



Indiquer dans ce cadre une éventuelle
mention spéciale (Cotutelle, confidentiel)

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE

NOM-PRENOM DU CANDIDAT(E) : ELIARD Camille

- Ecole doctorale : SMRE
- Unité de Recherche : LASIR
- Discipline : Chimie - Chimie théorique, physique, analytique
- Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s)-rice(s) de thèse : VEZIN Hervé
- Rapporteurs : LORTHIOIR Cédric et CHOUA Sylvie
- Examineurs (rices) : WOISEL Patrice et DESBRIERES Jacques

SOUTENANCE : 11 Juillet 2018 à 14 heures à l'amphithéâtre P. GLORIEUX CERLA

TITRE DE LA THESE :

Etude spectroscopique de la réaction de vulcanisation et du vieillissement thermique de matériaux caoutchoutiques.

RESUME :

Comprendre le vieillissement des caoutchoucs afin de le ralentir est un challenge industriel. Pour répondre à cette problématique, la caractérisation du matériau à chaque étape de sa préparation est primordiale. En effet la vulcanisation au soufre est largement utilisée dans l'industrie alors que les mécanismes réactionnels et la structure des matériaux formés restent encore hypothétiques et controversés. La connaissance de ces mécanismes permettrait une amélioration de leur durée de vie. Pour cela nous avons utilisé des techniques innovantes comme l'Analyse Directe en Temps Réel couplée à la spectrométrie de masse (DART-MS) et la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

Une analyse par spectroscopie RPE et DART-MS est effectuée sur chaque additif et mélange (gomme et additifs) à différentes étapes de leur préparation (brut, cru et vulcanisé) pour constituer une base de données. Le cœur de la thèse est l'étude menée par RPE sur la réaction de vulcanisation et sur le vieillissement accéléré des matériaux afin d'apporter des éléments de réponse sur les mécanismes radicalaires proposés dans la littérature. La vulcanisation est étudiée en comparant l'étude ex-situ consistant à analyser le matériau ayant subi la vulcanisation au sein du rhéomètre et l'étude in situ qui consiste à mimer cette réaction au sein du spectromètre RPE pour une étude en temps réelle. Les analyses par RPE montrent la présence d'espèces paramagnétiques de différentes natures (organique et métallique) évoluant au cours de la réaction de vulcanisation et de vieillissement. La spectroscopie RPE montre clairement son intérêt dans l'étude de la réaction de vulcanisation et le suivi du vieillissement.

Enter here any special mention
(Co-tutelle thesis, confidential)**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE****NAME-SURNAME OF THE CANDIDATE: ELIARD Camille**

- Doctoral School: SMRE
- Laboratory: LASIR
- Discipline: Chimie - Chimie théorique, physique, analytique
- In case of co-tutelle thesis, provide the partner institution:

THESIS COMMITTEE:

- Thesis supervisor(s): VEZIN Hervé
- Referees: LORTHIOIR Cédric et CHOUA Sylvie
- Examiners: WOISEL Patrice et DESBRIERES Jacques

DEFENSE: 11 Juillet 2018 à 14 heures à l'amphithéâtre P. GLORIEUX CERLA**TITLE OF THE THESIS:**

Spectroscopic study of the vulcanization reaction and the thermal aging of rubber materials.

ABSTRACT:

Understanding the rubber materials' aging is a challenge in the world of industry. To respond at this problematic, the characterization of the material at each stage of its preparation is essential. Actually, sulfur vulcanization is often used in industry while the reaction's mechanisms and the structure of the materials formed are still hypothetical and controversial. Knowledge of these mechanisms would improve the life of rubbers. For this we have used innovative techniques such as Direct Analysis at Real-Time coupled with Mass Spectrometry (DART-MS) and Electronic Paramagnetic Resonance (EPR).

Spectroscopic analysis by EPR and DART-MS is performed on each additive and mixture (rubber and additives) at different stages of their preparation (raw, uncured and vulcanized) to make a database. The center of the thesis is the study conducted by EPR on the vulcanization reaction and the accelerated aging of materials to provide response's elements on the radical mechanisms proposed in the literature. Vulcanization is studied by comparing the ex-situ study which the material is vulcanized in the rheometer and the in-situ study which mimicking the vulcanization reaction in the EPR spectrometer for a real-time study. EPR analyzes show the presence of different paramagnetic species (organic and metallic) evolving during the vulcanization and aging reaction. EPR spectroscopy shows clearly its interest in the study of the vulcanization reaction and in the aging.