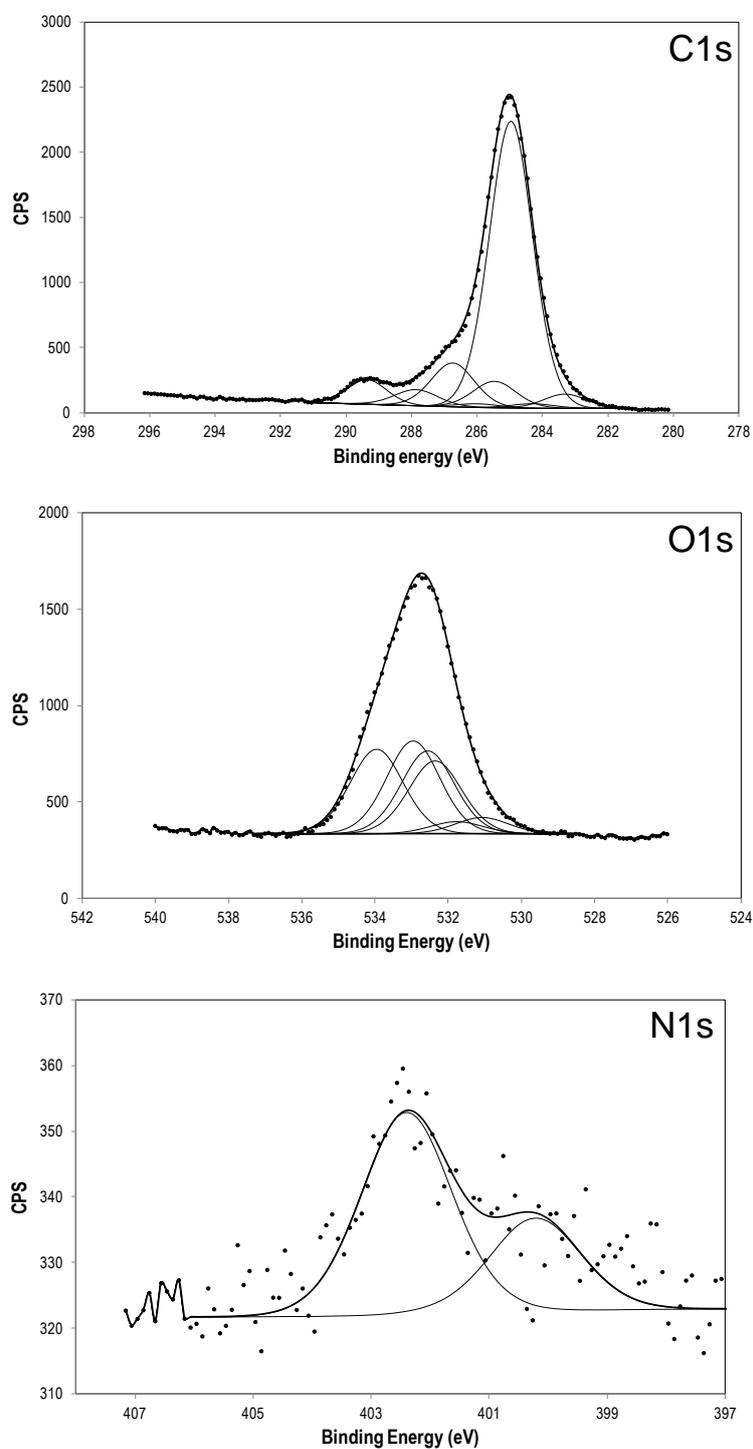
5W 30s / 20cm

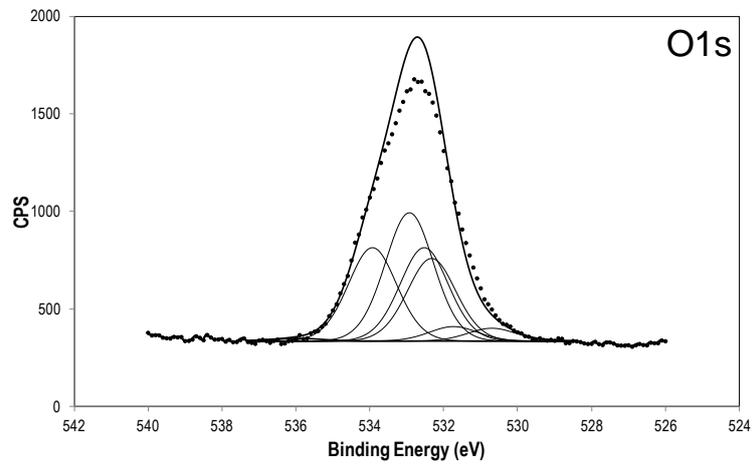
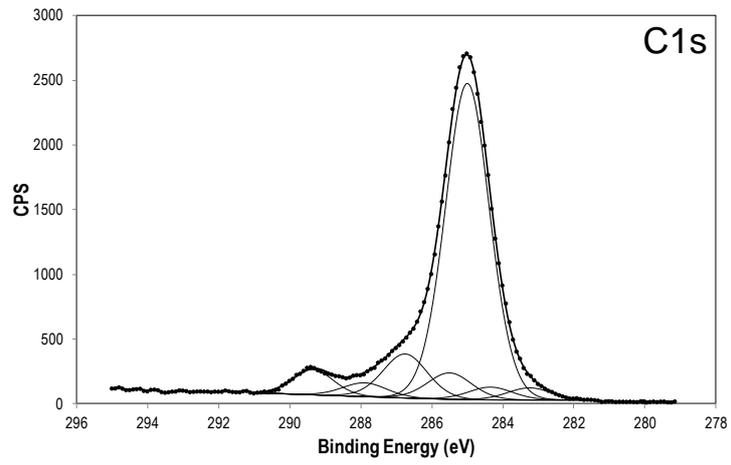
Figure S 9 : High-resolution XPS spectra of the C(1s), O(1s) and N(1s) peaks for *Purified BR* after plasma exposure at a) 60W-5min-5cm, b) 60W-30s-5cm, c) 5W-5min-5cm, d) 5W-5min-20cm, e) 5W-30s-5cm and f) 5W-30s-20cm and ageing.

a)

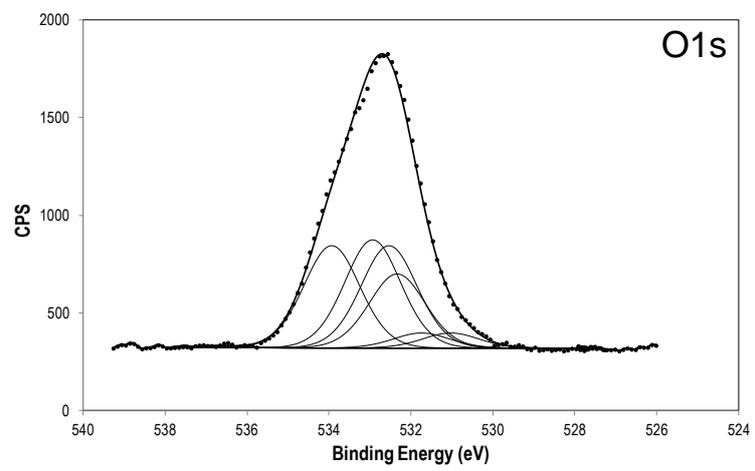
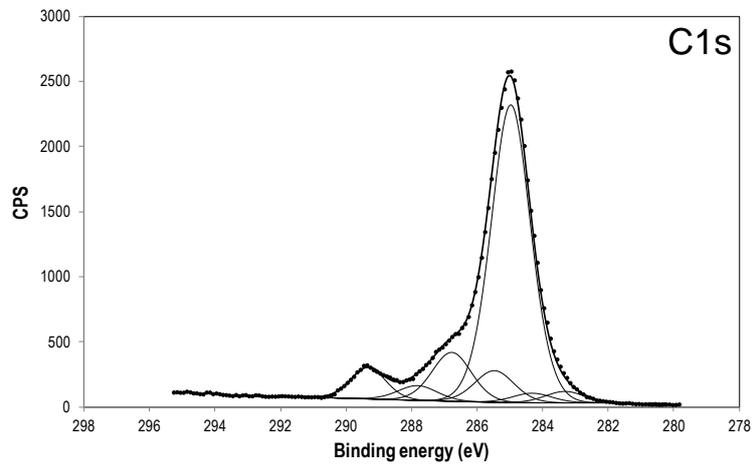
60W 5min / 5cm



b)

60W 30s / 5cm

c)

5W 30s / 5cm

d)

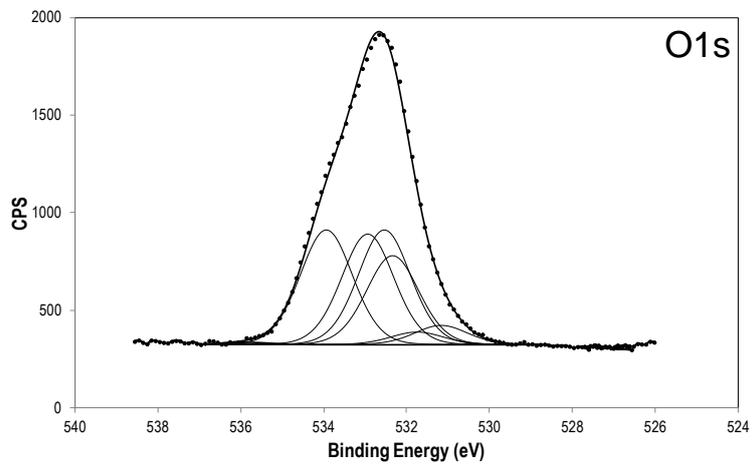
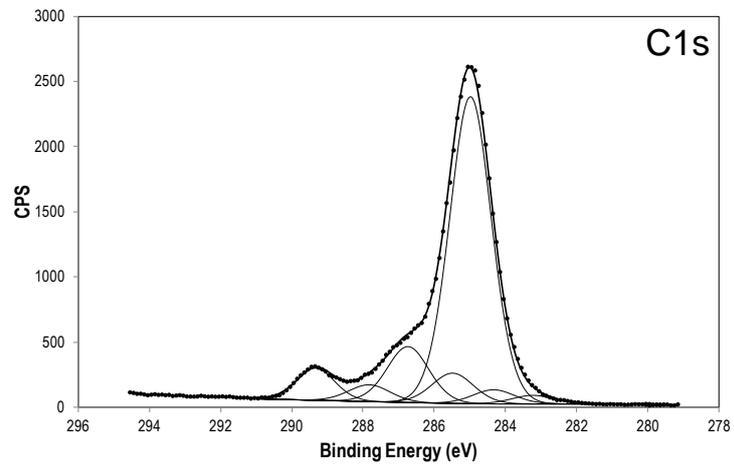
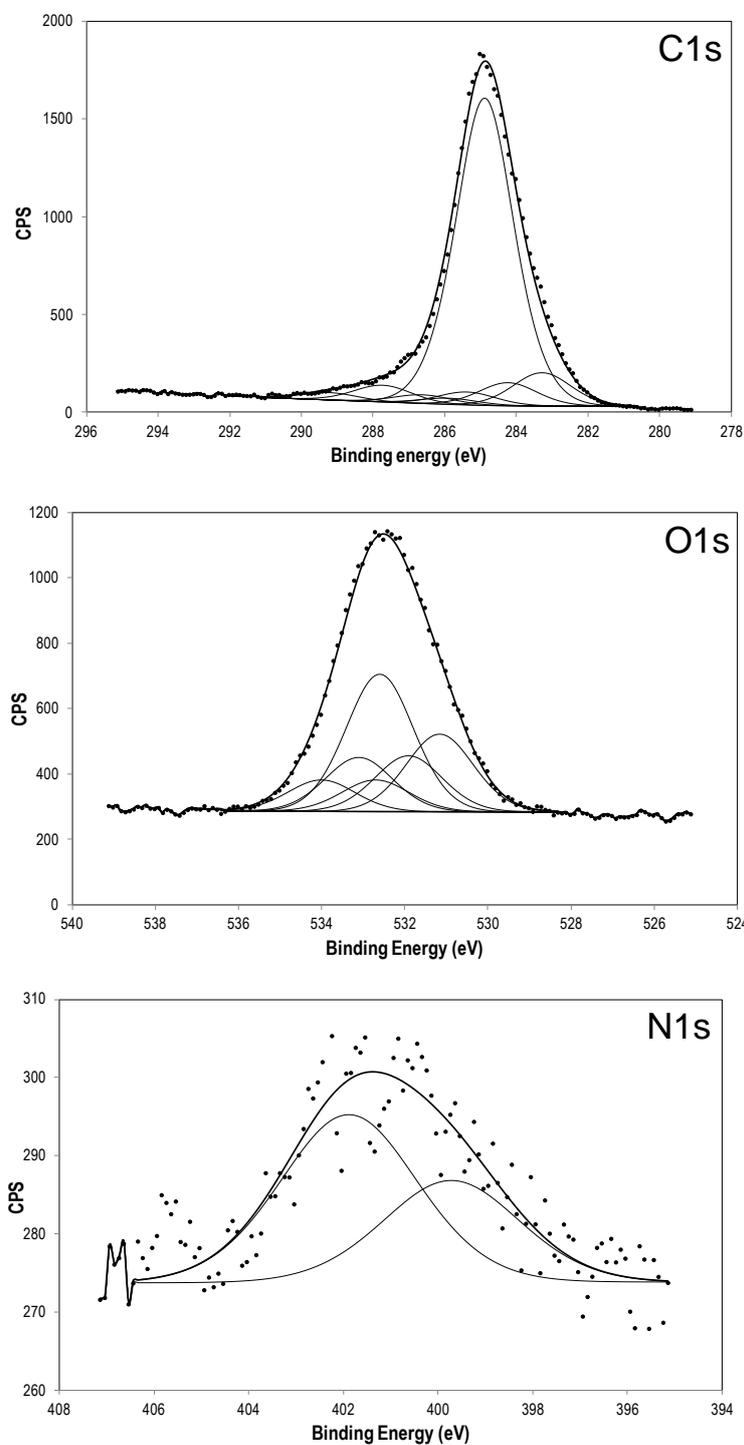
5W 30s / 20cm

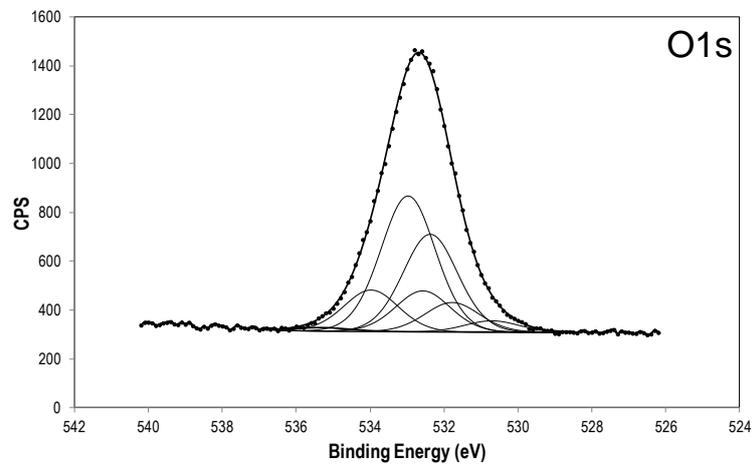
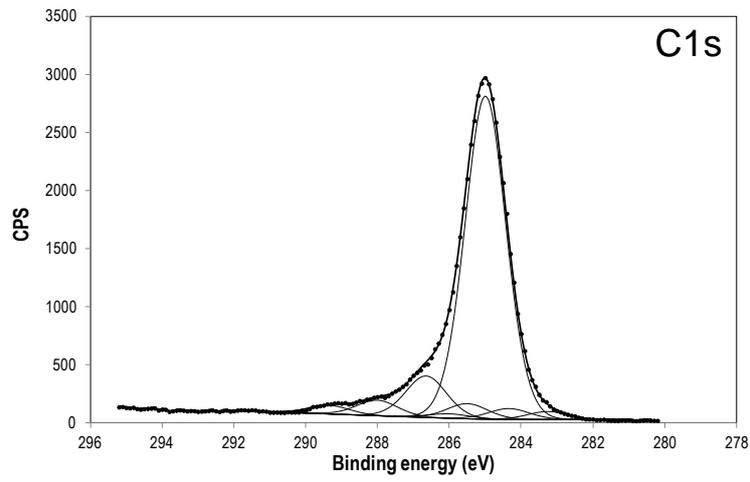
Figure S 10 : High-resolution XPS spectra of the C(1s), O(1s) and N(1s) peaks for *BR* after plasma exposure at a) 60W-5min-5cm, b) 60W-30s-5cm, c) 5W-5min-5cm, and d) 5W-5min-20cm after ageing.

a)

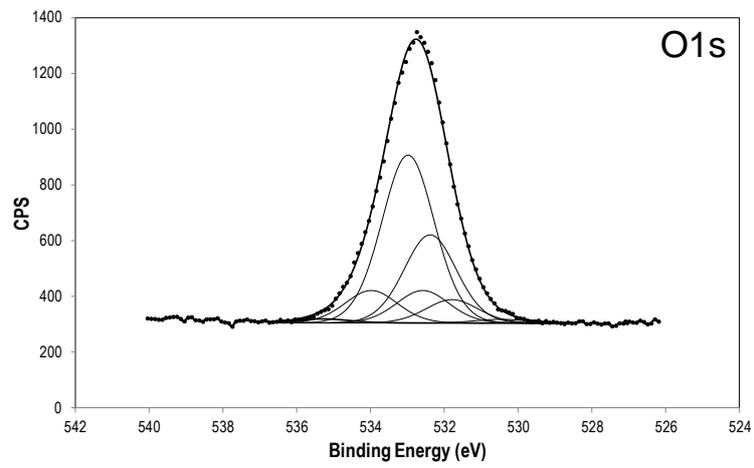
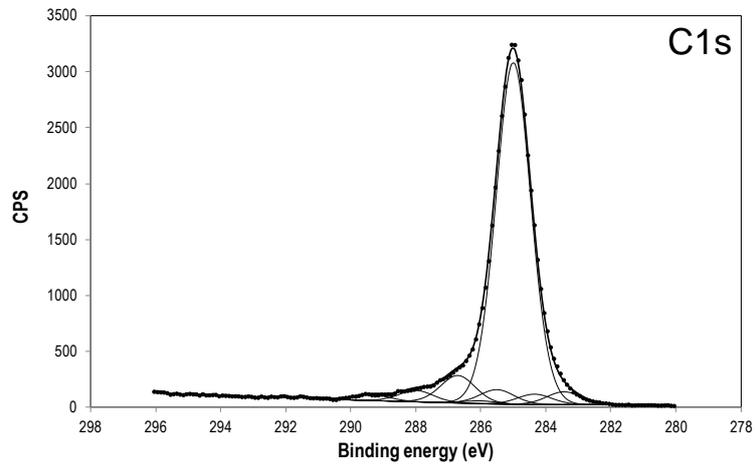
60W 5min / 5cm



b)

60W 30s / 5cm

c)

5W 5min / 5cm

d)

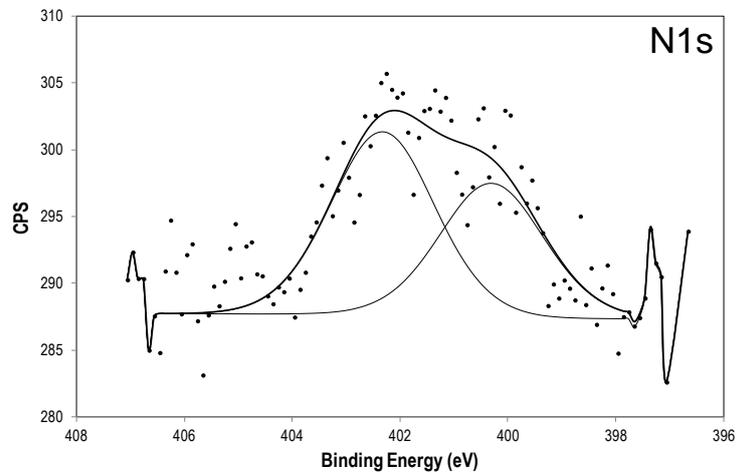
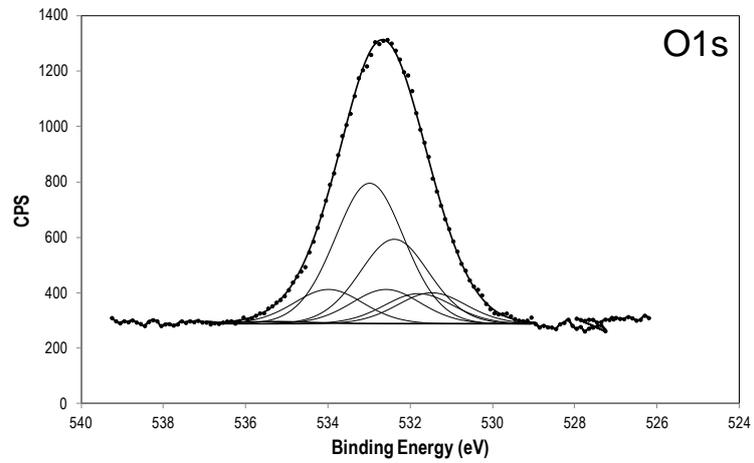
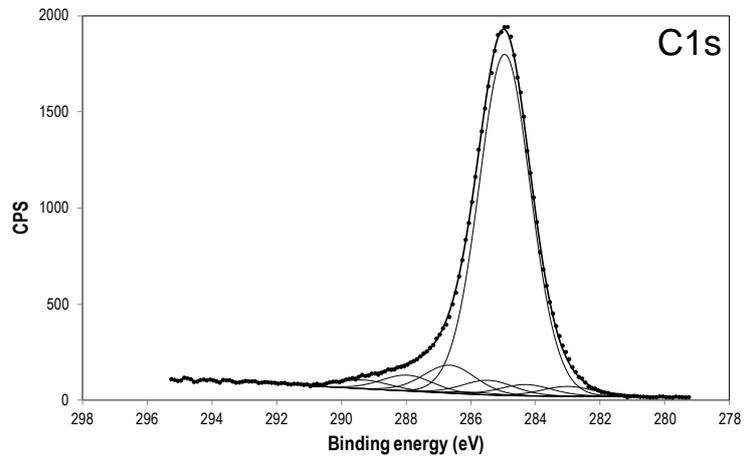
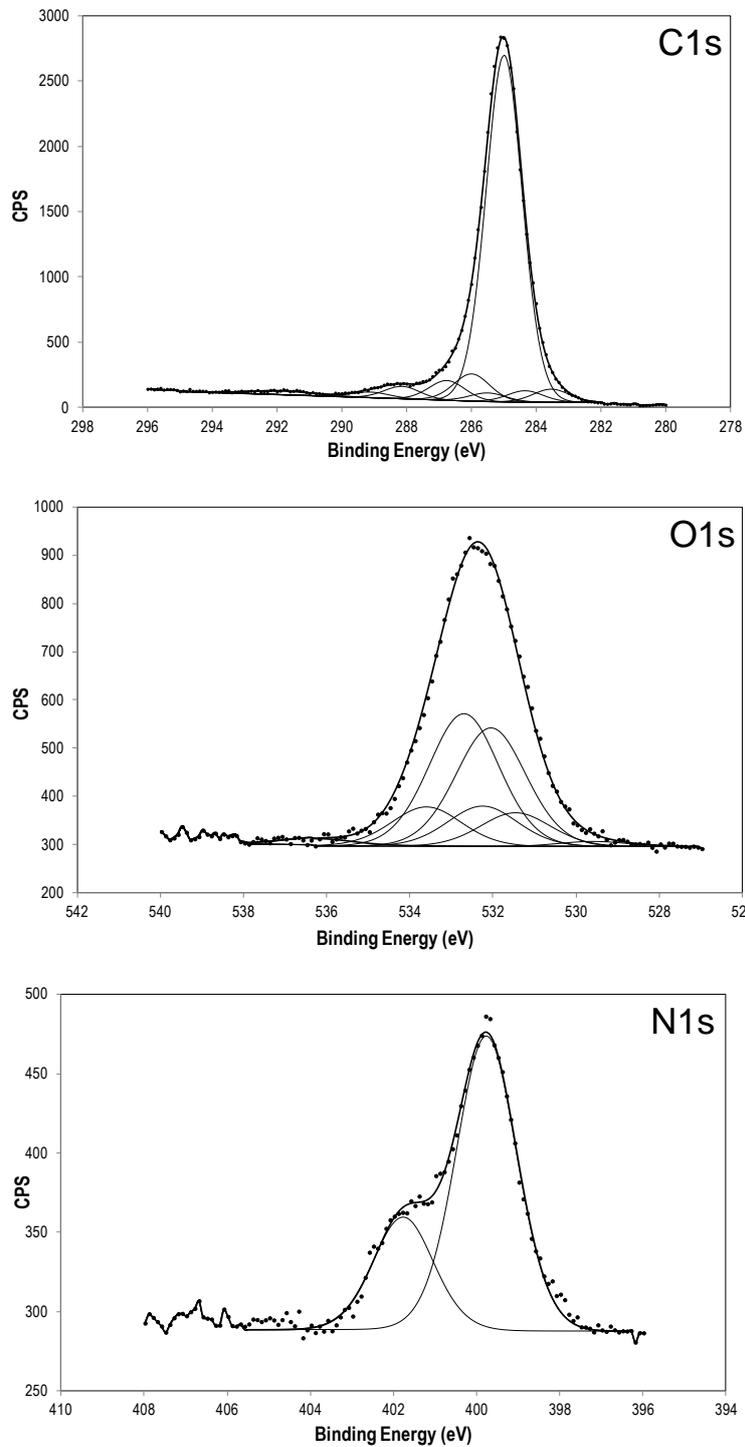
5W 5min / 20cm

Figure S 11 : High-resolution XPS spectra of the C(1s), O(1s) and N(1s) peaks for BR + AO after plasma exposure at a) 60W-5min-5cm and b) 5W-30s-20cm after aging.

a)

60W 5min / 5cm



b)

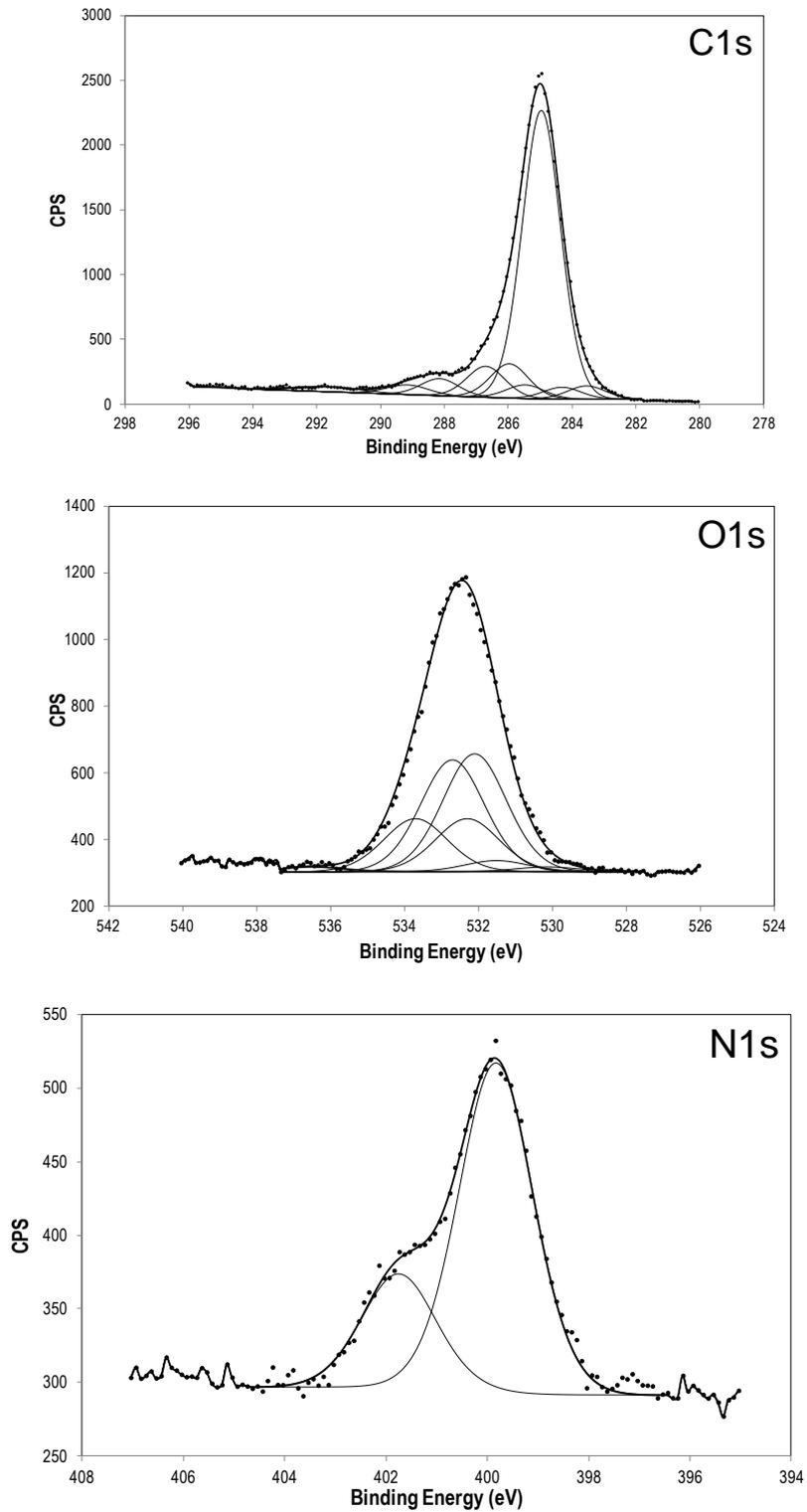
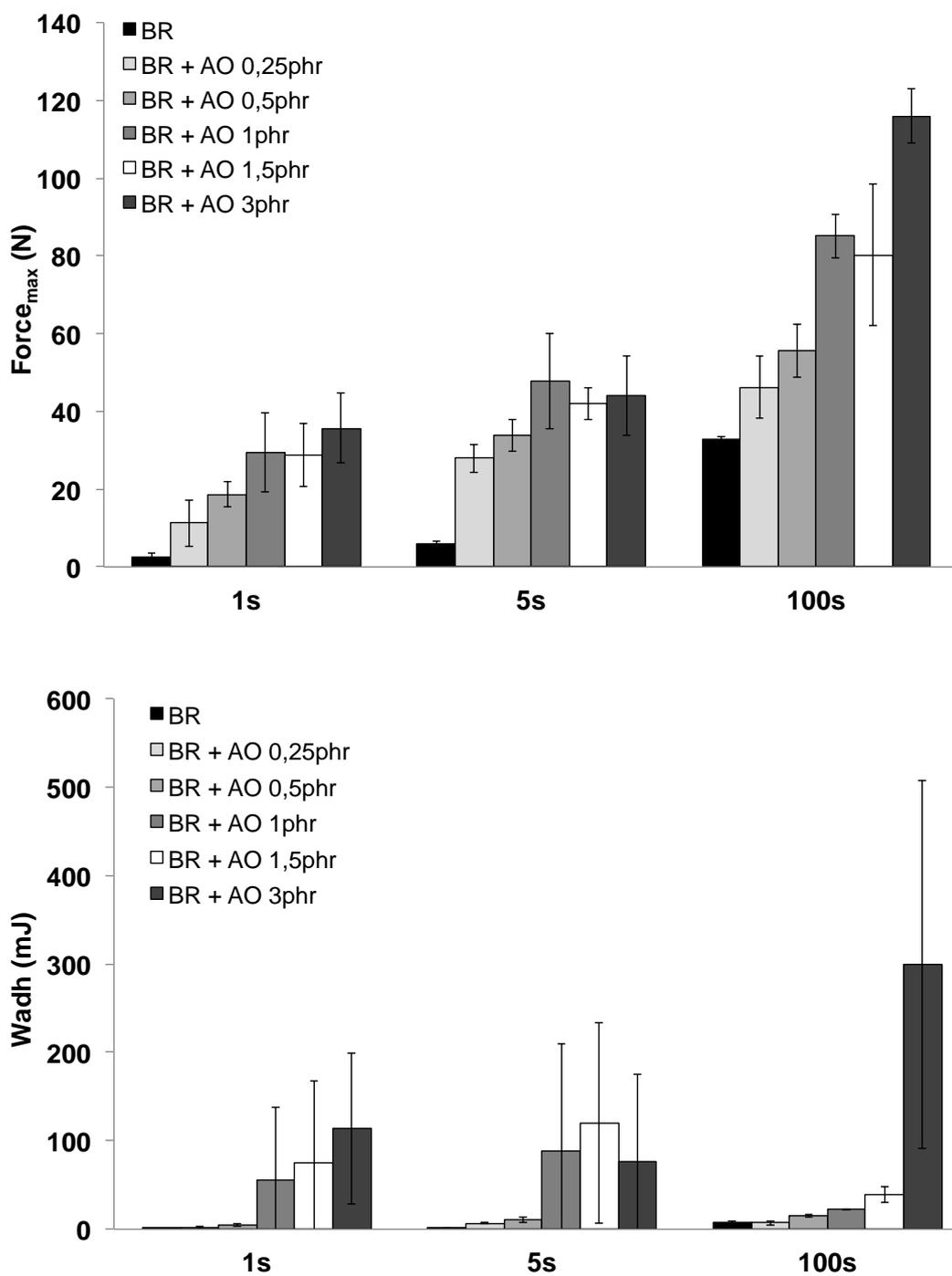
5W 30s / 20cm

Figure S 12 : Variation of F_{max} and W_{adh} during tack measurements as a function of the contact time after plasma exposure and the content of antioxidant molecule.



2 Supporting informations pour le chapitre IV

Figure S 13 : Spectres haute définition pour l'enveloppe N1s pour *ML0* et *ML3* avant exposition plasma.

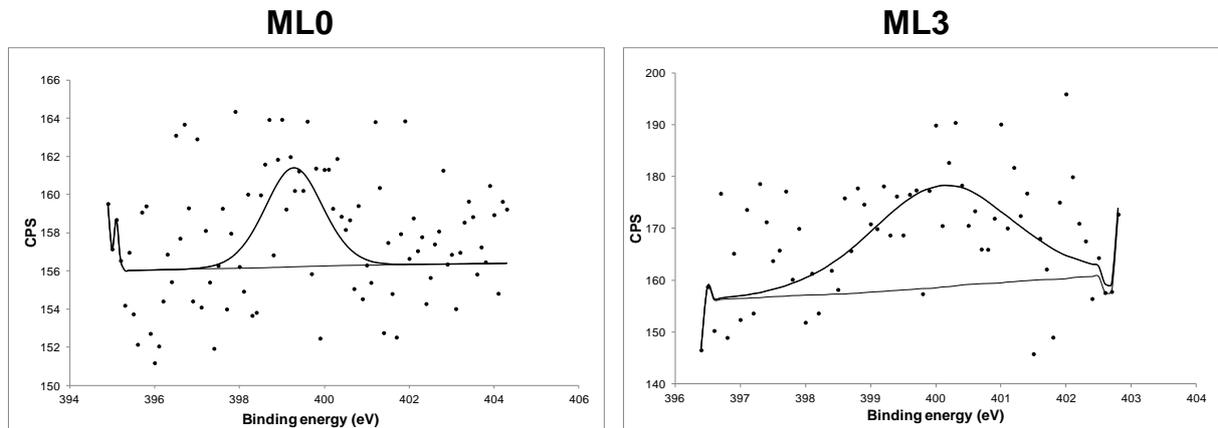


Figure S 14 : Spectres haute définition pour l'enveloppe Zn2p pour *ML0*, *ML3* et *ML6* avant exposition plasma.

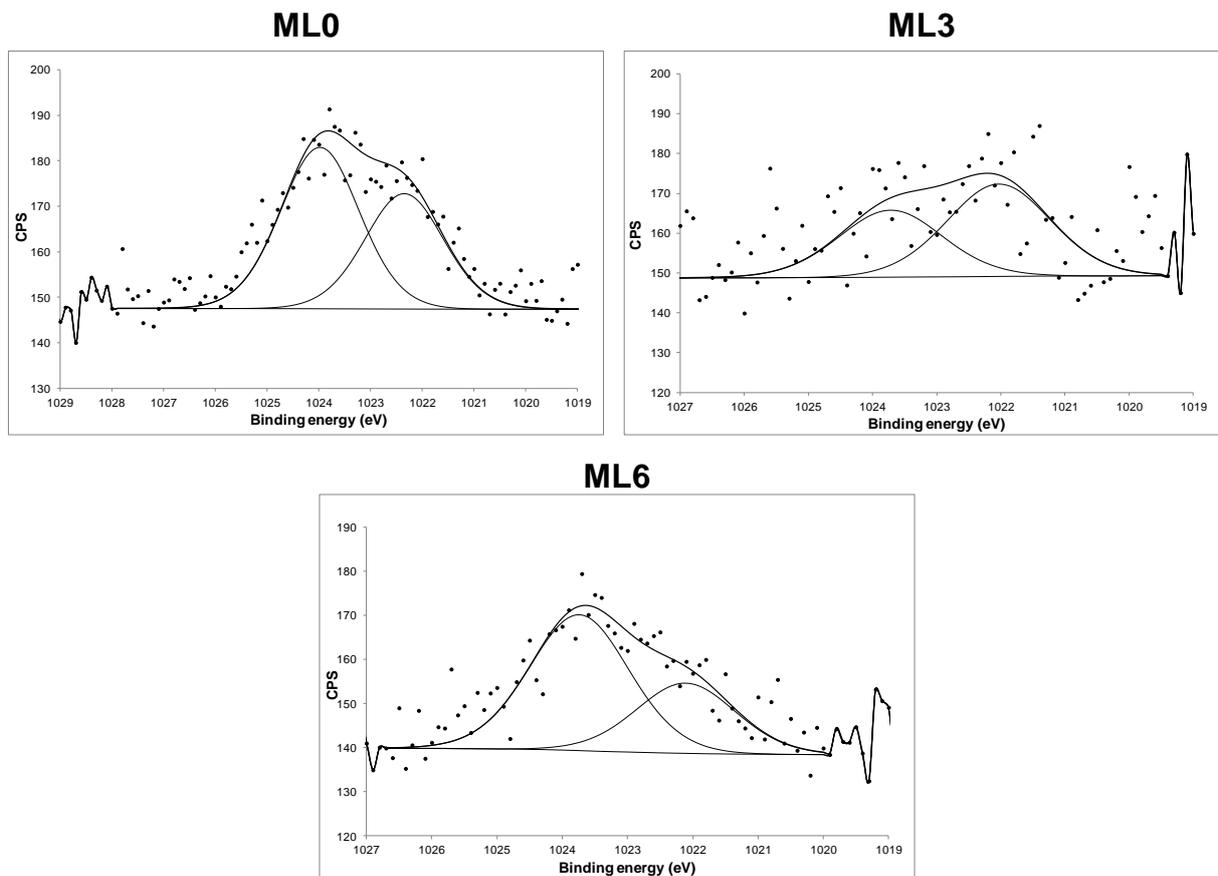


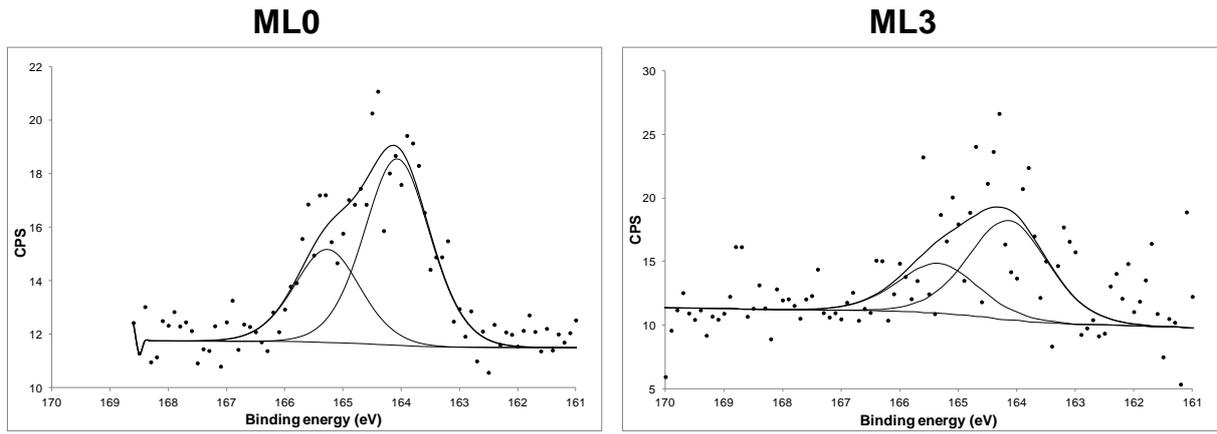
Figure S 15 : Spectres haute définition pour l'enveloppe S2p pour *ML0* et *ML3* avant exposition plasma.

Figure S 16 : Spectres haute définition pour l'enveloppe C1s pour *ML0*, *ML3* et *ML6* après 60 W 30 s / 5 cm et après vieillissement de 72h à température ambiante.

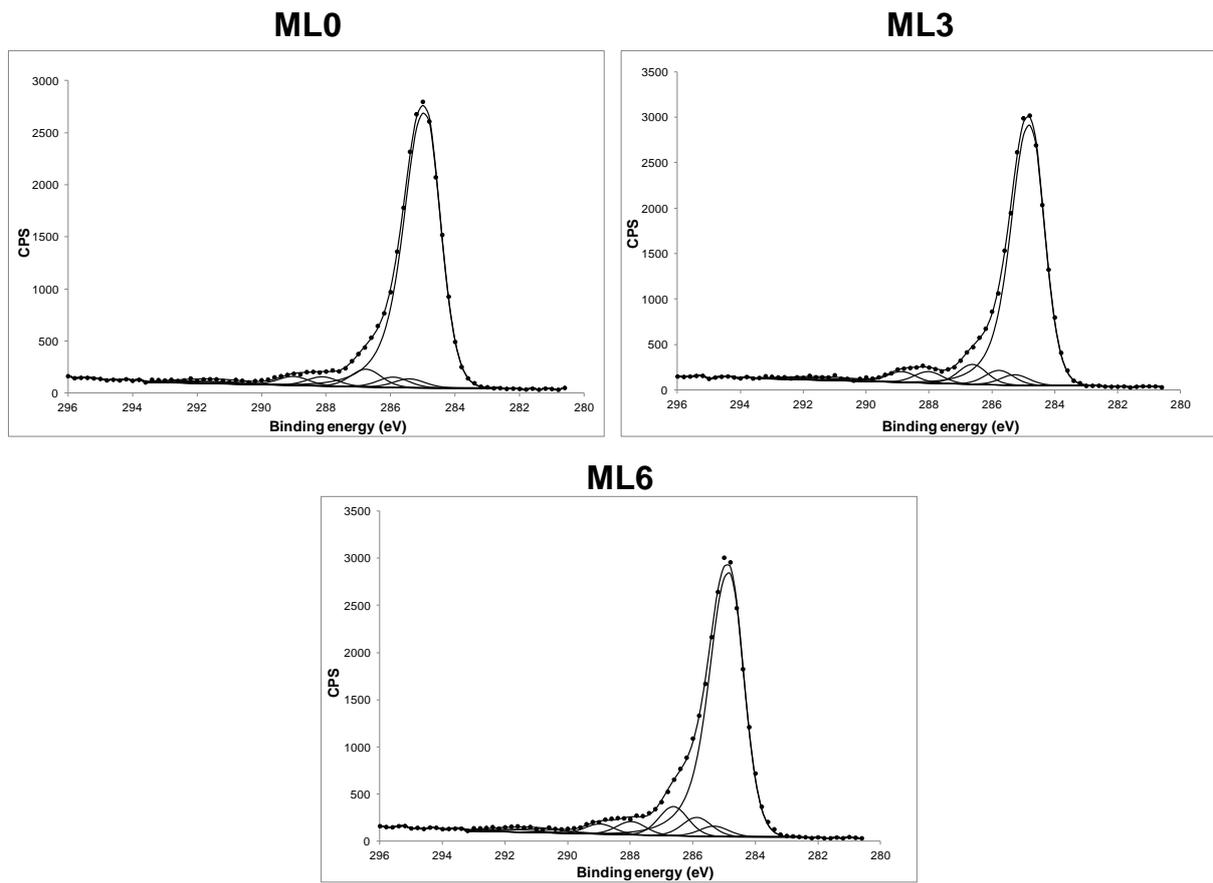


Figure S 17 : Spectres haute définition pour l'enveloppe O1s pour *ML0*, *ML3* et *ML6* après 60 W 30 s / 5 cm et après vieillissement de 72h à température ambiante.

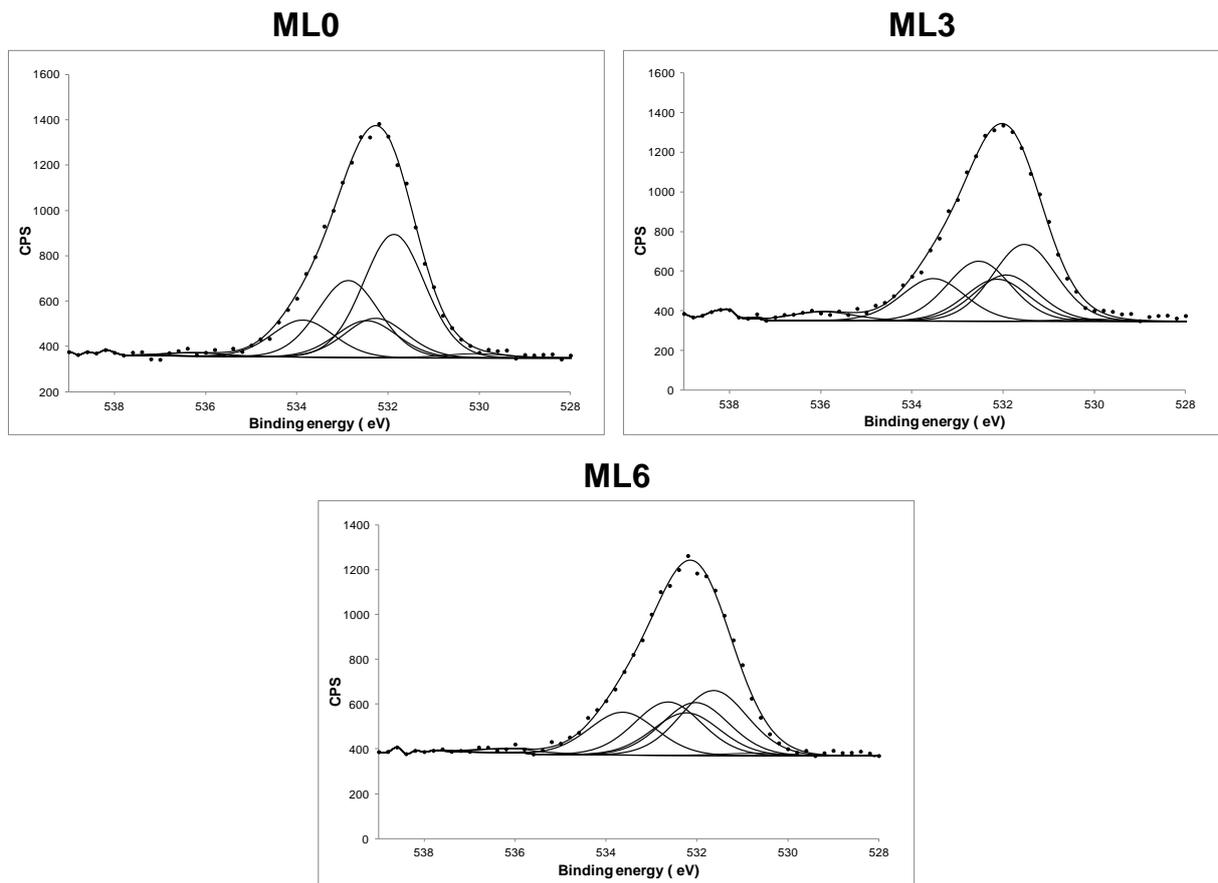


Figure S 18 : Spectres haute définition pour l'enveloppe N1s pour *ML0*, *ML3* et *ML6* après 60 W 30 s / 5 cm et après vieillissement de 72h à température ambiante.

