REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE 20 AOUT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Polymères

Caoutchouc Naturel Thermoplastique à base de Caoutchouc Naturel et de Polyéthylène : Effet des agents de Compatibilisation et la vulcanisation dynamique sur les propriétés mécaniques et morphologiques.

Soutenu le ***04-07-2023***

Réalisé par :

1- BOULAHIA Yamina

2- BOULOUSSAKH Ikram

3- SELMANE Amani

Encadré par :

Dr. BELHAOUES Abderrahmane

Année Universitaire **2022- 2023**

REMERCIEMENTS

Nous exprimons d'abord nos profonds remerciements à **DIEU** le tout puissant de nous avoir accordé la force et le courage pour réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à remercier particulièrement **Dr. Belhaoues Abderrahmane** pour son encadrement ainsi que pour ses précieux conseils et éclairés, sa disponibilité, son organisation, son rigueur et ses conseils rédactionnels qui nous ont beaucoup bénéficié tout au long de cette aventure académique.

Nous tenons également à remercier les membres de notre jury de soutenance pour leur temps, leur expertise et leurs commentaires constructifs.

Nos sentiments de reconnaissances et nos remerciements vont également à tous les enseignants, étudiants pour leur encouragement, et leur amitié, et tous ce qui ont contribué de près ou de loin.

Enfin, nous tenons à remercier nos familles pour leur soutien et leur compréhension tout au long de cette période de travail intense. Leur présence a été un réconfort et nous a aidés à persévérer jusqu'à la fin de ce travail et mener à bien ce projet avec succès.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à ma famille, mes amis et mes professeurs qui ont été une source constante de soutien et d'inspiration tout au long de mon parcours universitaire. Votre soutien inconditionnel et vos encouragements m'ont permis d'atteindre mes objectifs et de réaliser mes rêves. Merci beaucoup pour votre amour et votre soutien. Je vous suis éternellement reconnaissant.

BOULAHIA Yamina.

Je dédie ce mémoire à :

A mes très chers parents qui ont toujours été à mes côtés, Rien au monde ne saurait être assez éloquent pour exprimer ce que vous méritez pour tout ce que vous ne cessez de me donner. Ce travail est le fruit de vos sacrifices.

A mes frères et soeurs pour leur soutien et leurs encouragements, Je vous dédie ce travail en vous souhaitant un avenir plein de joie, de réussite et de sérénité.

A mes chers amis, En souvenir de nos éclats de rire et des bons moments. En souvenir de tout ce qu'on a vécu ensemble. J'espère que notre amitié durera éternellement.

A tous ceux qui me sont chers.

BOULOUSSAKH Ikram

Je dédie ce mémoire à mon défunt père, que Dieu ait pitié de lui, et à ma chère mère, qui était mon soutien et tout. Je remercie également tous les professeurs qui m'ont enseigné, et tous les amis qui m'ont aidé de près ou de loin.

SELMANE Amani.

SOMMAIRE

Remerciements……..… **I**

Dédicaces…….... **II**

Sommaire……...…… **III**

Liste des figures…… **VI**

Liste des tableaux……. **VIII**

Liste des abréviations et symboles…….. **IX**

Introduction générale……... **1**

Partie Théorique

CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique sur Les Elastomères Thermoplastiques a Base du Caoutchouc Naturel (TPNR)

I.1 LES ELASTOMERES ……... **6**

I.1.1 Définition……... **6**

I.1.2 Propriétés des élastomères……. **6**

I.2 LE CAOUTCHOUC NATUREL (NR)……..… **6**

I.2.1 Historique……... **7**

I.2.2 Structures du caoutchouc naturel (NR) ……...……..... **9**

I.2.3 Modes de fabrication…….. **9**

I.2.4 Mastication du caoutchouc…… **10**

I.2.5 Formulation et mélangeage du caoutchouc ……...…… **10**

I.2.6 Vulcanisation du caoutchouc naturel (NR)…… **10**

I.2.6.1 Histoire de la vulcanisation……. **10**

I.2.6.2 Définition de la vulcanisation……. **11**

I.2.7 Propriétés du caoutchouc naturel (NR)…….. **13**

I.2.8 Applications du caoutchouc naturel (NR)…… **14**

I.2.9 Modification chimique du caoutchouc naturel…… **15**

I.2.9.1 Modification par réarrangement des liaisons sans introduction de nouveaux atomes…… **16**

I.2.9.2 Modification par attachement de nouveaux groupements (réaction d'addition ou de substitution sur la double liaison)…… **19**

I.2.9.3 Modification par greffage d'un monomère sur la double liaison…… **21**

I.3 LES THERMOPLASTIQUES…… **25**

I.3.1 Les polyoléfines…… **25**

I.3.2 Le polypropylène …… **25**

I.3.2.1 Propriétés du polypropylène…… **26**

I.3.2.2 Avantages et inconvénients du polypropylène…… **27**

I.3.2.3 Applications du PP…… **27**

I.3.2.4 Modification chimique du polypropylène…… **28**

I.3.2.4.1 Modification par greffage…… **28**

I.3.2.4.2 Modification par réticulation…… **30**

I.4 LES ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES…… **36**

I.4.1 Introduction…… **36**

I.4.2 Structure…… **37**

I.4.3 Propriétés des élastomères thermoplastiques…… **39**

I.4.4 Relation entre les propriétés et la structure…… **40**

I.4.5 Classement des élastomères thermoplastiques…… **41**

I.4.6 Applications des élastomères thermoplastiques…… **41**

I.5 LES ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES A BASE DU CAOUTCHOUC NATUREL (TPNR)…… **42**

I.5.1 Introduction…… **42**

I.5.2 Les différents types du TPNR……... **43**

I.5.2.1 Les grades souples du TPNR…….. **43**

I.5.2.2 Les grades durs du TPNR……...…… **44**

I.5.3 Préparation des TPNR…… **44**

I.5.4 Vulcanisation dynamique des TPNR……. **45**

I.5.5 Moulage et extrusion des TPNR…… **45**

I.5.6 Propriétés des TPNR…….. **46**

I.5.7 Applications des TPNR…….. **46**

Références……...…….. **47**

CHAPITRE II : TRAVAUX DE RECHERCHES REALISES SUR LES TPNR

II.1 Travaux de recherches réalisés sur les TPNR modifiés physiquement……... **52**

II.2 Travaux de recherches réalisés sur les TPNR modifiés chimiquement…….. **55**

II.3 Travaux de recherches réalisés sur la compatibilisation des élastomères thermoplastiques à base du caoutchouc naturel (TPNR)…… **63**

Références……..…… **70**

Conclusion Générale……..……..… **74**

Résumé

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Chapitre	Figure	Page
Chapitre I	**Figure I.1 :** Structure chimique du Cis 1,4 polyisoprène**…....**	**9**
	Figure I.2 : Structure chimique du Trans de la gutta-percha**……....**	**9**
	Figure I. 3 : Schéma de la vulcanisation au soufre du caoutchouc naturel**……....**	**12**
	Figure I.4 : Mécanisme de la réticulation par le peroxyde**…..**	**13**
	Figure I.5 : Principales procédures de modification chimique du caoutchouc naturel : réaction en milieu solide (colonne de gauche), réaction en solution (colonne centrale), et réaction en milieu latex (colonne de droite)**……....**	**16**
	Figure I.6 : La cyclisation du caoutchouc naturel**……....**	**17**
	Figure I.7 : La dépolymérisation du caoutchouc naturel par la lumière ultraviolette et le nitrobenzène**……....**	**18**
	Figure I.8 : La dépolymérisation du caoutchouc naturel par le couple air/phénylhydrazine**……....**	**18**
	Figure I.9 : L'hydrochloruration du caoutchouc naturel**…….**	**19**
	Figure I.10 : Hydrogénation du caoutchouc naturel**……....**	**20**
	Figure I.11 : Epoxydation du caoutchouc naturel**……....**	**21**
	Figure I.12 : Greffage d'un polymère sur le caoutchouc naturel**……....**	**22**
	Figure I.13 : Greffage du caoutchouc naturel par l'anhydride maléique à l'état de solution**……..**	**24**
	Figure I.14 : Le greffage du caoutchouc naturel par l'anhydride maléique sous l'action de cisaillement**…….…**	**24**
	Figure I.15 : Unité de répétition du polypropylène**…….…**	**25**
	Figure I.16 : Tacticité du polypropylène**…….……**	**26**
	Figure I.17 : Mécanisme de greffage du Polypropylène par l'anhydride maléique En parallèle à ces réactions principales, il existe des réactions secondaires compétitives au greffage. Elles sont liées essentiellement à la nature de l'amorceur et de la polyoléfine**……..**	**30**

Liste des figures

Figure I.18 Compétition entre la scission β et la réticulation du polypropylène…….. **31**

Figure I.19 : Mécanisme réactionnel de la scission β et de la réticulation…… **31**

Figure I.20 : Principe du greffage en deux étapes…….. **32**

Figure I.21 : Réactions des macroradicaux polypropylène avec l'agent…….. **33**

Figure I.22 : Arrangement de phases dans un copolymère en bloc styrénique……. **38**

Figure I.23 : Structures des élastomères thermoplastiques…. **39**

Figure I.24 : Rigidité d'un élastomère thermoplastique typique à différentes températures……... **40**

Figure I.25 : Statistiques sur les domaines d'application des thermoplastiques élastomères en France (année 2000)…… **42**

Chapitre II

Figure II.1 : Mécanisme de la décomposition du peroxyde DCP……... **59**

Figure II.2 : Spectres IRTF du NR et NR-g-MA greffé par 10 Pcr de MA…… **60**

Figure II.3 : Spectres IRTF du PP et PP-g-MA greffé par 7 % du MA…… **61**

Figure II.4 : Formation des micelles dans le mélange NR-g-MA/PP (60/40) dans le cas d'une concentration élevée d'agent compatibilisant (b)……... **62**

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Chapitre	Tableau	Page
Chapitre I	**Tableau I.1 :** Avantages et inconvénients du polypropylène**…**	**27**
	Tableau I.2 : Elastomères thermoplastiques à base de combinaisons de polymères rigide/élastomère**……...**	**38**
	Tableau I.3 : Tableau représentatif des familles de TPE**…….**	**41**

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

ABFA	Azobisformamide.
ATG	Analyse Thermogravimétrique.
BCS	Biocompatible et Soluble dans l'eau.
CPE	Polyéthyléne Chloré.
DCP	Peroxyde de Dicumyle.
DMA	Dynamic Mechanical Analysis.
DMTA	Analyse Mécanique Thermique Dynamique.
DSC	Analyse Calorimétrique Différentielle.
DSP	Dispersion Solide dans un Polymère.
DTBHY	Di-tert-butylhydroquinone.
DTBPH	Di-tert-butylperoxyhexane.
DTBPIB	Di-tert-butylperoxyisobutyrate.
ENR	Caoutchouc Naturel Epoxydé.
GO	Oxyde de graphène.
HDPE-g-MA	Polyéthyléne Haute Densité Greffé D'anhydride Maléque.
IPP	Polypropylène Isotactique.
IPM	Polypropylène Impact Modifié.
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.
KIM	Interface Matrice Renfort.
LLDPE-g-ENR	Copolymère de Polyéthylène Basse Densité Linéaire Greffé avec du Caoutchouc Naturel Epoxidé.
LNR	Caoutchouc Naturel Liquide.
MA	Anhydride Maléique.
MBTS	Disulfide de MercaptoBenzoThiazole.
MBTS	MercaptobenzoThiazole.
MEB	Microscopie Electronique à Balayage.
Mn	Masse Moléculaire Moyenne en Nombre.
Mp	Masse Moléculaire Moyenne en Poids.
NR	Caoutchouc Naturel.
NR-g-MA	Caoutchouc naturel greffé par l'anhydride maléique.
PARK	Polymère à Réaction de type Kharasch.
PDB	Polydibutène.
PE	Polyéthylènes.
PEBD	Polyéthyléne Basse Densité.

PEHD	Polyéthylène Haute Densité.
PH	Polymère Hydrosoluble.
PhHRJ-PE	Polyéthyléne Modifié par des Composés Phénoliques pour la Compatibilité .
PIB	Polyisobutylène.
PMMA	Polyméthacrylate de Méthyle.
PP	Polypropylènes.
PP-g-MA	Polypropylène Greffé par l'Anhydride Maléique.
Ph-PP	Polypropyléne modfifié par le Phénol .
PV	Polychlorure de Vinyle.
PVC	Poly Vinyl Chloride.
S8	Soufre.
SBS	Styrène-Butadiène-Styrène.
SEM	Microscopie électronique à Balayage.
TBNR	Thermoplastique à Base de Nitrile de Butadiène et de Styrène.
TEM	Microscopie électronique en Transmission.
TMTD	Disulfide de Tétraméthyle Thiurame.
TMTM	Tétraméthyle Thiurame.
TPE	Elastomères Thermoplastiques.
TPV	Thermoplastique Vulcanisé.
Tg	Température de Transition Vitreuse .
ULM	Mélange de Latex Assisté par Ultrasons.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les mélanges de polymères sont un sujet qui a été largement étudié depuis des années. Il représente un moyen simple et plus pratique pour obtenir de nouveaux matériaux avec de nouvelles propriétés. Le mélange de deux polymères différents donne d'habitude un nouveau matériau ayant des propriétés qui ne sont pas présentées dans chacun de ces deux polymères. Par conséquent, un grand nombre de travaux de recherche ont été réalisés sur les mélanges de polymères dans le but d'avoir une meilleure combinaison de propriétés pour des applications spécifiques **[1]**.

Parmi les mélanges de polymères on a les élastomères thermoplastiques (TPE) : ce sont des matériaux polymériques qui combinent à la fois les propriétés physiques des élastomères et des thermoplastiques. Ils exhibent les propriétés mécaniques et l'élasticité des caoutchoucs et ils ont l'avantage de transformation et de recyclage comme des thermoplastiques **[2]**. Les élastomères thermoplastiques sont devenus une classe de matériaux très utiles dès leur production en 1981 **[3]**.

Les TPE à base du caoutchouc naturel (TPNR), appelés « caoutchouc naturel thermoplastique » sont une classe de matériaux préparés par mélangeage du caoutchouc naturel (NR) avec un matériau thermoplastique en différentes proportions **[4]**. Les TPNR peuvent être classés en deux types : les TPO : ils sont préparés par mélange du caoutchouc naturel avec un thermoplastique (polyoléfine) pour obtenir une morphologie de phases co-continues. On a aussi les TPV qui sont obtenus par mélange du caoutchouc naturel avec une polyoléfine dont la phase caoutchouc est vulcanisée durant le processus de malaxage à haute température et représente la phase dispersée **[5]**. La majorité des TPNR sont préparés avec le polypropylène (PP) **[2, 6-8]** ou le polyéthylène basse ou haute densité **[1, 9]**. Le PP est considéré comme le meilleur thermoplastique choisi dans la préparation des TPNR. Ceci est dû à sa grande stabilité thermique et son large intervalle de température de service ainsi que sa basse densité.

Les TPNR sont thermodynamiquement incompatibles. Ceci est dû d'un coté à la différence de la nature des deux phases et, de l'autre coté, à la faible adhérence interfaciale résultant de l'absence d'interactions entre les deux polymères et ceci conduit à l'obtention de matériaux de faibles performances. Pour améliorer l'adhérence interfaciale entre les deux phases et dans le cas des TPNR, la modification chimique du caoutchouc naturel ainsi que la fonctionnalisation de la phase thermoplastique semble une meilleure solution.

La modification chimique du caoutchouc naturel non seulement apporte une compatibilité entre le NR et la phase thermoplastique mais elle permet aussi d'améliorer certaines propriétés du NR telles que la résistance aux solvants, la perméabilité au gaz et la résistance au vieillissement. La modification du NR peut être effectuée par plusieurs techniques différentes : nommément l'époxydation du NR (ENR) **[5, 10]**, le greffage du NR avec un monomère vinyle (comme par exemple le méthacrylate de méthyle) **[11]**, la cyclisation du NR et le greffage du NR avec l'anhydride maléique **[12].**

La réaction du greffage du NR avec l'anhydride maléique (NR-g-MA) est généralement réalisée à l'état fondu avec utilisation d'un peroxyde comme initiateur ou bien sans initiateur, c'est-à-dire sous l'action du cisaillement du NR dans le but de créer des radicaux libres. Ces procédés se réalisent dans un mélangeur interne. La réaction du greffage peut s'effectuer à l'état de solution (dissolution du NR dans le solvant) et avec l'utilisation d'un peroxyde.

La fonctionnalisation de la phase thermoplastique telle que le PP est un moyen qui peut se réaliser par plusieurs méthodes mais généralement le greffage du PP par l'anhydride maléique (PP-g-MA) est la méthode utilisée dans la plupart des travaux. Le PP-g-MA se prépare à l'état fondu dans un mélangeur interne ou dans une extrudeuse mono-vis. Le PP-g-MA est utilisé généralement comme un agent comptabilisant dans le cas des matériaux composites PP/charge minérale.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet de la modification physique, chimique, ainsi que technologique du caoutchouc naturel et du thermoplastique sur les propriétés mécaniques, thermiques, rhéologiques et morphologiques du mélange à base de TPNR. La modification physique (Incorporation d'un agent de compatibilisation) ; La modification chimique (Modifier les deux phases chimiquement par la méthode de greffage des groupements fonctionnelles au niveau de chaque surface polymérique) ; La modification technologique (Réalisé par la vulcanisation dynamique) ; ce sont des trois modes de compatibilisation des elastomers thermoplastiques à base du caoutchouc naturel. Ces modes permettent d'augmenter l'interaction interfaciale et réduire les tensions/contraintes résiduelles entre les deux phases polymériques.

Cette mémoire de master est divisée en deux chapitres :

Chapitre I : Ce chapitre comporte une synthèse bibliographique sur le caoutchouc naturel, sur le polypropylène et sur les élastomères thermoplastiques, ainsi que les élastomères thermoplastiques à base du caoutchouc naturel. Tandis que **le deuxième chapitre** inclut aussi

une synthèse bibliographique sur les travaux de recherche réalisés sur les élastomères thermoplastiques à base du caoutchouc naturel (TPNR).

Enfin on termine cette mémoire de master par des conclusions générales.

Références

[1] W. Pechurai, C. Nakason and K. Sahakaro. Thermoplastic natural rubber based on oil extended NR and HDPE blends: Blend compatibilizer, phase inversion composition and mechanical properties. Polym. Testing, **2008**, Vol. 27, p. 621-631.

[2] F. Riahi, D. Benachour and A. Douibi. Dynamically vulcanized thermoplastic elastomer blends of natural rubber and polypropylene. Int. J. Polym. Mat, **2004**, Vol. 53, p. 143-156.

[3] A. Thitithammawong, C. Nakason, K. Sahakaro and J. Noordermeer. Effect of different type of peroxides on rheological, mechanical, and morphological properties of thermoplastic vulcanizates based on natural rubber/polypropylene blends. Polym. Testing, **2007**, Vol. 26, p. 537-546.

[4] C. Nakason, S. Saiwari and A. Kaesaman. Rheological properties of maleated natural rubber/polypropylene with phenolic modified polypropylene and polypropylene-g-maleic anhydrid compatibiliezs. Polym. Testing, **2006**, Vol. 25, p. 413-423.

[5] N. Mohamad, N. S. Zainol, F. F. Rahim, H. Effendy, T. A. Rahim, S. R. Shamsuri, M. A. Azam, M. Y. Yaakub and M. F. B. Abdollah. Mechanical and morphological properties of polypropylene/epoxidized natural rubber blends at various mixing ratio. Procedia Eng, **2013**, Vol. 68. p. 439-445.

[6] H. Ismail and Suryadiansyah. Thermoplastic elastomers based on polypropylene/natural rubber and polypropylene/recycle rubber blends. Polym. Testing, **2002**, Vol. 21, p. 389-395.

[7] J. Seok Oh, A. I. Isayev and M. A. Rogunova. Continuous ultrasonic process for in situ compatibilization of polypropylene/natural rubber blends. Polymer, **2003**, Vol. 44, p. 2337-2349.

[8] C. Bendjaouahdou and S. Bensaad. The effect of organoclay on the morphology and balance properties of an immiscible Polypropylene/Natural rubber blends. Energy Procedia, **2013**, Vol. 36, p. 574-590.

[9] C. Nakason, K. Nuansomsria, A. Kaesaman and S. Kiatkamjornwongb. Dynamic vulcanization of natural rubber/high-density polyethylene blends: Effect of compatibilization, blend ratio and curing system. Polym. Testing, **2006**, Vol. 25, p. 782–796.

[10] K. Sengloyluan, K. Sahakaro, W. K. Dierkes and J. Noordermeer. Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized naturel rubber. Eur. Polym. J, **2014**, Vol. 51, p. 69-79.

[11] C. Nakason, S. Saiwari, S. Tatun and A. Kaesaman. Rheological, thermal and morphological properties of maleated natural rubber and its reactive blending with poly(methyl methacrylate). Polym. Testing, **2006**, Vol. 25, p. 656-667

[12] C. Nakason, A. Kaesaman and P. Supasanthitikul. The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. Polym. Testing, **2004**, Vol. 23, p. 35-41.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES A BASE DU CAOUTCHOUC NATUREL (TPNR)

I.1 Les élastomères

I.1.1 Définition

Le terme élastomère est utilisé depuis quelques années pour désigner d'une façon générale tous les caoutchoucs, c'est-à-dire les substances macromoléculaires possédant l'élasticité caoutchoutique. La première des élastomères a été le caoutchouc naturel.

Un élastomère est un matériau qui peut subir de grandes déformations sous un effort donné en revenant quasi-instantanément à son état initial, lorsque cette contrainte est supprimée.

Un élastomère doit être constitué de longues molécules en chaîne linéaires ayant une grande flexibilité intrinsèque et ne possédant pas de groupements donnant lieu à des forces intermoléculaires importantes. **[1]**

I.1.2 Propriétés des élastomères

Un élastomère doit répondre à un certain nombre de critères qui définissent ses propriétés typiques :

- ✓ A température ambiante, sa rigidité (ou son module) est faible (quelques méga-pascales).
- ✓ Il est très déformable, c'est-à-dire qu'il peut supporter des déformations importantes sans rupture.
- ✓ Il est résilient, c'est-à-dire susceptible de retrouver sa géométrie initiale après des sollicitations répétées ou non. Cette caractéristique dépend d'ailleurs largement de la nature de l'élastomère, de la température et la fréquence de sollicitation.
- ✓ Il est connu aussi qu'un élastomère est caractérisé essentiellement par une température de transition vitreuse largement inférieure à la température ambiante, cette dernière est comprise entre -80°C et -50°C ce qui se traduit par des faibles forces de cohésion entre les chaînes et un taux élevé de volume libre. **[1]**

I.2 Le Caoutchouc Naturel (NR)

Les caoutchoucs naturels sont obtenus par coagulation du latex provenant d'un arbre, l'Hévéa Brasiliensis, qui pousse exclusivement dans la région équatoriale de l'hémisphère sud. Originaire du bassin de l'Amazone, il est implanté essentiellement en Asie du Sud Est (Malaisie, Indonésie, Thaïlande ...), mais également en Afrique (Libéria, Nigeria, Zaïre, Côte d'Ivoire, Cameroun …). Le caoutchouc s'obtient sous forme d'un latex qui ne provient pas de la sève, mais des vaisseaux capillaires laticifères qui se trouvent entre l'écorce et le bois de

l'arbre. On coupe des vaisseaux en faisant une incision dans l'écorce de l'arbre et on laisse le latex s'écouler lentement. Le procédé proprement dit consiste à saigner l'arbre, en recueillant le latex dans une coupe en aluminium, puis à le filtrer et le diluer, puis à le coaguler avec l'acide formique ou l'acide acétique. On lave ensuite la matière coagulée et on la sèche soigneusement. Le latex coagulé peut être converti en une des formes suivantes :

A) Crêpe pâle : durant ce procédé, le coagulât est d'abord lavé et pressé entre des cylindres serrés jusqu'à obtention d'un crêpe mince. On le laisse ensuite sécher à l'air libre et on obtient finalement un caoutchouc légèrement coloré à vitesse de cuisson réduite.

B) Feuille fumée : la feuille fumée s'obtient en pressant le caoutchouc coagulé entre des cylindres, en le lavant et finalement en le faisant sécher dans une atmosphère de fumée et d'air chaud. On obtient un caoutchouc brut qui cuit plus vite que le caoutchouc crêpe.

C) Tapis : le caoutchouc coagulé peut être conservé pendant quelques semaines à la plantation où il subit un cycle de maturation. Cette maturation consiste essentiellement en une décomposition des substances non caoutchouteuses sous l'action des bactéries. On fait ensuite passer le caoutchouc naturel à travers des cylindres pour obtenir un crêpe épais qui sera ensuite séché à l'air libre. Le caoutchouc est de couleur foncée et cuit assez rapidement.

D) Latex concentré : le latex peut être concentré par centrifugation, puis stabilisé par addition d'ammoniac comme produit de préservation. **[2]**

I.2.1 Historique

Au début du XVIII ème siècle, la « figure de la Terre » n'était pas encore définie. Si Newton affirmait qu'elle était sphérique et aplatie aux pôles, pour Cassini elle était aplatie à L'équateur. L'Académie Française des Sciences ordonna donc deux expéditions ; l'une vers le pôle Nord et l'autre au Pérou, avec pour objectif de déterminer la longueur d'un arc du méridien. Le scientifique français Charles Marie de La Condamine (1701-1774) prit la tête de la mission au Pérou et relata son épopée dans son journal intitulé « Journal d'un voyage » fait par ordre du roi à l'Equateur…. C'est au cours de ce voyage (1735-1744), qu'il entreprit la descente du fleuve Amazone pour une mission géographique et découvrit l'Hévéa Brasiliensis, l'arbre à caoutchouc. Il observa l'emploi de cette substance par les Indiens dans la fabrication de torches et autres utilisations (balles,

bottes, etc.) et s'enthousiasma pour ses extraordinaires propriétés : l'élasticité et l'imperméabilité. De retour en France, il fit part de ses observations, bientôt suivi par son contemporain François Fresneau (1703-1770) ; un ingénieur français du roi de Cayenne (Guyane) qui décrivit l'Hévéa, pratiqua la saignée et étudia le latex. Le caoutchouc fit son entrée sur la scène Française. Il s'ensuivit une longue histoire pleine de rebondissements présentée ici par ordre chronologique :

1770 : fabrication des premières gommes à effacer en Grande-Bretagne (Priestley),

1819 : procédé de "mastication" pour plastifier le caoutchouc (Hanco),

1834 : bandages de roues en caoutchouc compact (Charles Diez),

1839 : mise au point de la vulcanisation par Charles Goodyear, multiplication des applications,

1870 : apparition des premiers préservatifs à base de latex,

1876-1877 : première transplantation de l'Hévéa Brasiliensis en Asie à Ceylan,

1888 : pneumatiques pour vélo (John B. Dunlop),

1892 : pneumatiques démontables pour vélos et autos (André et Edouard Michelin),

1909 : premier brevet pour la fabrication de caoutchouc synthétique en Allemagne (Fritz Hoffmann).

1915 : L'Allemagne produit environ 2 500 tonnes d'un autre caoutchouc synthétique.

1929 : L'Allemagne réussit à produire un polymère de butadiène et du styrène(en présence de Sodium comme catalyseur),

1939 : L'Allemagne et les États-Unis améliorent le caoutchouc synthétique, car l'Allemagne est soumise au blocus et les États-Unis sont privés du caoutchouc naturel de l'Extrême-Orient.

1940 : fabrication des caoutchoucs de silicone,

1946 : pneu radial (Michelin), qui va supplanter le pneu conventionnel à structure croisée,

1952 : début de la véritable ère industrielle des caoutchoucs "synthétiques",

1950 – 2000 : très forte croissance de la production automobile stimulant l'industrie du pneumatique et de la pièce technique en caoutchouc. **[3]**

I.2.2 Structures du caoutchouc naturel (NR)

D'un point de vue chimique, le caoutchouc naturel est principalement composé de 99% de Cis 1,4 polyisoprène de grande masse moléculaire (de l'ordre du million de g/mol), dont la formule empirique est $(C_5H_8)_n$. C'est un polymère linéaire, de structure chimique représentée sur la **Figure I.1**.

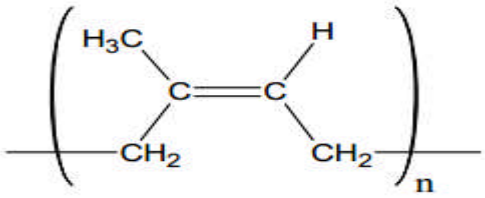


Figure I.1 : Structure chimique du Cis 1,4 polyisoprène. **[4]**

Les polyisoprènes qui se trouvent à l'état naturel sont pour la plupart sous la forme Cis du caoutchouc naturel (**Figure I.1**), ou la forme trans de la gutta-percha (**Figure I.2**).

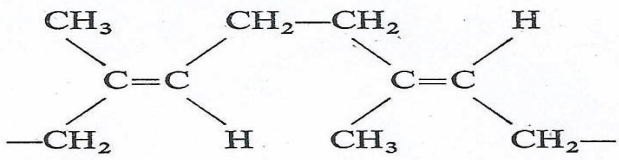


Figure I.2 : Structure chimique du Trans de la gutta-percha **[5]**

Le trans 1,4-polyisoprène appelé gutta-percha a, lui, des propriétés différentes du caoutchouc naturel (plus dur et cassant). Ce gutta-percha est un latex naturel obtenu à partir d'arbres de l'espèce, Palaquium gutta, et possède du fait de son enchaînement trans, une structure semi-cristalline.

I.2.3 Modes de fabrication

Deux procédés d'obtention du caoutchouc naturel à partir du latex demeurent les plus répandus. Le choix du procédé dépend du type de produits fabriqués :

A) Par l'ajout de l'acide formique ou de l'acide acétique, les globules de caoutchouc coagulent et peuvent ainsi être extraits de la solution aqueuse, ils subissent ensuite un traitement spécifique avant d'être mis en forme.

B) D'autres produits (Par exemple : les gants et les préservatifs) nécessitent que leurs moules soient plongés dans le latex. Par l'addition de l'ammoniac, le latex est stabilisé dans son état liquide pour être traité avant le moulage. **[6]**

I.2.4 Mastication du caoutchouc

Le caoutchouc naturel à l'état brut est techniquement et économiquement inutilisable, il est donc indispensable de le mélanger avant de le traiter. Mais avant qu'il soit prêt pour le mélangeage, il doit subir un traitement appelé « mastication ».

Thomas Hancock pensa qu'en déchiquetant du caoutchouc, il devait être possible, en ressoudant les déchets par pression de préparer ensuite des objets ayant la forme et les dimensions désirées, il employa à cette effet un appareil composée d'un cylindre grain de pointes, tournant dans un autre cylindre creux et qu'il appela pickles.

La mastication transformait le caoutchouc brut élastique et résistant, en une masse pâteuse et plastique à laquelle il est non seulement possible de donner toutes les formes voulues mais aussi l'incorporation de poudres en proportion notable. Mais l'emploi du caoutchouc se heurtait à un sérieux obstacle et que tous les objets en caoutchouc qui paraissent parfait à leur sortie de l'usine, s'altéraient très rapidement. Ils devenaient très rapidement poisseux sous l'influence de la lumière et de la chaleur, durs et cassants lorsqu' ils étaient exposés au froid, alors inutilisable après très peu de temps. Aussi la mastication n'a t-elle eu son plein effet que vingt ans plus tard après qu'a été faite la découverte complémentaire indispensable, celle de la vulcanisation. **[7]**

I.2.5 Formulation et mélangeage du caoutchouc

Les élastomères ne sont pas des matériaux prêts à l'emploi, ils doivent être formulés avant qu'ils puissent repondre aux exigences d'une application définie, donc lors de la mise en œuvre du caoutchouc, on utilise des produits auxiliaires pour la réticulation ainsi que pour l'action sur les propriétés de transformation et de vulcanisation. Il contient environ 20 à 40 % de l'élastomère, le reste est composé de : La matrice élastomère ; Les charges ; Les plastifiants ; Les agents de vulcanisation ; Les agents de protection (antioxydants) ; Les ingrédients divers. **[8]**

I.2.6 Vulcanisation du caoutchouc naturel

I.2.6.1 Histoire de la vulcanisation

Depuis 1831 l'américain Charles Goodyear faisait des expériences pour chercher à améliorer la qualité du caoutchouc. Il s'efforçait surtout de trouver un desséchant capable d'éviter le poissage des objets fabriqués. En 1839, il fit l'observation qui devait bouleverser l'industrie du caoutchouc dans le monde. Le caoutchouc traité par du soufre à température supérieure au

point de fusion de ce produit subit une transformation qui améliore considérablement ses propriétés mécaniques aussi bien que sa résistance aux variations de températures. En tout cas, Goodyear, comprit immédiatement les conséquences possibles de l'observation essentielle qu'il avait faite et, plus que jamais, consacra au caoutchouc sa vie et son activité toute entière. Cette nouvelle technique a été appelée vulcanisation. **[9]**

I.2.6.2 Définition de la vulcanisation

La vulcanisation est un terme spécifique à l'industrie des élastomères. Le nom vulcanisation fut proposé par William Brockedom, ami de Hancock, par allusion à Vulcain dieu romain du feu. C'est un processus chimique permettant de lier entre elles deux chaînes à l'aide de liaisons chimiques covalentes (groupe d'atome de soufre, liaison carbone-carbone) ce qui crée des nœuds de réticulation entre les chaînes et par suite augmente la rigidité des caoutchoucs. La vulcanisation crée environ un pont entre chaînes, toutes les 60 unités monomères.

Le matériau résultant de l'opération de vulcanisation s'appelle vulcanisât. Ce composé de longues chaînes flexibles mobiles, constitue un réseau tridimensionnel. Les propriétés des vulcanisats dépendent du nombre de ponts formés et du réseau tridimensionnel formé. La vulcanisation peut être réalisée de différentes manières selon l'élastomère, grâce à l'existence de sites actifs au sein de l'élastomère ou grâce à l'action d'un agent de vulcanisation au niveau des insaturations de la chaîne du polymère.

La plus grande part des élastomères est vulcanisée par le soufre. Le reste peut être vulcanisé par des peroxydes, des sels métalliques, des résines des diamines et même des savons. **[9]**

A. Vulcanisation par le soufre

La vulcanisation par le soufre a été découverte par Goodyear en 1839 et brevetée par Hancock en 1844. La vulcanisation par le soufre est le procédé le plus ancien de réticulation des élastomères. Elle reste actuellement le procédé le plus utilisé, malgré une grande variété de systèmes de réticulation. (Le soufre est un solide constitué de molécules cycliques S_8 très peu réactives).

La vulcanisation par le soufre permet de ponter les chaînes de presque tous les caoutchoucs contenant une double liaison. Les liaisons entre les molécules sont créées via un atome ou à une succession d'atomes de soufre; **[9]** comme montre la Figure I.3 suivante:

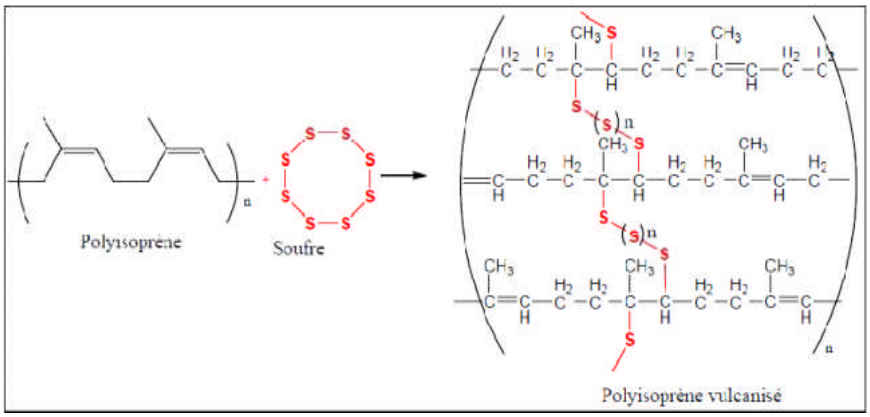


Figure I.3: Schéma de la vulcanisation au soufre du caoutchouc naturel. **[9]**

B. Vulcanisation par le peroxyde

Le soufre n'est pas le seul élément permettant la création de réseau tridimensionnel de chaînes de polymères. La vulcanisation radicalaire est également utilisée pour certaines matrices élastomériques ne permettant pas l'action du soufre, son intérêt aussi réside dans la création de liaisons carbone-carbone plus résistantes thermiquement que les ponts soufrés, et dans ce cas, un peroxyde est souvent utilisé.

La structure chimique des peroxydes est caractérisée par la présence de deux atomes d'oxygènes reliés entre eux par une liaison covalente simple. Cette structure présente une instabilité propre. Les peroxydes se décomposent facilement en radicaux libres extrêmement réactifs. Le radical peroxy ayant un électron célibataire sert d'amorceur dans de nombreuses réactions chimiques. Les peroxydes organiques sont très largement employés dans l'industrie chimique ainsi que dans celle des matières plastiques et celle du caoutchouc. Ils interviennent comme amorceurs dans la polymérisation radicalaire de monomères en polymères thermoplastiques, comme agents durcisseurs pour les résines polyesters thermodurcissables et comme agents de réticulation pour les élastomères et le polyéthylène.

Les peroxydes organiques servent de source de radicaux libres dans de nombreuses synthèses organiques.

La vulcanisation par les peroxydes fait intervenir un mécanisme de pontage totalement différent. Elle résulte en effet de la réaction de certains atomes d'hydrogène contenus dans les élastomères, avec les radicaux du peroxyde. Cette vulcanisation convient à pratiquement tous les polymères contenant des groupes hydrocarbonés (les élastomères saturés et insaturés).

Comparée à la vulcanisation par le soufre, elle augmente la tenue à la chaleur des vulcanisats et leur confère une rémanence à la compression très faible. Néanmoins cette vulcanisation est

généralement lente et les propriétés mécaniques des vulcanisats souvent inférieures à celles obtenues par la vulcanisation au soufre. La vulcanisation par les peroxydes nécessite également l'emploi des activateurs. **[9]**

Le mécanisme simplifié de la réticulation par le peroxyde est présenté sur la **Figure I.4**.

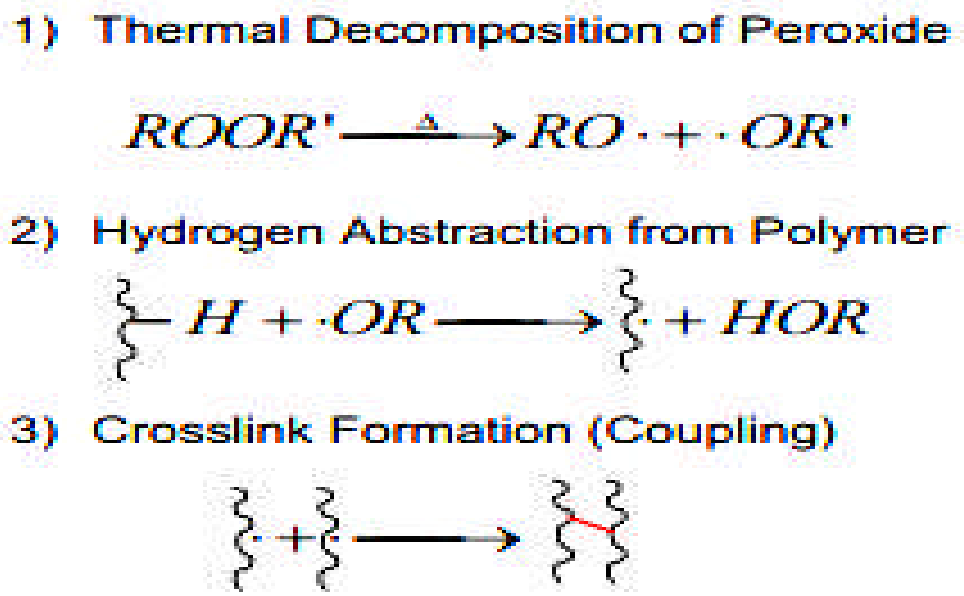


Figure I.4: Mécanisme de la réticulation par le peroxyde. **[9]**

I.2.7 Propriétés du caoutchouc naturel (NR)

La structure du caoutchouc naturel est constituée à plus de 99% de motif de cis -1.4 polyisoprène. Il présente :

- Une masse moléculaire moyenne en nombre de **Mn ≈ 2.5 à 27 .10^5.**
- Une masse moléculaire moyenne en poids de **Mp ≈ 3.4 à 10.2 .10^6.**
- Une densité de **0.92** et la température de transition vitreuse **Tg≈ -70° C.**
- Très élastique, peu hystéristique et possède une très grande résilience.
- Bonne résistance aux solvants oxygénés, acides et bases diluées, après vulcanisation.
- Une excellente propriété d'amortissement des vibrations et du bruit.
- Une bonne flexibilité à basse température.

Autres propriétés :

a) **Résistance à l'eau et à l'huile** : La résistance à la pénétration d'eau est élevée et ce n'est pas le cas en général avec les liquides organiques qui ont tendance à gonfler les caoutchoucs réticulés et à en extraire certains composants solubles dans ces liquides. Il présente une grande résistance aux huiles.

b) **Perméabilité** : Les caoutchoucs ne sont pas complètement imperméables aux vapeurs et aux gaz, bien que le coefficient de diffusion soit faible. Par exemple, il est bien connu que le caoutchouc butyle est nettement plus imperméable à l'air que le caoutchouc naturel, ce qui en fait un matériau de choix pour les chambres à air.

c) **Résistance à l'oxygène et à l'ozone** : Il existe toute une gamme d'agents de protection des caoutchoucs (anti-oxydants, anti-ozonants) adaptés aux conditions d'utilisation. L'objectif est de maintenir dans le temps les propriétés des articles en caoutchouc (action antivieillissement). Les élastomères fortement insaturés comme le caoutchouc naturel, sont particulièrement sensibles au vieillissement.

d) **Conductibilité électrique, thermique** : Les caoutchoucs sont généralement des isolants, et cette propriété est exploitée en association avec la grande flexibilité des caoutchoucs pour le gainage des câbles électriques. La conductibilité thermique des caoutchoucs est faible. Cette caractéristique est à prendre en compte pour la conception de matériaux utilisés dans d'isolation. **[10]**

I.2.8 Applications du caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel est utilisé pour des diverses applications :

- Les pneumatiques représentent environ 63% de la consommation totale, viennent ensuite les articles à usage industriel : courroies de transmission, courroies transporteuses, tuyaux, joints, accouplement élastique, amortisseurs de vibrations, ect…
- Il faut mentionner ensuite l'industrie de la mousse se latex environ 6% de la consommation, puis l'ensemble des articles chaussants : bottes et chaussure, semelles et talon 5.5%.

Les 15% restants se partagent entre différentes branches dont les principales sont :

- Les articles de sport, jouets et caoutchouc spongieux, qui figurent pour 3.5% les fils et câbles isolés pour 3%.
- Les tissus caoutchoutés pour 1.5%.
- Les objets en ébonites, les tapis et revêtements, les dissolutions, pour 1% chacun. **[10]**

I.2.9 Modification chimique du caoutchouc naturel

Par rapport aux caoutchoucs de synthèse, le caoutchouc naturel présente l'énorme avantage d'être un produit d'origine végétale, donc de source renouvelable et en principe inépuisable. En ce sens, il est d'un grand intérêt. Toutefois, afin d'élargir son champ d'applications et améliorer certaines de ses propriétés, il convient de lui faire subir un certain nombre de transformations, physiques ou chimiques.

La modification chimique du caoutchouc naturel peut être effectuée en milieu solvant, en milieu solide, mais aussi en milieu latex (Figure I.5). Les réactions de modification chimique réalisables sur le caoutchouc naturel en milieu solvant peuvent être classées en trois catégories:

-des simples réarrangements des doubles liaisons des chaînes de caoutchouc naturel (sans introduction d'un nouvel atome) comme la réticulation, la cyclisation, les isomérisations cis-trans et la dépolymérisation,

- des fonctionnalisations de la chaîne polymère par le biais de réactions d'addition, de substitution ou de scission des doubles liaisons carbone-carbone,

- et des greffages de polymères de structures variées sur les chaînes de caoutchouc.

D'un point de vue industriel, l'utilisation du caoutchouc naturel sous forme latex permet de minimiser la consommation d'énergie nécessaire pour les opérations de mélange et de mise en œuvre. Par contre, la réalisation de réactions chimiques en milieu latex est difficile car le milieu latex est peu stable et extrêmement sensible aux facteurs tels que le pH, la température, la nature des réactifs introduits, etc.... Seules quelques réactions de modification chimique décrites en milieu solvant ont pu être généralisées avec succès en milieu latex jusqu'à présent. **[11]**

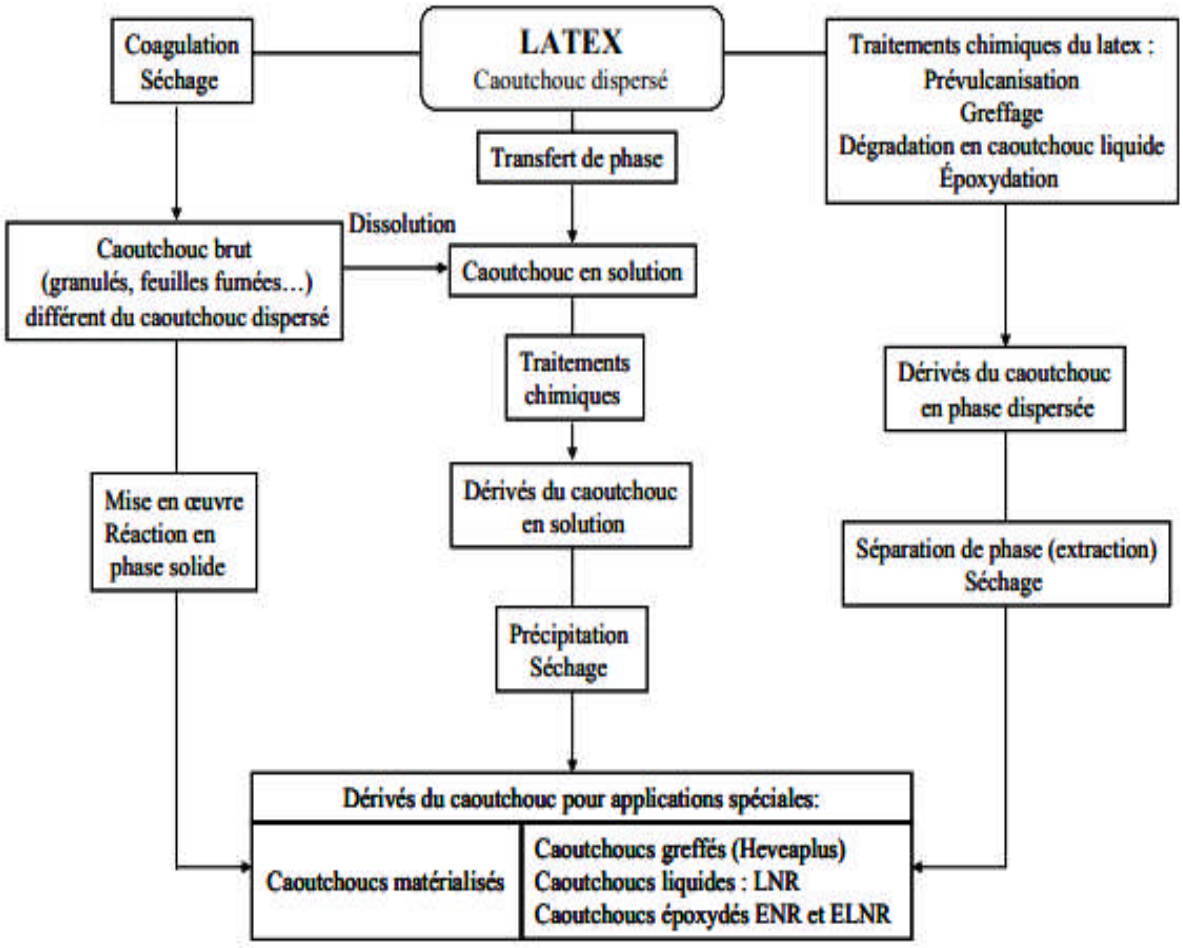


Figure I.5 : Principales procédures de modification chimique du caoutchouc naturel : réaction en milieu solide (colonne de gauche), réaction en solution (colonne centrale), et réaction en milieu latex (colonne de droite). **[11]**

I.2.9.1 Modification par réarrangement des liaisons sans introduction de nouveaux atomes

Comme exemples de cette modification, on a la réticulation carbone-carbone, la cyclisation, l'isomérisation : (Cis et trans) et la dépolymérisation.

A. La cyclisation du caoutchouc naturel

La cyclisation du caoutchouc naturel peut être amorcée par voie chimique ou sous

Irradiation. La voie chimique a fait l'objet de nombreuses études, notamment avec l'acide p-toluène sulfonique et son chlorure, l'acide sulfurique, mais aussi les acides de Lewis tels que $SnCl_4$, $TiCl_4$, BF_3et $FeCl_3$, mais aussi $ZnCl_2$.

Les caoutchoucs naturels cyclisés sont des polymères apolaires non cristallins constitués de chaînes macromoléculaires rigidifiées par la formation de cycles hydrocarbonés. Selon l'importance du taux de cyclisation, des états de dureté variés peuvent être obtenus : obtention de matériaux plus ou moins mous lorsque celui-ci est bas, de substances résineuses plus ou moins friables lorsqu'il est élevé ou très élevé.

On peut modifier le caoutchouc naturel en le chauffant en présence d'acide sulfurique, d'acides chlorostanniques, d'halogénures métalliques ou de phénols. Il se produit une réduction de l'insaturation qui est attribuée à la cyclisation (Figure I.6). Le caoutchouc naturel cyclisé est utilisé comme revêtement anti-acide sur les métaux et comme peinture anti-corrosive pour matériaux poreux. **[12]**

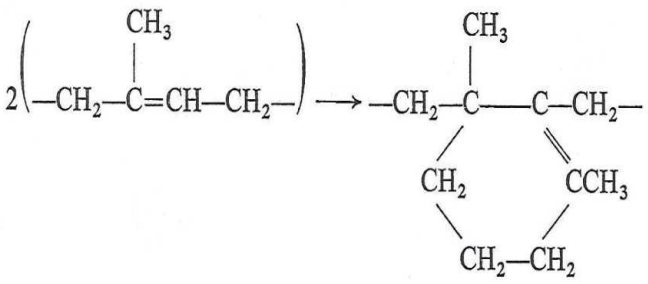


Figure I.6 : La cyclisation du caoutchouc naturel **[12]**

B. Le caoutchouc naturel dépolymérisé (LNR)

Le caoutchouc naturel liquide (LNR) est un important dérivé du caoutchouc naturel. Il peut être produit par différentes méthodes soit par la peptisation, par la dépolymérisation thermique, par la mastication, par les méthodes photochimiques et par l'oxydation chimique. La peptisation est l'addition des agents peptisants au caoutchouc naturel dans le but de réduire sa masse moléculaire. La dépolymérisation thermique est le traitement thermique du caoutchouc à température élevée (200-240°C). Dans les méthodes photochimiques, la lumière ultraviolette ou visible, l'irradiation solaire sont utilisées avec un agent tel que le nitrobenzène, le peroxyde d'hydrogène ou les photosensibiliseurs qui servent à couper les chaines. **[13]** Le mécanisme de cette réaction est montré sur la Figure I.7

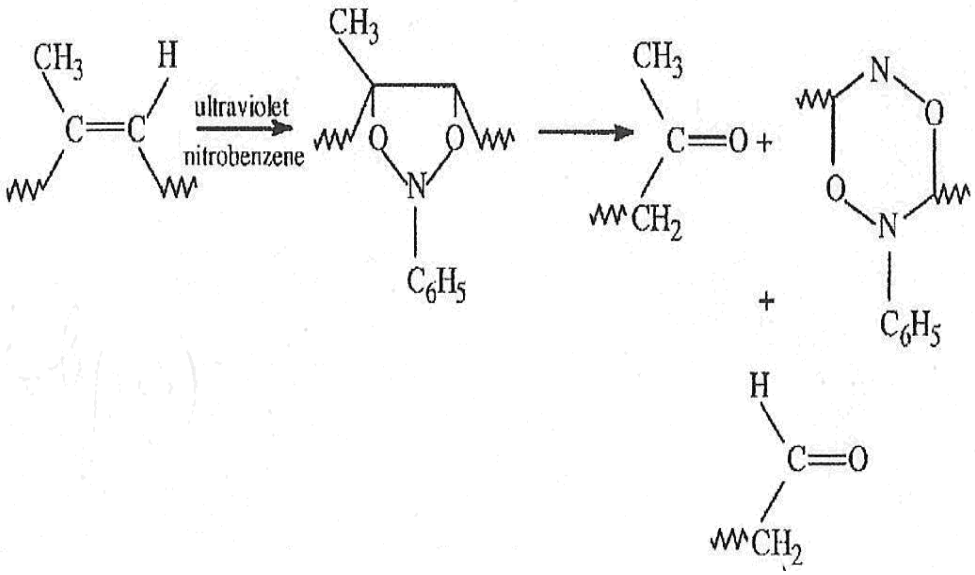


Figure I.7 : La dépolymérisation du caoutchouc naturel par la lumière ultraviolette et le nitrobenzène **[13]**

L'oxydation chimique est réalisée au caoutchouc à l'état latex, le réactif utilisé est le couple oxydo/réducteur : air/phénylhydrazine. Le mécanisme de cette réaction est illustré dans la Figure I.8. Le LNR est utilisé comme un adhésif et comme un plastifiant pour la mise en œuvre des mélanges de caoutchoucs et thermoplastiques. L'oxydation du NR peut être aussi effectuée par un système de tungstate de Sodium /acide acétique /hydrogène. **[14]**

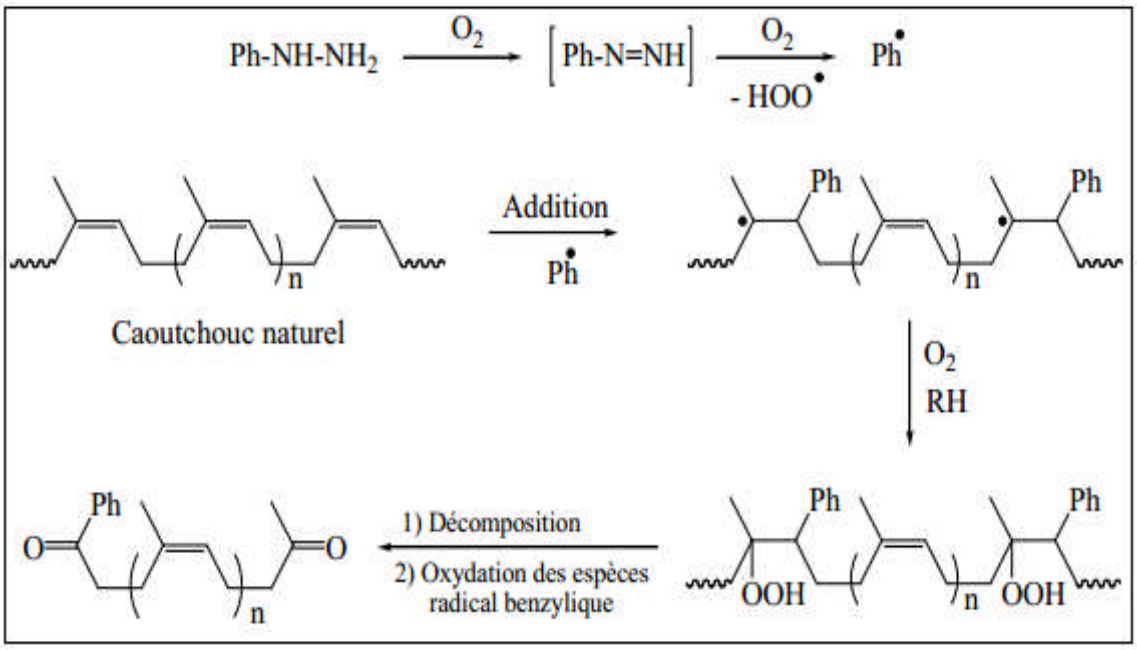


Figure I.8 : La dépolymérisation du caoutchouc naturel par le couple air/phénylhydrazine.

I.2.9.2 Modification par attachement de nouveaux groupements (réaction d'addition ou de substitution sur la double liaison)

L'hydrochloruration, Hydrogénation et l'époxydation du caoutchouc naturel sont des exemples de cette modification.

A. Hydrochloruration du caoutchouc naturel

L'hydrochlorure du caoutchouc, qui est très utilisé sous forme de film pour emballage et pour le collage caoutchouc-métal, fut introduit dans le commerce en 1937. Il s'obtient en faisant passer l'acide chlorhydrique sec sur du caoutchouc sec, ce qui est peu pratique au point de vue industriel, ou encore mieux en faisant barboter dans une solution de caoutchouc dans du tétrachlorure de carbone ou dans du benzène. Les produits commerciaux contiennent normalement entre 25 et 32% de chlore; la réaction de cette modification est représentée sur la Figure I.9. **[15]**

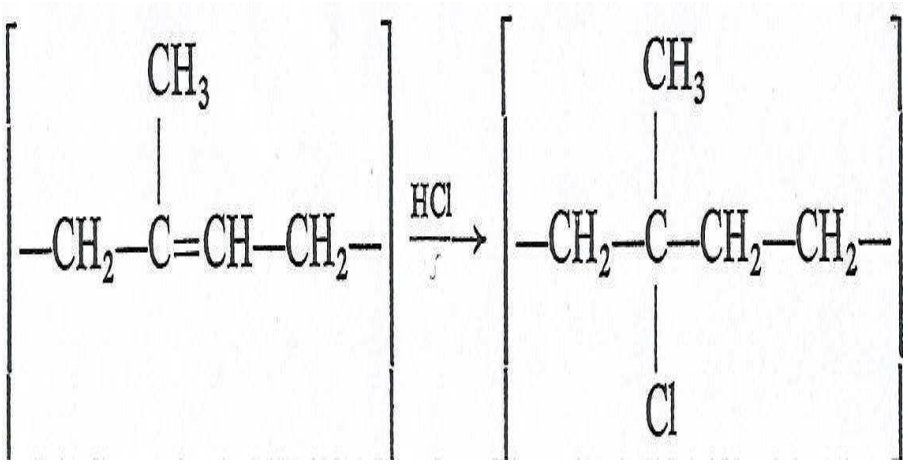


Figure I.9 : L'hydrochloruration du caoutchouc naturel.

B. Hydrogénation du caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel possède une faible résistance à l'oxydation et à la dégradation par l'ozone dûe à la présence de la double liaison dans sa structure chimique. L'hydrogénation du caoutchouc naturel est une méthode utile pour améliorer ce défaut et peut être réalisée par trois méthodes par utilisation d'un catalyseur homogène ou hétérogène ou par un non-catalyseur **[16]**. La réaction entre le caoutchouc naturel et l'hydrogène est illustrée sur la Figure I.10

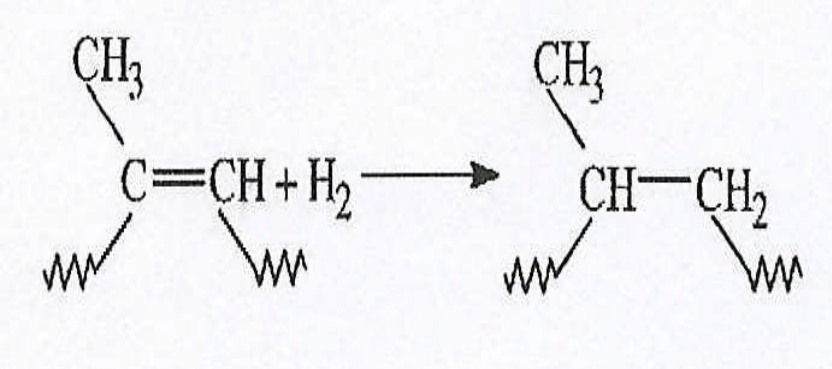


Figure I.10 : Hydrogénation du caoutchouc naturel. **[16]**

C. Epoxydation du caoutchouc naturel

Modifier chimiquement un polymère est un moyen facile de produire de nouveaux polymères ou d'améliorer les propriétés d'un polymère existant. De plus, l'introduction de nouvelles fonctionnalités chimiques permet de greffer certaines molécules ou de modifier la réactivité. Dans les années 1980, on a cherché à améliorer les propriétés du caoutchouc naturel, notamment sa résistance aux huiles, en l'époxydant avec de l'acide peracétique ou de l'acide performique. L'ouverture des sites époxy et les réactions parasites pouvaient être évitées en contrôlant la température de la réaction et la concentration en acide dans le milieu. Cette méthode nécessitait de préparer le peracide avant de l'ajouter au latex ou à une solution de NR. Mais pour des raisons économiques, il était plus intéressant de former l'agent oxydant *in situ* dans le latex. La méthode d'époxydation couramment employée aujourd'hui consiste à former l'acide performique *in situ* dans la solution de latex, en ajoutant au milieu de l'acide formique et de l'eau oxygénée. L'effet de différents paramètres sur la formation de produits secondaires a été étudiée et les conditions de réaction optimisées. Conduire l'époxydation à 50 °C, en présence de 3 à 5 Pcr de surfactant non ionique, dans une solution de latex à 20% d'extrait sec de gomme, permet d'éviter la furanisation ou l'ouverture de cycles. De cette manière, des ENRs de tout degré d'époxydation peuvent être préparés.

L'époxydation conserve la configuration *cis* du polyisoprène. Le degré d'époxydation obtenu peut être estimé par RMN 1H, en faisant le rapport des intensités des signaux à 2.7 ppm (proton situé sur le cycle oxirane) et à 5.1 ppm (proton en alpha de la double liaison des unités isoprènes). Une autre mesure peut être obtenue par spectroscopie infrarouge, en comparant l'intensité de la bande à 870 cm^{-1}, qui correspond à la déformation asymétrique du groupe époxy, avec l'intensité de la bande à 835 cm^{-1}, qui correspond à la déformation hors du plan de la liaison =C─H. **[17]**

Le mécanisme de l'époxydation est illustré sur la Figure I.11

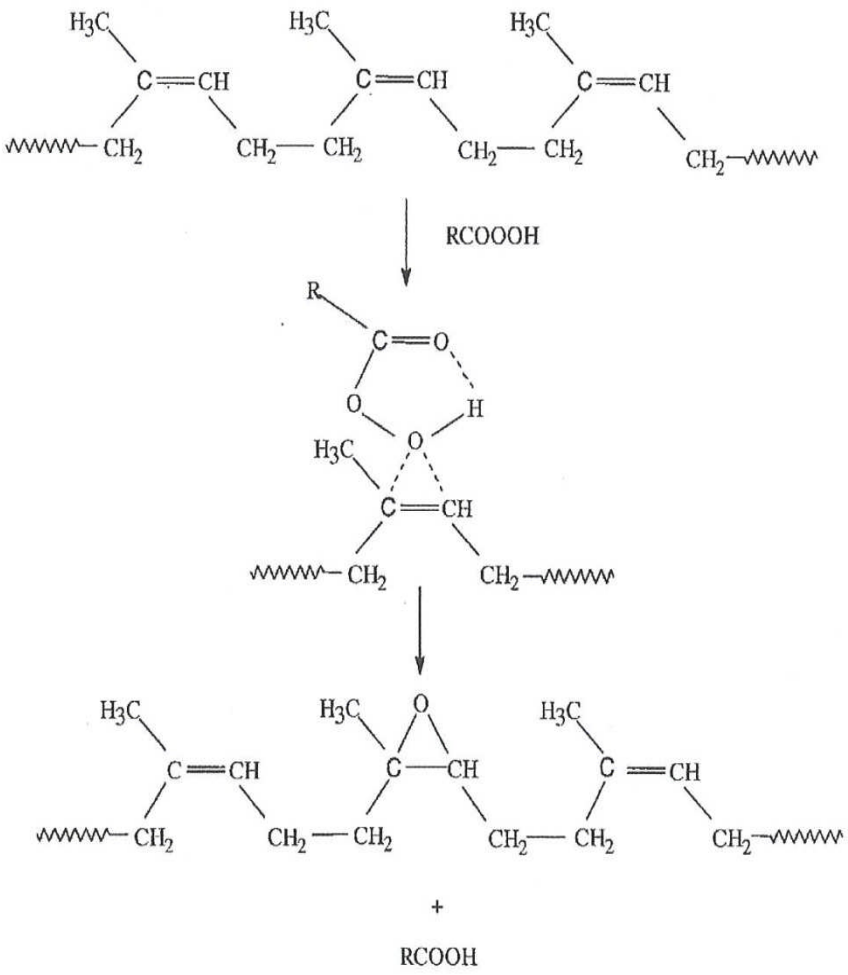


Figure I.11 : Epoxydation du caoutchouc naturel

L'époxydation améliore la résistance du caoutchouc naturel à l'ozone, aux hydrocarbures et aux huiles. Deux grades de l'ENR sont disponibles, l'ENR 25 et l'ENR 50 où 25 et 50 sont les taux d'époxydation.

I.2.9.3 Modification par greffage d'un monomère sur la double liaison

A. Greffage du caoutchouc naturel par un polymère

L'introduction de greffons polymères sur les chaînes du caoutchouc naturel permet d'accéder à de nouveaux produits élastomères aux propriétés nouvelles ou améliorées par rapport à celles du caoutchouc naturel. Ils peuvent notamment être utilisés comme compatibilisant efficace pour la préparation de mélanges de polymères (blends).

La synthèse des caoutchoucs greffés polymères peut être envisagée selon deux principes généraux (Figure I.12) :

- Le premier consiste à introduire des groupes amorceurs de polymérisation en position latérale des chaînes de 1,4-polyisoprène, et ensuite à amorcer à partir de ceux-ci la polymérisation d'un monomère. C'est la méthode de greffage dite « grafting from».

- Le second consiste à introduire des fonctions réactives sur les chaînes 1,4-polyisoprène du caoutchouc, et ensuite à faire réagir un homopolymère ω-fonctionnel sur ces fonctions. C'est la méthode de greffage dite « grafting onto ».

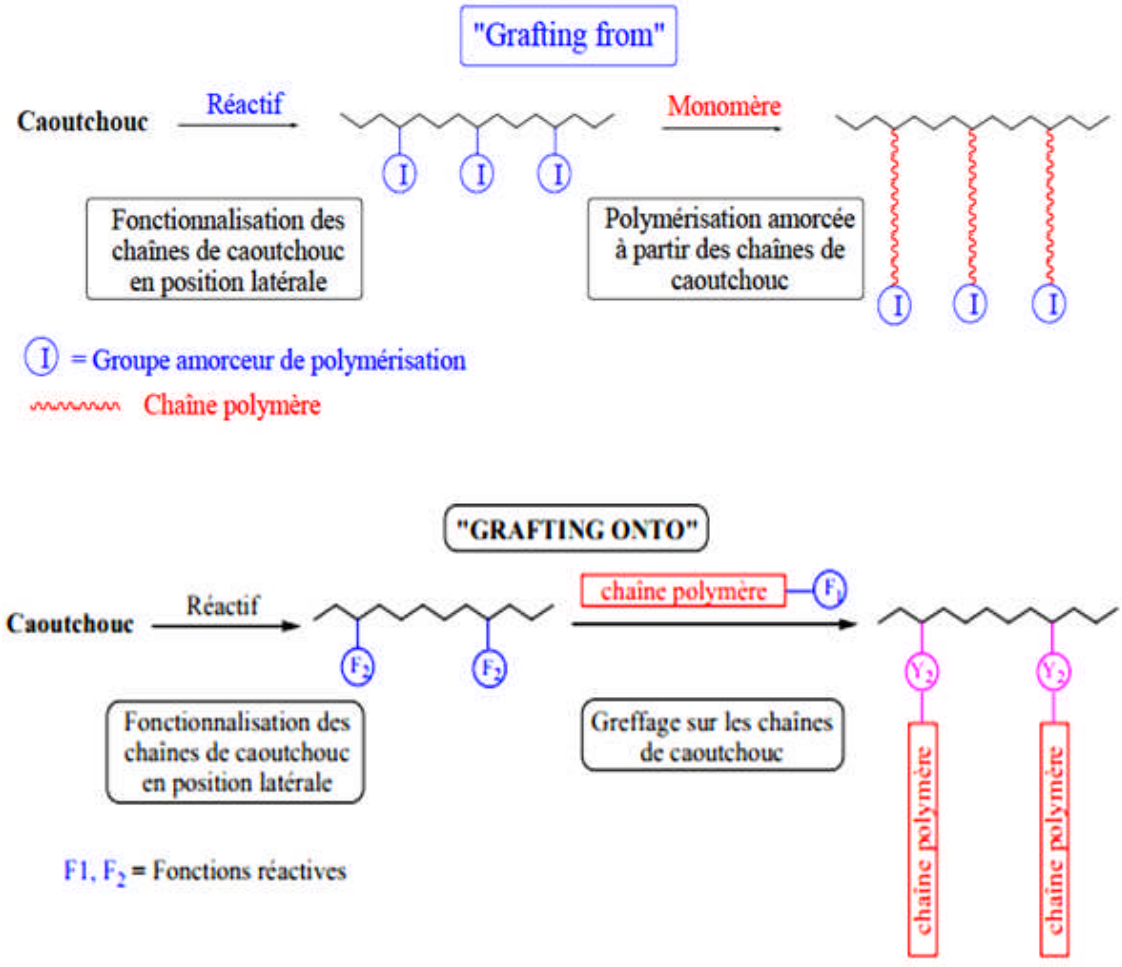


Figure I.12 : Greffage d'un polymère sur le caoutchouc naturel.

En général, les caoutchoucs naturels greffés par des polymères sont synthétisés selon la méthode de greffage dite « grafting from », c'est-à-dire par polymérisation d'un monomère amorcée à partir de sites amorceurs préalablement introduits sur les chaînes

Cis 1,4-polyisoprène du caoutchouc naturel. Les techniques de polymérisation généralement utilisées pour réaliser le « grafting from » sont la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. La dernière méthode présente toutefois de limitations en raison du faible nombre de monomères pouvant polymériser selon ce principe et des conditions réactionnelles strictes qu'elle nécessite. En mode radicalaire, ce sont les amorceurs thermiques et les amorceurs redox qui sont utilisés. La plupart des réactions de greffage sont produites en milieu latex. Les amorceurs photochimiques et l'irradiation ionisante sont aussi utilisés mais essentiellement dans les cas de traitement de surface des matériaux et de préparation des films. Le greffage des polymères sur le caoutchouc naturel est réalisé dans le but d'augmenter la dureté de surface et diminuer le coefficient de frottement du NR. Plusieurs types de monomères de polymères sont utilisés dans ce type de greffage on peut citer : l'acrylonitrile, le méthacrylate de méthyle, le styrène, le caprolactone et l'éthylène. Mais le styrène et le méthacrylate de méthyle sont susceptibles de donner des taux élevés de greffage. Le greffage du méthacrylate de stéaryle et le divinyle benzène sur le caoutchouc naturel a donné des résultats qui montrent une bonne résistance à la lumière UV et une amélioration de la résistance aux intempéries du caoutchouc greffé **[14]**

B. Modification par greffage du caoutchouc naturel avec l'anhydride maléique (NR-g-MA)

Ces dernières années, la synthèse du caoutchouc naturel greffé d'anhydride maléique (NR-g-MA) a été largement étudiée. Ce produit est utilisé intensivement dans le domaine des mélanges de polymères ou dans les matériaux composites comme agent comptabilisant. Le greffage de l'anhydride maléique sur le caoutchouc naturel peut être réalisé par plusieurs techniques expérimentales; parmi ces méthodes on a le greffage à l'état fondu **[18],** à l'état de solution **[19],** par irradiation **[20]** et sur le latex déprotéiné **[21]**. Ces techniques peuvent être effectuées avec ou sans utilisation d'un initiateur radicalaire (peroxyde). L'introduction de groupements de type succinique sur le caoutchouc naturel est très intéressante en ce sens qu'elle a pour effet d'accroitre la polarité des chaines hydrocarbonées du caoutchouc et donc de renforcer son adhérence avec les supports polaires. Le mécanisme de la réaction de greffage à l'état de solution proposé par C. Nakason et al **[19]** est représenté dans la Figure I.13.

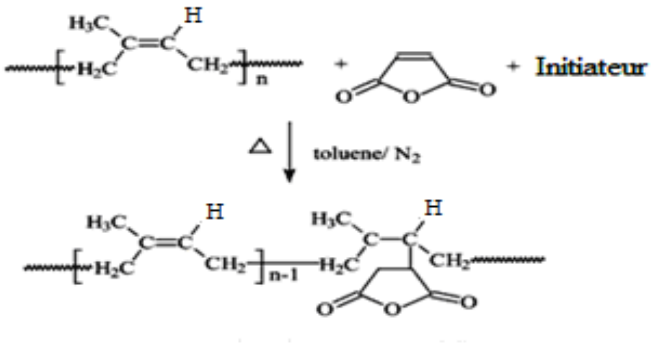


Figure I.13 : Greffage du caoutchouc naturel par l'anhydride maléique à l'état de solution

C. Nakason et al **[18]** ont proposé un mécanisme pour la réaction de greffage à l'état fondu dans un travail expérimental. Les radicaux sont formés par l'action du cisaillement durant l'écoulement et sans l'introduction d'un peroxyde. Ce mécanisme est illustré dans la Figure I.14.

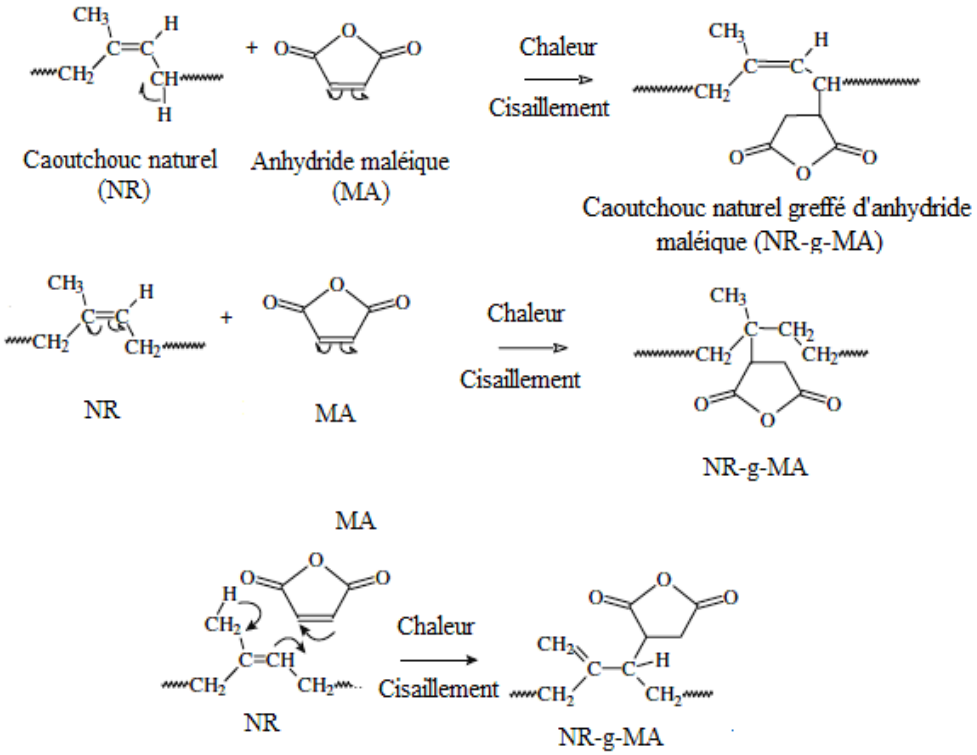


Figure I.14 : Le greffage du caoutchouc naturel par l'anhydride maléique sous l'action de cisaillement. **[18]**

I.3 Les Thermoplastiques

Les composés thermoplastiques sont pour la plus part constitués par des enchainements unidimensionnels résultant de l'association des molécules simple en chaîne linéaire.

La structure des thermoplastiques peut être amorphe, et peut aussi comprendre des zones cristallines où les chaînes sont ordonnées.

Par chauffage et refroidissement successif on peut modifier l'état et la viscoélasticité des matières thermoplastiques de façon réversible, leur mise en œuvre est fondée sur cette propriété de thermoplasticité. **[22]**

I.3.1 Les polyoléfines

Les polyoléfines sont des matériaux résultant de la polymérisation d'oléfines c'est-à-dire des monomères hydrocarbonés insaturés. Les polyoléfines sont constituées des polymères et copolymères de l'éthylène, du propylène et des hydrocarbures éthyléniques plus lourds. Toutes sont inertes chimiquement, d'où leur large emploi dans l'emballage alimentaire. Ce sont d'excellents isolants électriques, mais elles sont sensibles aux ultraviolets et facilement inflammables. Les principales polyoléfines industrielles sont : les polyéthylènes (PE) ; les polypropylènes (PP) et les Polyisobutylène (PIB). **[23]**

I.3.2 Le polypropylène

Le polypropylène est une polyoléfine saturée formée de chaînes linéaires constituées des motifs propylène (CH_2=CH-CH_3) répétés par la polymérisation dont la formule est représentée sur la Figure I.15:

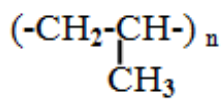


Figure I.15: Unité de répétition du polypropylène

Le PP est un thermoplastique de grande diffusion, sa production représente plus du cinquième de la production totale des matières plastiques. Son développement exceptionnel au cours des dernières décennies est dû à une amélioration constante des procédés industriels de fabrication, à ses propriétés intéressantes dont sa température de fusion (130 à 170°C), à la possibilité de faire varier largement ses propriétés en le copolymérisant de différentes manières et en lui ajoutant des renforts.

Il existe trois conformations possibles pour le polypropylène, celles-ci étant déterminées par la position du groupement méthyle (CH_3) disposé d'une façon ordonnée ou pas le long de la chaîne principale du polymère **[24]**. Les différentes conformations possibles sont présentées sur la Figure I.16

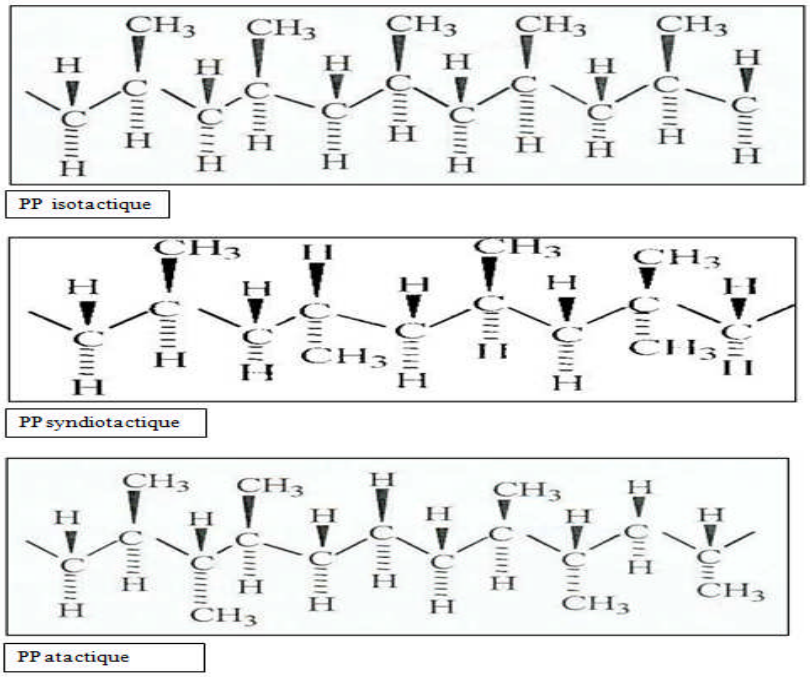


Figure I.16 : Tacticité du polypropylène

I.3.2.1 Propriétés du polypropylène

Les propriétés du polypropylène sont étroitement liées à sa structure moléculaire et à sa morphologie.

A) Propriétés physiques

Le polypropylène est l'un des thermoplastiques usuels les plus légers, avec une masse volumique comprise entre 0,89 et 0,915 g/cm. Son taux de cristallinité varie entre 60 et 70%, il est influencé par la structure moléculaire et les traitements thermiques.

B) Propriétés mécaniques

Les polypropylènes présentent une rigidité élevée à la température ambiante. La rigidité du polypropylène homopolymère à 100°C est comparable à celle d'un Polyéthylène basse densité à température ambiante. Le comportement au choc du polypropylène dépend de sa masse moléculaire, de l'orientation moléculaire et du degré de cristallinité. Il augmente avec sa

masse moléculaire et augmente avec la température ; la tendance à la fragilité apparaît d'autant plus vite que la masse moléculaire est faible.

La dureté du PP est supérieure à celle des polyéthylènes, les articles de PP ont une surface brillante et leur résistance à la rayure est excellente.

C) Propriétés thermiques

La température de fusion des homopolymères et des copolymères à blocs est d'environ 165°C, sa température de ramollissement dépend du taux de cristallinité, elle est inférieure d'environ dix degrés à la température de fusion.

D) Propriétés chimiques

Les polypropylènes possèdent une très grande stabilité chimique à des températures inférieures à 60°C. Ils sont pratiquement insolubles; ils ne sont pas attaqués ni par les acides, ni par les bases, ni même par les solutions de sels, mais quelques liquides peuvent les affecter comme les solvants chlorés, le gazoline et le xylène. La nature apolaire du PP lui confère une très faible absorption de l'eau **[25]**.

I.3.2.2 Avantages et inconvénients du polypropylène

Les différents avantages et inconvénients du polypropylène sont rassemblés dans le tableau **I.1** suivant **[25]** :

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients du polypropylène

Avantages	Inconvénients
-Bonne tenue en fonction de la température. -Excellentes propriétés en fatigue de flexion. -Non fissuration sous charge. -Qualité alimentaire. -Bonne inertie chimique. -Recyclable.	-Sensible aux UV. -Collage difficile. - Soudage par haute fréquence. -Perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau ; Non biodégradable.

I.3.2.3 Applications du PP

Le PP, trouve une large utilisation dans différents secteurs grâce à ses nombreuses qualités, et sa facilité de mise en forme tels que :

- Les pièces industrielles ;
- L'automobile : bonne résistance à la température et aux produits chimiques (bacs de batteries, Pare chocs, Carrosseries moulées)

- Les corps creux, tuyaux eau chaude, câbles ;
- Les emballages alimentaires (Bac, pot, couvercle, seau, ...) ;
- Les articles ménagers ;
- Les jouets **[25]**.

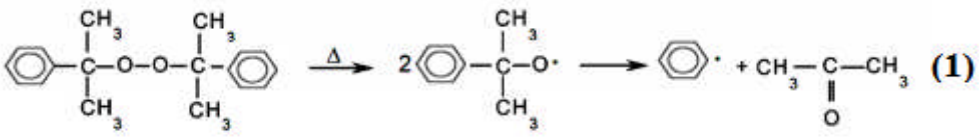
I.3.2.4 Modification chimique du polypropylène

Afin d'augmenter la polarité du polypropylène et contrôler sa rhéologie ainsi que ses propriétés mécaniques, thermiques, électriques et parfois pour obtenir une meilleure compatibilité avec d'autres polymères, (bonne adhésion avec les charges), on a recourt à la modification chimique ou à la fonctionnalisation du PP. La modification chimique du polypropylène peut s'effectuer par plusieurs méthodes : modification par greffage et modification par réticulation **[26]**.

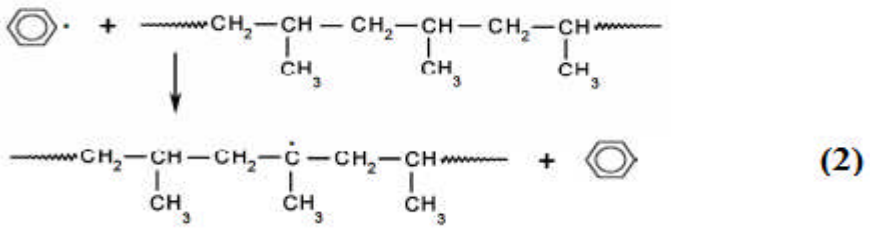
I.3.2.4.1 Modification par greffage

Le polypropylène greffé d'acide acrylique ou d'anhydride maléique est utilisé en faible quantité (1 à 5% en masse) comme agent de couplage entre les fibres de verre ou d'autres charges et la matrice PP, aussi comme agent compatibilisant entre polymères non compatibles par exemple le mélange polypropylène/polyamide. Le greffage du polypropylène par l'anhydride maléique (PP-g-MA) est réalisé avec succès soit en solution, à l'état fondu ou à l'état solide **[26]**. Le mécanisme de greffage du polypropylène par l'anhydride maléique en présence des composés générateurs de radicaux libres, tels que les peroxydes organiques, fait intervenir de nombreuses réactions : elles sont récapitulées dans la Figure I.17 **[27]**

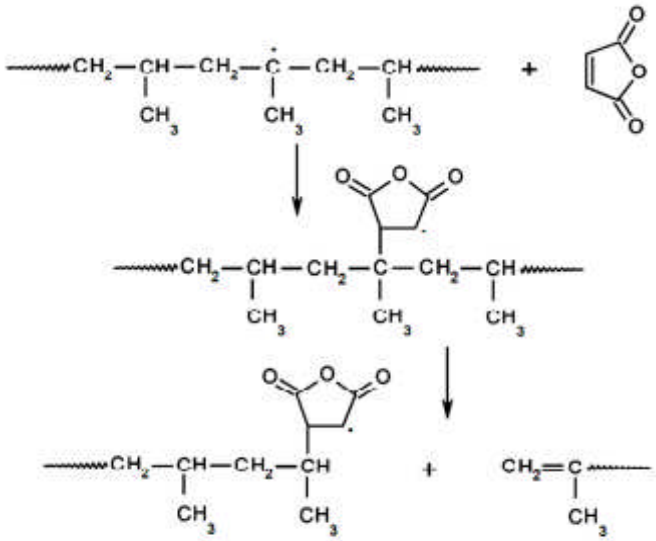
1/ Décomposition thermique du peroxyde de dicumyle



2/ Formation des radicaux libres

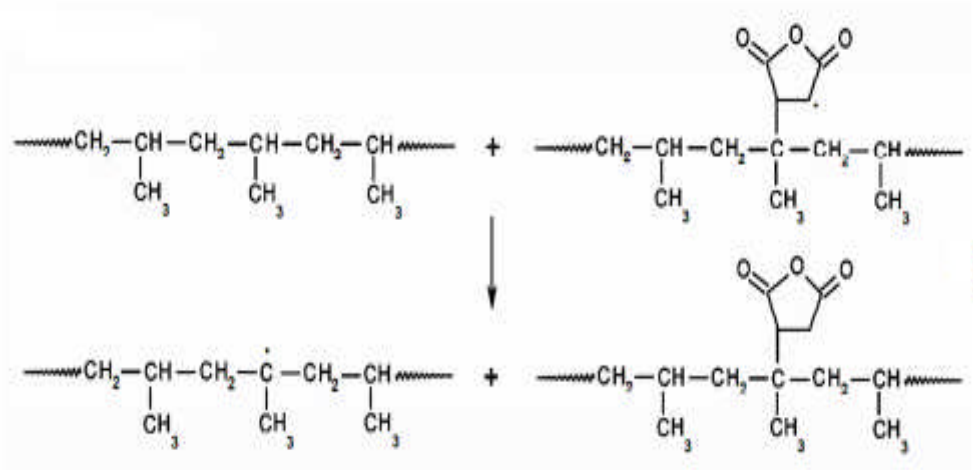


3/ Propagation



(3)

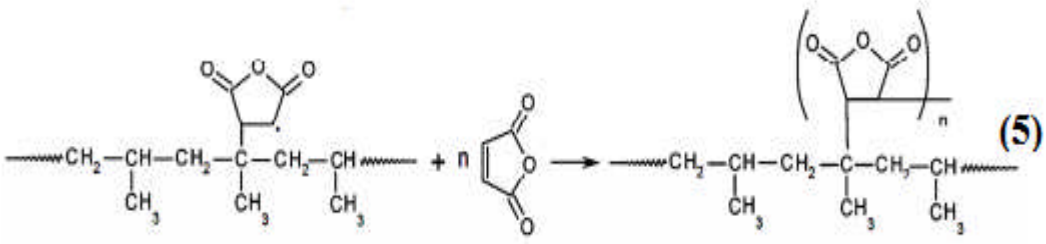
4/Transfert de chaîne



(4)

5/Terminaison

5.1/Homopolymérisation (dismutation)



(5)

5.2/ Recombinaison

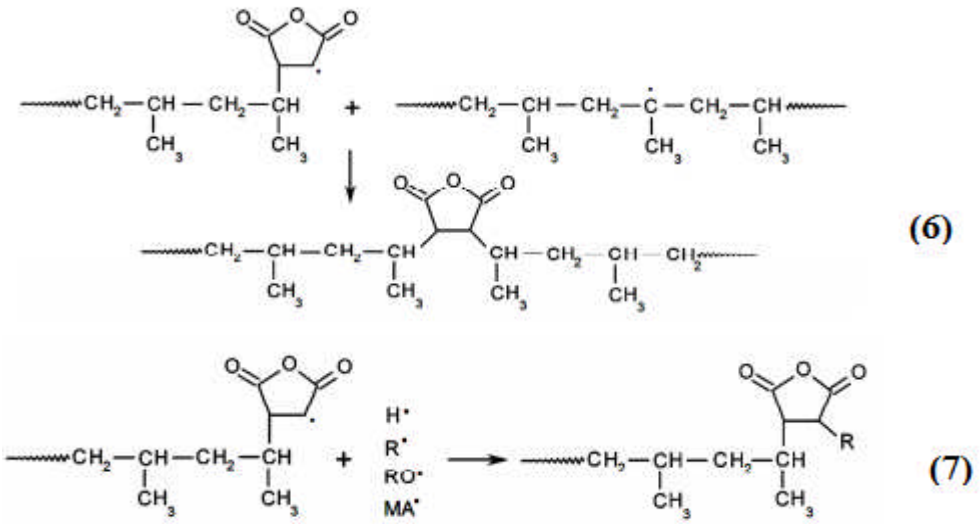


Figure I.17 : Mécanisme de greffage du Polypropylène par l'anhydride maléique

En parallèle à ces réactions principales, il existe des réactions secondaires compétitives au greffage. Elles sont liées essentiellement à la nature de l'amorceur et de la polyoléfine **[27]**.

I.3.2.4.2 Modification par réticulation

Actuellement, la réticulation du polypropylène isotactique (iPP) est un défit porteur car elle modifie de manière conséquente les caractéristiques techniques initiales du polymère et permet d'ajouter à ses propriétés intrinsèques de nouvelles propriétés intéressantes. Elle confère des propriétés d'insolubilité, d'infusibilité, de ductibilité et une très nette amélioration de sa stabilité dimensionnelle en température. Ces propriétés sont exploitées dans des applications spécifiques. Le PP peut être réticulé par plusieurs techniques : réticulation par rayonnement, réticulation par les silanes et réticulation par les acrylates **[26]**.

D.Graebling **[28]** a modifié le polypropylène par extrusion réactive, en présence de peroxyde, le monomère acrylate polyfonctionnel et le Co-réactant : composé sulfure comme le disulfure thiuram. Par décomposition thermique, le disulfure thiuram donne deux radicaux dithiocarbamate (Figure I.18- Figure I.19).

Ces radicaux peuvent réagir avec le macroradical PP, et cette réaction est réversible. Ceci introduit une augmentation de concentration instantanée des radicaux libre, qui favorisent le branchement, ce qui limite les scissions β et donne des longues chaînes branchées.

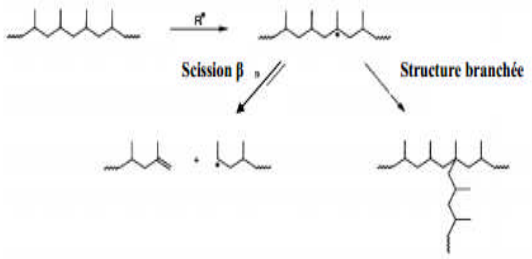


Figure I.18: Compétition entre la scission β et la réticulation du polypropylène **[28]**

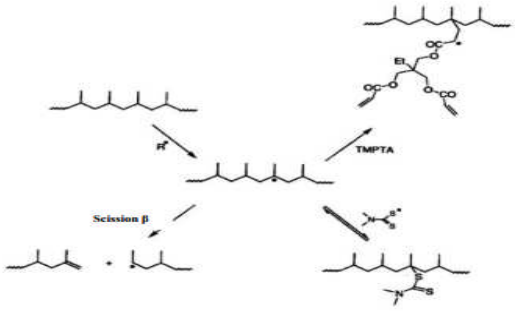


Figure I.19: Mécanisme réactionnel de la scission β et de la réticulation **[28]**

A. Réticulation par rayonnement (radio-réticulation)

La réticulation par rayonnement transforme un réseau linéaire de chaines du polymère en un réseau tridimensionnel par pontage direct des atomes de carbone entre eux, et provoque une augmentation du taux de ramification et donc du poids moléculaire moyen du polymère.

La réticulation modifie de manière conséquente les caractéristiques techniques initiales du polymère. L'exposition du polymère à des rayonnements ionisants de type bombardement électronique ou rayon gamma (γ) crée des radicaux libres (réaction d'ionisation) qui peuvent générer des réactions de réticulation ou de greffage. En effet, les radicaux peuvent réagir entre eux avec des monomères présentant une insaturation de type fonction vinylique. Si le monomère ne présente qu'une insaturation, cela aboutit au greffage, ou à une réticulation s'il est multifonctionnel. Le greffage s'effectue en deux étapes (Figure I.20), qui interviennent simultanément ou consécutivement, selon que le monomère est présent ou non au moment du traitement par les rayonnements ionisants. Etant donné que le polypropylène est un polymère semi-cristallin, dans ce cas, la réticulation se produit essentiellement au niveau de la zone amorphe car la structure figée des zones cristallines limite la probabilité d'association de deux radicaux libres **[29]**.

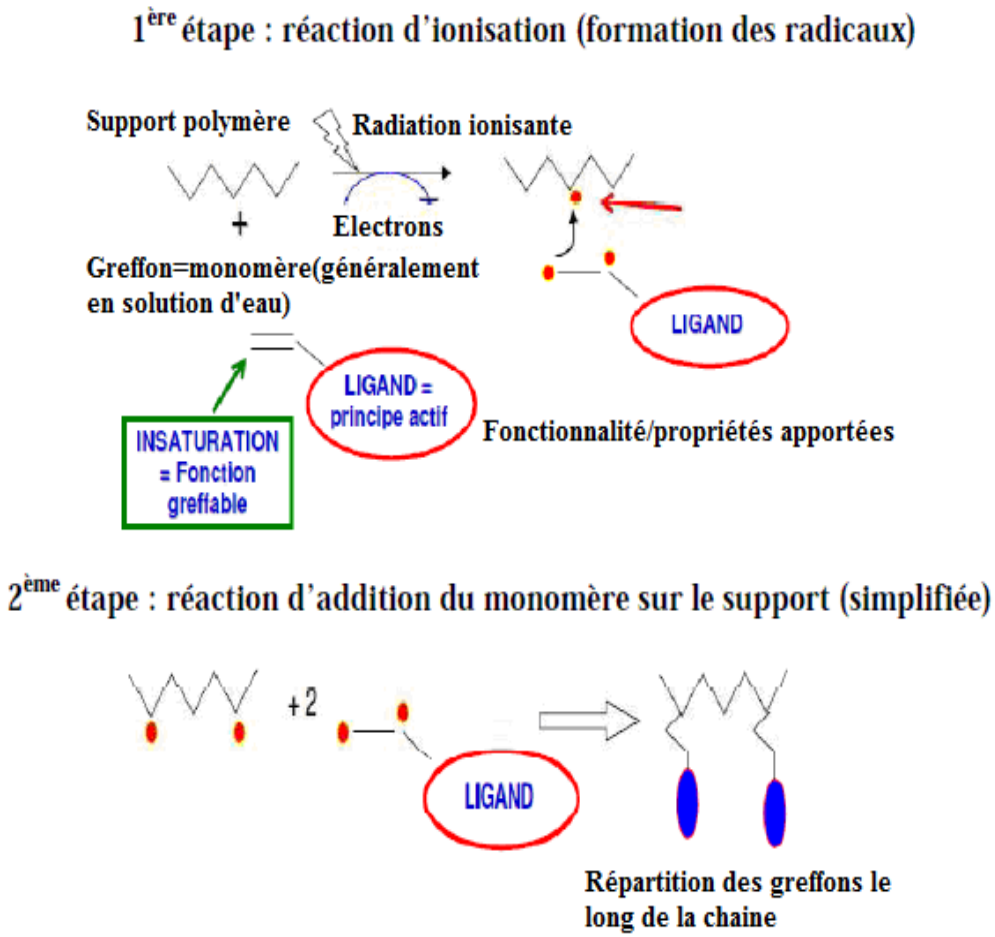


Figure I.20 : Principe du greffage en deux étapes **[29]**.

B. Réticulation par les silanes (SiH_4)

Le principe de la réticulation des polymères par les silanes est qu'un organo-silane insaturé ayant la formule générale de $RR'SiY_2$, d'où R est le radical hydrocarbonoxy, chaque Y représente le radical organique hydrolysable et R' représente le radical R ou le radical Y, qui réagi avec les radicaux libres générés dans les polyoléfines, comme le vinyltrimethoxysilane et une quantité de peroxyde sont mélangés avec les polyoléfines. Sous l'influence des radicaux alkyl formés par le peroxyde le vinyle silane est fixé sur la chaine polymérique, pour le cas du polypropylène isotactique le silane est fixé sur le carbone tertiaire suivie par la transformation et la fabrication du produit fini, et particulièrement la fabrication des pièces avec insertion des métaux (pièces techniques des voitures), ensuite ces pièces sont traitées avec de l'eau chaude ou de la vapeur, on aboutit à une réticulation contrôlée. Cette technique est aussi utilisée pour la fabrication des tuyaux en polyéthylène PE réticulé **[30]**.

C. Réticulation par les Acrylates

F. Romani et al. **[31]** ont développé ces dernières années une nouvelle technique. Ils ont proposé une autre méthode de réticulation chimique du polypropylène en utilisant le peroxyde et le furane ou le Bis-maleimide, agent de base promoteur de la réticulation.

La réticulation est partiellement observée à des concentrations élevées de peroxyde en employant des peroxydes dérivés acyle aromatique. Ces initiateurs crées, à travers la décomposition des radicaux aromatiques, qui arrachent préférentiellement l'atome d'hydrogène du méthyle ou les groupes méthylène dans la chaine du polypropylène, et ne conduit pas à la scission β à travers la recombinaison. En ajoutant un agent capable de donner une addition rapide au macroradical, il est possible de prévenir la dégradation de chaine, spécialement si le nouveau macroradical n'est pas capable d'arracher l'hydrogène du carbone tertiaire présant dans les chaines macromoléculaires du polypropylène (macroradical stabilisé). Le macroradical ainsi formé mène à des liaisons intermoléculaires à travers le couplage avec des radicaux stables également avec un macroradical non-terminé comme le montre la figure I.21

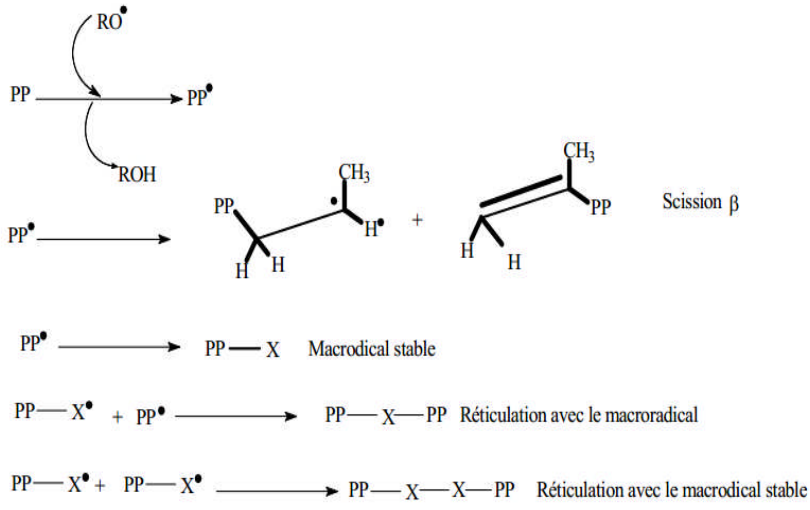


Figure I.21 : Réactions des macroradicaux polypropylène avec l'agent **[31]**

D. Autres méthodes de réticulation

S.Bouhelal et al. [32] ils ont modifié la structure du polypropylène par voie chimique pour obtenir un polypropylène isotactique réticulé par extrusion réactive en utilisant le peroxyde de dicumyle, du soufre actif avec trois types d'accélérateurs, le Disulfide de Tétraméthyle

Thiurame (TMTD), le Monosulfide de Tétraméthyle Thiurame (TMTM) et le Disulfide de MercaptoBenzoThiazole (MBTS) qui augmentent sa vitesse d'activation, afin de montrer la réversibilité de la réaction de réticulation et confirmer la génération des chaines éthyléniques, qui est la conséquence du processus de réticulation de l'iPP.

$$iPP + X \text{ agent} \longrightarrow iPP + XiPP + PE.$$

Tous les résultats confirment que le processus de réticulation développé pour la réticulation de l'iPP mène à la formation de nouvelles chaines éthyléniques au dépend de l'iPP avec une proportion de 20-30 %.

En utilisant deux différentes concentrations des trois types d'accélérateurs les résultats obtenus sont similaires, mais ils différent dans leur efficacité.

Le PE résultant est semi-cristallin et son degré de cristallinité est de 27-30 %, cette structure cristalline n'est pas tellement affectée par le type ou la concentration des agents de réticulation, tandis que la présence de la fraction éthylénique amorphe formée au cours du processus contribue à l'amélioration de la résistance au choc élevée.

S.Bouhelal et al. [33] ont également fait appel à la même technique de réticulation du polypropylène isotactique en utilisant différentes formulations, les auteurs ont étudiés l'influence du processus de réticulation sur les propriétés dynamiques mécaniques en utilisant le plastographe et sur les propriétés structurales à partir des analyses DSC et de WAXS du matériau obtenu.

L'étude rhéologique menée montre que la réticulation à eu lieu avec génération d'une quantité de PE (25-29%).

Ils sont arrivés à ce que la nouvelle méthode développée pour la réticulation réversible de l'iPP donne une solution promettant d'obtenir une amélioration de la résistance à l'impact du matériau, comparable à celle montrée par les élastomères conventionnels.

L'iPP modifié devient ductile, La cristallinité et les propriétés micromécaniques de l'iPP réticulé sont légèrement inférieures que celles du matériau non modifié. En résumé, l'iPP réversiblement réticulé est un matériau innovateur du point de vu mécanique. En outre,

la réactivité de l'iPP réticulé surmonte le problème de recyclage, c'est un autre aspect qui va probablement améliorer un large domaine d'utilisation de ce matériau.

Aussi S.Bouhelal et al. En étudiant la réticulation réversible des mélanges de polypropylène isotactique et du polyéthylène basse densité (iPP/PEBD) en présence de peroxyde de dicumyle (DCP), de soufre et de différents accélérateurs tels que le Disulfide Tetramethylthiuram (TMTD), le Monosulfide Tetramethylthiuram (TMTM) et le Disulfide Mercaptobenzothiazole (MBTS) avec plusieurs compositions, en utilisant l'extrusion réactive, ont aboutis aux conclusions suivantes :

1- Sachant que le PE est un polymère facile à réticuler et d'ailleurs le plus utilisé, contrairement au iPP qui est considéré comme un polymère non réticulable, car sous l'effet d'irradiation ou un traitement avec le peroxyde il subit une dégradation par scission β, ceci est du à la faible stabilité de l'atome d'hydrogène des macroradicaux.

2-Le point de fusion Tm, la cristallinité α, l'épaisseur du cristal et les valeurs de micro dureté demeurent pratiquement les mêmes pour tous les échantillons de PEBD avant et après réticulation, la résistance au choc des échantillons réticulés est améliorée, et deviennent ductile.

3- Les échantillons réticulés montrent des valeurs α et H légèrement inférieur à celle du non modifié. Plus intéressant les processus provoquent l'apparition d'une petite quantité de PE et l'augmentation de la résistance au choc.

4- Pour les mélanges iPP/PEBD (50/50) et (70/30) les valeurs de cristallinité (à partir de WAXS et DSC) sont identiques à celles des matériaux non modifiés, la dureté est légèrement improvisée dans les mélanges réticulés.

5- Ils ont remarqué aussi que dans les mélanges réticulés le pic de fusion du iPP maintient plus ou moins sa forme par rapport aux non réticulés, par contre celui du PEBD augmente, probablement ces effets sont liés au processus de réticulation du composant de l'iPP, qui se produit en cas de réticulation des échantillons de l'iPP purs, qui donne la formation d'une quantité de PE qui s'ajoute au PEHD initialement présent. Ceci est expliqué par l'attaque des oxyradicaux du peroxyde, du carbone tertiaire de l'iPP, qui mène à la formation d'une double liaison et réagit en force avec l'atome d'H des groupes méthyle.

Le processus donne à la fin la formation des chaines éthyléniques branchées. Ainsi que dans les mélanges réticulés (iPP / PEBD), ils ont remarqués l'augmentation du pic PE, probablement du aux nouvelles chaînes de PE générées. Ces chaînes sont responsables de l'amélioration de la résistance au choc de tous les échantillons. Cet effet est bien montré dans les mélanges (iPP / PEBD) 30/70, il est accompagné par un comportement ductile.

En fin ils ont conclus que la méthode initialement développée pour la réticulation réversible de l'iPP, est applicable pour les différentes compositions des mélanges iPP/PEBD, utilisant l'extrusion réactive. Différents équipements sont destinés aux modifications chimiques, utilisés comme des Réacteurs chimiques basés sur la possibilité du contrôle du procédé tels que les mélangeurs internes, les malaxeurs, les extrudeuses mono-vis, et les extrudeuses double-vis.

I.4 Les élastomères thermoplastiques

I.4.1 Introduction

Les élastomères thermoplastiques (TPE) ont été découverts dans les années soixante. Ils ont montré un développement rapide et dès lors, ils ont été sujets de nombreuses investigations . Les élastomères thermoplastiques possèdent plusieurs propriétés physiques communes aux caoutchoucs telles que la souplesse, la flexibilité et la résilience, mais contrairement aux caoutchoucs conventionnels, ils sont traités comme des thermoplastiques. Les caoutchoucs doivent être réticulés pour donner des produits utiles. Dans la terminologie de l'industrie des plastiques, la vulcanisation est un processus propre aux matériaux thermodurcissables. Elle est lente, irréversible et a lieu pendant le chauffage. Avec les élastomères thermoplastiques, la transition d'un polymère fondu transformable à un produit solide caoutchoutique est rapide, réversible et a lieu pendant le refroidissement.

Les élastomères thermoplastiques (TPE) développés actuellement, possèdent un certain nombre d'avantages par rapport aux élastomères classiques. Ils les remplacent dans certaines applications mais quelques propriétés des élastomères thermoplastiques comme la résistance Aux solvants et à la déformation aux températures élevées ne sont pas aussi bonnes que celles des caoutchoucs conventionnels vulcanisés **[34]**.

La recherche en matière de polymères est de moins en moins axée sur la synthèse de nouveaux matériaux. C'est une des raisons pour lesquelles les industriels s'orientent plus facilement vers la technologie de mélange en phase fondue de matériaux aux propriétés connues. Le procédé est facile à mettre en place, rapide et réactif face aux attentes des marchés. Cette préoccupation, repose non seulement sur des critères de coût et de rapidité de développement, mais aussi sur le fait qu'il est possible de produire toute une gamme de matériaux possédant des propriétés éventuellement différentes de celles des polymères qui les constituant. La réalisation de mélange de polymères peut ainsi permettre d'améliorer une propriété du produit de base, ou voire même, dans certains cas lui ajouter des propriétés nouvelles telles que : renforcement aux chocs, tenue chimique, stabilité dimensionnelle, souplesse etc.… Cependant obtenir les propriétés exigées requiert une bonne connaissance des phénomènes de mélangeage et de morphologies engendrés dans les outils de transformations.

Ces dernières dépendent de plusieurs facteurs tels que les paramètres de transformation (temps de mélange, température, cisaillement) ou de la nature des polymères (tension interfaciale, viscosité, élasticité). En plus de l'intérêt purement scientifique, il y a d'autres raisons,notamment:

i) Des raisons technologiques: recherche de nouveaux matériaux et de nouvelles propriétés.
ii) Des besoins industriels: polymères modifiés pour des applications spécifiques nouvelles.
iii) Des Raisons économiques: recherche de matériaux moins coûteux, obtention de nouveaux matériaux à partir de polymères déjà préparés et disponibles.
iv) Des considérations environnementales: diminuer la pollution par le recyclage et la réutilisation des matériaux plastiques en général….

I.4.2 Structure

La plupart des élastomères thermoplastiques sont des composés multiphasiques dans lesquels les phases sont intimement dispersées. Dans plusieurs cas, les phases sont liées chimiquement par des blocs ou par une copolymérisation greffée. Dans d'autres, une fine dispersion est apparemment suffisante. Dans ces systèmes multiphasiques, au moins une phase se compose d'un matériau rigide à la température ambiante mais il devient fluide pendant le chauffage. Une autre phase se compose d'un matériau plus mou et caoutchouteux à la température ambiante. Une structure simple est un copolymère en bloc de type A-B-A, où A est une phase rigide et B est un élastomère. La plupart des couples de

polymères sont thermodynamiquement incompatibles et les mélanges se séparent en deux phases. Ceci est vrai même lorsque les espèces polymères font partie de la même molécule, comme dans ces copolymères en bloc. Les copolymères de poly (styrène-b-élastomère-b-styrène) dans lesquels l'élastomère est le constituant principal, devraient avoir une structure semblable à celle représentée sur la Figure I.22 , les bouts de segments du polystyrène forment des régions sphériques séparées, c'est-à-dire des domaines dispersés dans une phase d'élastomère continue.

Les élastomères thermoplastiques ne sont pas tous des copolymères en bloc. Ceux qui ne le sont pas, sont habituellement des combinaisons d'un thermoplastique rigide avec un polymère souple et caoutchouteux (Tableau I.2) **[35]**.

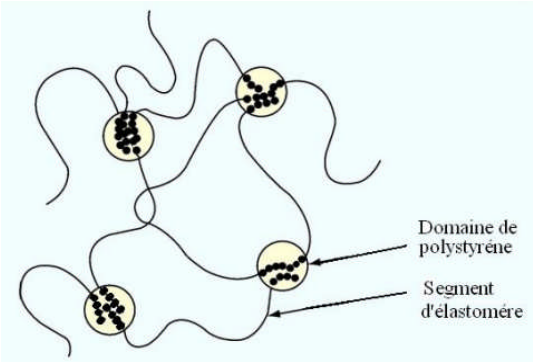


Figure I.22 : Arrangement de phases dans un copolymère en bloc styrénique

Tableau I.2 : Elastomères thermoplastiques à base de combinaisons de polymères rigide/élastomère.

Polymère rigide	Polymère souple ou élastomère	Structure [a]
Polypropylène	EPR ou EPDM	B
Polypropylène	EPDM	DV
Polypropylène	Poly (propylène /1-hexène)	B
Polypropylène	Poly (éthylène/acétate de vinyle)	B
Polypropylène	Caoutchouc Butyle	DV
Polypropylène	Caoutchouc naturel	DV
Nylon	Caoutchouc nitrile	DV
Polypropylène	Caoutchouc nitrile	DV
PVC	Caoutchouc nitrile + DOP [b]	B, DV
Polyoléfine halogénée	Interpolymère d'éthylène	B
Polyester	EPDM	B, DV
Polystyrène	S-B-S + Huile	B
Polypropylène	S-EB-S + Huile	B

[a] **B** : Mélange simple.

[a] **DV** : vulcanisât dynamique.

[b] **DOP** : Dioctyl phtalate, d'autres plastifiants peuvent aussi être utilisés.

Les TPE ont une structure intermédiaire qui se rattache à l'un des deux modèles suivants :

- Existence dans la même macromolécule de segments souples et de segments rigides (Figure I.23 a). Ces derniers s'arrangent en domaines rigides qui constituent les nœuds réversibles d'un réseau physique, par exemple les Styrène-Butadiène-Styrène ou SBS. Les segments rigides et souples peuvent être disposés linéairement ou en étoile ou branchés (Figure I.23 b). Les liaisons physiques des domaines rigides se relâchent puis disparaissent quand la température augmente, permettant la mise en forme suivant les techniques utilisées pour les thermoplastiques. L'élasticité est donnée par les segments souples qui alternent aves les segments rigides. Les propriétés pour deux monomères donnés dépendront des longueurs des segments, de la configuration des macromolécules (linéaires, étoiles, branchées), du rapport des segments rigides et souples et de la masse moléculaire.
- Existence d'une phase élastomère souple, réticulée ou non, dispersée dans une phase continue thermoplastique rigide (Figure I.23 c). Cette phase continue permet la mise en forme suivant les techniques utilisées pour les thermoplastiques. La phase élastomère réticulée ou non, donne l'élasticité **[36]**.

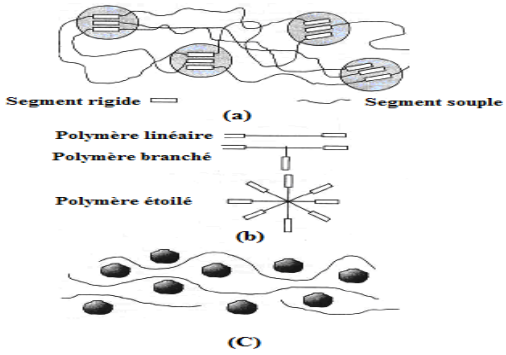


Figure I.23 : Structures des élastomères thermoplastiques **[36]**.

I.4.3 Propriétés des élastomères thermoplastiques

Les TPE offrent une combinaison de propriétés particulières :

- Elasticité, limitée à un domaine de températures modérées inférieures aux températures de ramollissement des domaines rigides;
- Facilité de mise en œuvre des thermoplastiques, sans vulcanisation;
- Facilité de recyclage des déchets de thermoplastiques **[37]**.

I.4.4 Relation entre les propriétés et la structure

Avec une telle variété de matériaux, il doit être prévu que les propriétés des élastomères thermoplastiques couvrent une large gamme exceptionnelle. Certains sont très souples et caoutchouteux et d'autres sont rigides et ductiles. En fait, ils approchent l'interface mal définie entre les élastomères et les thermoplastiques flexibles, puisque la plupart des élastomères thermoplastiques sont des systèmes à phases séparées, ils montrent beaucoup de caractéristiques des polymères individuels qui constituent ces phases. Par exemple, chaque phase a sa propre température de transition vitreuse (Tg) (ou son point de fusion T_f si elle est cristalline). Ceux-ci à leur tour, déterminent les températures auxquelles un élastomère thermoplastique particulier passe par des transitions dans ses propriétés physiques. Ainsi, quand le module d'un élastomère thermoplastique est mesuré sur un intervalle de températures, il y a trois régions distinctes (voir Fig. I.24).

A des températures très basses, les deux phases sont rigides et par conséquent, le matériau est raide et fragile. A température légèrement élevée, la phase d'élastomère devient souple et l'élastomère thermoplastique ressemble à un vulcanisât conventionnel. Bien que la température augmente encore, le module reste relativement constant (une région souvent décrite comme « plateau caoutchouteux » **[38]**.

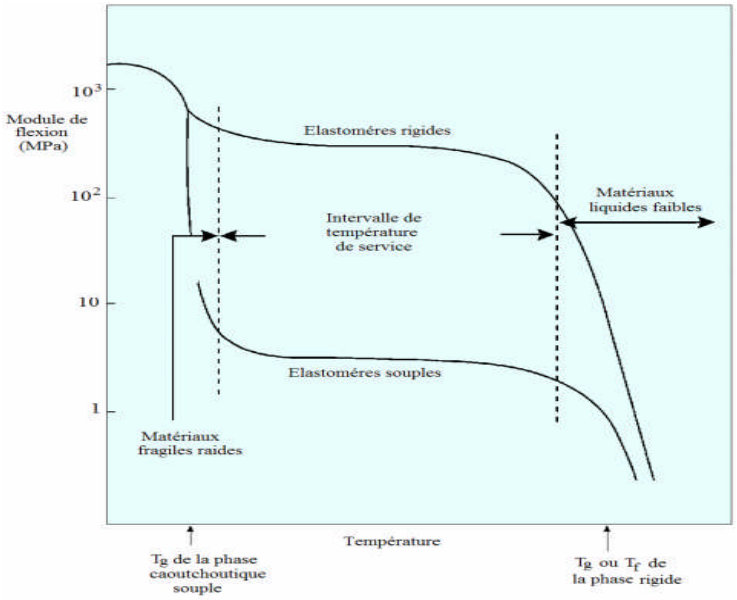


Figure I.24 : Rigidité d'un élastomère thermoplastique typique à différentes températures**[38]**.

I.4.5 Classement des élastomères thermoplastiques

Le classement des familles TPE est basé sur des critères qui tiennent compte de la structure chimique et morphologique. Selon ce principe, les TPE sont divisés en deux grandes familles :

• la famille des copolymères blocs ;

• la famille des alliages élastomères/thermoplastiques.

Chaque famille est composée de sous-familles relatives aux matériaux.

Le tableau I.3 ci-dessous établit un classement représentatif selon les principales familles **[39]**.

Tableau I.3 : Tableau représentatif des familles de TPE.

Élastomères thermoplastiques (TPE) Copolymères à blocs	Mélanges (Un polymère thermoplastique + un élastomère)
• TPE-S ou TPS (copolymères à blocs styréniques) • TPE-U ou TPU (copolymères à blocs éther-uréthane) (copolymères à blocs ester-uréthane) • TPE-A ou TPA ou PEBA (copolymères à blocs éthers-amides) • TPE-E ou TPC ou COPE (copolymères à blocs éther-ester)	• TPE-O ou TPO (mélange polyoléfine et caoutchouc non réticulé) (exemple : PP/EPDM non vulcanisé) • TPE-V ou TPV (mélange polyoléfine et caoutchouc réticulé) (exemple : PP/EPDM vulcanisé) la réticulation est obtenue par un rayonnement UHF

I.4.6 Applications des élastomères thermoplastiques

Les élastomères thermoplastiques sont élastiques, résistants à l'impact, flexibles à basse température, ont des propriétés proches de celles du caoutchouc. En europe Leur production croît de 6,4 % par an, beaucoup plus rapidement que les autres types de caoutchouc. Les élastomères thermoplastiques trouvent des applications dans de nombreux domaines industriels et techniques (Figure I.25). Ces matériaux trouvent une grande application dans le secteur de l'automobile (tapis, boitiers d'airbag, revêtements de tableau de bord). La fabrication de produits industriels, la construction, l'industrie des colles et adhésifs constituent d'autres domaines d'applications majeurs. Ces matériaux trouvent aussi une grande application dans l'industrie de la chaussure (semelles, tiges de bottes, etc.), en compound dans les articles moulés et les produits médicaux, en association avec les bitumes pour produire des revêtements routiers, et de l'électroménager **[40]**.

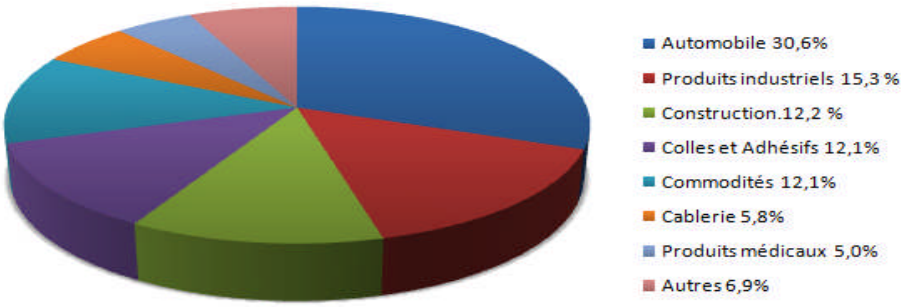


Figure I.25: Statistiques sur les domaines d'application des thermoplastiques élastomères en France (année 2000) **[40]**.

I.5 Les élastomères Thermoplastiques A Base Du Caoutchouc Naturel (TPNR)

I.5.1 Introduction

Les élastomères thermoplastiques TPE, plus particulièrement les TPNR, sont des matériaux obtenus soit par le mélangeage physique du caoutchouc naturel avec un thermoplastique ou par le greffage ou la copolymérisation d'un thermoplastique sur la chaine du caoutchouc naturel.

Les élastomères thermoplastiques TPE, sont des matériaux qui se ramollissent d'une façon réversible et qui s'écoulent à température élevée.

Ils se distinguent par le fait qu'ils sont résilients et flexibles à température ambiante comme un caoutchouc vulcanisé.

Plusieurs types de matériaux distincts répondent à cette description ; cependant dans chaque type c'est le grade souple seulement qui se conforme à la définition d'un élastomère comme un matériau capable d'être allongé réversiblement plusieurs fois de sa longueur initiale.

En fait plusieurs grades du caoutchouc thermoplastiques ont un allongement à la rupture inférieure à 100% tous cependant, ont d'importants avantages commerciaux, par rapport aux caoutchoucs conventionnels :

1-Leur transformation se fait sur des machines de thermoplastique.

2-Ne nécessitent pas de vulcanisation et par suite ne nécessitent pas l'addition de nombreux additifs, ainsi il y'a un gain de temps, d'énergie et des frais supplémentaires des équipements

lourds et en autre les déchets peuvent être recyclés. Les taux de production par injection et extrusion sont élevés **[41]**.

I.5.2 Les différents types de TPNR

Les blends des thermoplastiques et du caoutchouc naturel ou TPNR sont une famille de matériaux préparés par le malaxage de caoutchouc naturel avec des polyoléfines, et particulièrement le polypropylène, dans des proportions vairées. Lorsqu'on variant la composition on obtient une large gamme de propriétés. Avec un taux élevé de caoutchouc le blend est un caoutchouc thermoplastique cependant un polypropylène modifié semi-rigide est obtenu avec un faible taux de caoutchouc. Suivant la composition du mélange, on peut distinguer deux grades du TPNR souple et rigide **[42]**.

I.5.2.1 Les grades souples du TPNR

Se sont des mélanges à base du NR et PP : où le NR constitue la phase majoritaire (phase dispersante) avec un pourcentage de plus de 60% du NR. Ayant les caractéristiques suivantes :

- ✓ Un point de ramollissement élevé que celui de l'élastomère thermoplastique SBS.
- ✓ Une température de service de 30 – 70 °C.
- ✓ Une meilleure résistance au gonflement avec les plastifiants que pour un caoutchouc vulcanisé.
- ✓ Bonne résistance à l'zone et l'oxygène même pour les mélanges avec un pourcentage élevé de NR.
- ✓ Bonne résistance aux solutions acides, bases et sels.
- ✓ La résistance à la traction qui généralement augmente avec la teneur en PP.

Un progrès notable est enregistré dans la préparation de ce grade. On a amélioré la technique de vulcanisation dynamique partielle de la phase caoutchouc avant le malaxage, ceci a conduit à l'amélioration de la résistance aux vieillissements et à l'amélioration de certaines propriétés physiques. De même, le développement des systèmes anti-dégradation a amélioré sensiblement la résistance à la dégradation thermique et la processabilité des blends, surtout à propos de l'extrusion. Les grades souples des TPNR (qui se classent parmi les caoutchoucs thermoplastiques) ont une dureté shore A à 95. La dureté et les autres propriétés sont favorables en comparaison avec ceux des blends thermoplastiques à base de caoutchoucs synthétiques. Malgré que la résistance aux huiles soit meilleure que celle obtenue par les

caoutchoucs vulcanisés à usage généraux, les blends des TPNR ne sont pas des matériaux résistants aux huiles **[42]**.

I.5.2.2 Les grades durs du TPNR

Ces grades ont un module de flexion allant de 300 à 1000 MPa. A basse température, leur résistance au choc est remarquable. Les caoutchoucs éthylène propylène peuvent être utilisés pour améliorer encore cette propriété. Les propriétés rhéologiques des grades durs méritent une certaine discussion, il est connu que l'utilisation des additifs qui améliorent la résistance aux chocs entraine une réduction de l'indice de fluidité du blend. Quoique l'indice de fluidité soit généralement pris comme un indicateur de processabilité, il est complètement indépendant de la viscosité de TPNR contenant des additifs qui augmentent la résistance aux chocs **[42]**.

I.5.3 Préparation des TPNR

D. J. Elliot [43] (un chercheur qui a effectué des recherches à l'échelle de laboratoire) a rapporté que les mélanges TPNR sont obtenus par le malaxage du NR et la résine polyoléfinique tel que le polypropylène PP dans un équipement de malaxage standard en utilisant un Bambury de capacité de 1 litre. La température doit être élevée, mais le contrôle de celle-ci est important parce que le NR peut se dégrader à une température proche de 200°C pour quelques minutes durant le cycle du malaxage avec le PP. Si l'addition d'une charge et d'un antioxydant sont recommandés, il est conseillé de les ajouter au début de l'opération du malaxage. Le cycle est comme suit :

0 min : NR + PP + charge.

2-3 min : L'addition des agents de réticulation.

5 min : L'addition des antioxydants.

6 min : Décharge.

La réticulation partielle du NR n'est pas recommandée si le matériau contient moins de 70 % de NR où le peroxyde peut causer la dégradation thermique du PP. Après le malaxage on transforme le matériau sous forme de feuilles dans un mélangeur à deux cylindres, et enfin un refroidissement à une température plus basse que la température de fusion du PP est recommandé.

I.5.4 Vulcanisation dynamique des TPNR

La vulcanisation dynamique des TPNR (TPV) est le processus de la réticulation de la phase caoutchouc durant la préparation du TPNR à l'état fondu. La vulcanisation dynamique améliore la morphologie des phases d'une morphologie à phases co-continues (mélange non vulcanisé) à une morphologie où la phase caoutchouc vulcanisée est dispersée dans la phase thermoplastique (phase continue) **[44]**. Il a été reporté que la viscosité du TPNR vulcanisé change selon le type d'agent vulcanisant utilisé et augmente avec l'augmentation de la concentration de l'agent **[45]**. Les systèmes de vulcanisation les plus utilisés sont le système soufre **[46]**, le système peroxyde **[47]** et les résines phénoliques. Dernièrement le mélange des deux systèmes soufre et peroxyde est utilisé pour vulcaniser la phase caoutchouc et ceci est très intéressant parce qu'il y'a formation des pontages par le soufre et aussi par le peroxyde et ceci va améliorer d'une façon significative les propriétés des TPV telle que la déformation rémanente après compression et le recouvrement élastique ainsi que les propriétés mécaniques **[48]**. Les travaux réalisés sur les TPNR montrent que pour les mélanges qui contiennent plus de 60% du caoutchouc, la vulcanisation partielle du caoutchouc avec le peroxyde de dicumyle (DCP), améliore certaines propriétés physiques telles que la dureté et la déformation rémanente après compression. Avec un mélange NR/PP (75/25) la déformation rémanente est améliorée par l'addition de 0,2% de DCP **[43]**.

I.5.5 Moulage et extrusion des TPNR

Les mélanges des TPNR peuvent être moulés ou extrudés en utilisant les mêmes machines que pour les thermoplastiques. Pour l'évolution des propriétés physiques, les échantillons sont préparés par injection ; le moulage par compression est moins satisfaisant. Plusieurs types de machines ont été utilisés, tous capable de donner une température de cylindre de 220°C ou plus. A titre d'exemple une machine (ARBURG 220 séries 35 tonnes) fonctionne avec les températures de cylindres suivant :

Première zone	190-200°C
Zone de centre	180-200°C
Zone de pompage	170-190°C
Nozzle (tête d'injection)	190-220°C
Moule	30-60°C

Le cycle d'injection ne dépasse pas 20 secondes pour les échantillons d'épaisseur de 2 mm. Le recyclage de déchet est possible jusqu'à 10 fois, ceci n'a aucune influence sur le module et la résistance à la rupture **[35]**.

I.5.6 Propriétés des TPNR

Les nouveaux matériaux TPNR sont devenus commerciaux ; ceci est dû à leurs propriétés qui sont :

- ✓ Une bonne flexibilité aux basses températures et point de ramollissement élevé.
- ✓ Une densité inferieure à celle du PVC et celle du PU.
- ✓ Une résistance aux solutions aqueuses d'acides, de bases et de sels.
- ✓ Une meilleure résistance au choc.
- ✓ Des frais de fabrication inférieurs aux caoutchoucs vulcanisés et au PE réticulé **[49]**.

I.5.7 Applications des TPNR

Les TPNR ont trouvé des applications très variées :

1- Utilisation en quantités importantes pour les enjolivers de raies.
2- Pour les baguettes protectrices latérales.
3- Pour les tapis de sols, ect … **[50].**

Références

[1] **H.GACEM.,** « Comportement viscohyperélastique des élastomères », thèse de doctorat de l'université pierre & marie curie - paris vi, **2007**, pp.22-27.

[2] **J.E.MARK.,** « Science and technology of rubber », 2ème edition, newyork, dhbc, **1994**, pp.339-385.

[3] **N.SAINTIER.,** « Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type nr charge : mécanismes d'endommagement et critère local d'amorçage de fissure », thèse de doctorat, paris, **2001**, pp.124-135.

[4] **M.KOSCHER.,** « Etude de l'extrusion monovis de mélanges d'élastomères approche expérimentale et simulation numérique », thèse de doctorat, l'école nationale supérieure des mines de paris, **2003**, 6 p.

[5] **A.BENNANI.,** « Comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforce de silice », thèse de doctorat, paris, **2006**, pp.75-88.

[6] **W. DEHAS.,** « Modification physique du mélange NR/HDPE par un agent gonflant**»**, mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de magister, université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **2010**, 7 p.

[7] **F.DIMIER.,** « Relationship between mastication conditions and the rheological behavior of natural rubber **»**, rheol. acta 43, **2004**, pp.196-202

[8] **M-N.BOUCHEREAU.,** « Formulation des élastomères », thèse de doctorat, lyon : insa de lyon, **1997**,269 p.

[9] **F.SEBTI.,** « Etude de la vulcanisation et des propriétés de vulcanisats des systèmes nbr18 et nbr18/sio_2», mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de magister, université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **2010**, pp.4-7.

[10] **L.BOUGUESSA.,** « Etude du vieillissement naturel du mélange (nr/pp) a Sétif », mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en chimie industrielle, université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **2002**, pp.15-16.

[11] **I.R.GELLING, M.PORTER.,** «Natural rubber science and technology»**,** chap 10, Oxford Science publications, new york, **1988**, 361p.

[12] **D. C. MILES ET J. H. BRISTON.,** « Technologie des polymeres ». Paris : Dunod, **1968**.

[13] **V. VIJAYALEKSHMI., «** Studies on natural rubber/ clay nanocomposites: effect of maleic anhydride grafting of rubber **»** [en ligne]. PH.D thesis, cochin university of science and technology, (India) **2009**. Disponible sur: <http://www.dyuthi.cusat.ac.in/purl/2684>.

[14] **T.QUANG NGOC.,** « Synthèse et caractérisation de 1,4-polyisoprènes greffes thermoplastiques », thèse de doctorat, Université du Maine, (France), **2007**. Disponible sur : <http://www.cyber.univ-lemans.fr/thses/2007/2007lema1009.pdf>

[15] **S.BENMESLI.,** « Effet de la modification chimique du caoutchouc naturel sur les propriétés du caoutchouc naturel thermoplastique », thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **2016**, pp.11-12.

[16] **M.PUNYANICH INTHARAPAT.,** « Caoutchouc naturel thermoplastiques a base de caoutchouc naturel (NR) et de copolymère d'éthylène - acétate de vinyle (EVA), compatibilises avec des caoutchoucs naturels greffes poly (methacryloyloxymethylphosphonate de diméthyle) (NR-G-PDMAMP) », thèse de doctorat, paris, **2009**, 9 p.

[17] **M.PIRE.,** « Caoutchouc naturel époxyde et réticulation par les acides dicarboxyliques : chimie, cinétique et propriétés mécaniques », thèse de doctorat, université pierre et marie curie, paris, **2011**, pp.35-36.

[18] **C.NAKASON, S.SAIWARI, S.TATUN AND A.KAESAMAN.,** « Rheological, thermal and morphological properties of maleated natural rubber and its reactive blending with poly(methyl methacrylate) ». Polym. testing, **2006**, vol. 25, p. 656-667

[19] **C.NAKASON, A.KAESAMAN AND P.SUPASANTHITIKUL.,** « The grafting of maleic anhydride onto natural rubber ». Polym. Testing, **2004**, vol. 23, p. 35-41.

[20] **N.M. CLARAMMA, N.M. MATHEW, E.V. THOMAS, RADIAT.** phys. chem. **1989**, p.33, 87

[21] **P.WONGTHONG, C.NAKASON, Q.PAN, G.L.REMPEL AND S.KIATKAMJORNWONG.,** « Modification of deproteinized natural rubber via grafting polymerization with maleic anhydride ». EUR. Polym. j, **2013**, vol. 49, p. 4035-4046.

[22] **M. CARREGA.,** « Aide-memoire matieres plastiques », 2eme édition, matériaux polymères, dunod, paris,**2007**, 15p.

[23] **C.BOULECHFAR.,** « Chimie analytique, physique et environnement ». mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de magister, Université de Constantine, Algérie, **2007**, 49 p.

[24] **M.BOUTERFA.,** « Etude de la determination du parametre d'interaction entre deux polymeres par voie mecanique (effet du compatibilisant sur ce parametre) », mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de magister, université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **2011**, pp.24-25.

[25] **W.MOUHOUB., «** Amelioration des proprietes thermiques, mecaniques et physiques d'un composite a base de polypropylene charge par du dioxyde de titane : role du traitement thermique et de l'epaisseur», mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de magister, université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **2014**, pp.11-13.

[26] **R.NEMRI.,** « Effet de traitement thermomécanique de l'iPP et de l'iPP ramifié chimiquement », mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de master, Université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **2012**, 15 p.

[27] **Z.GUEZZOUT.,** « Développement de nouvelles formulations polyoléfines/silicates stratifies : spécificité des interactions a l'interface et leurs influences sur les propriétés des matériaux », mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **2011**, pp.117-118.

[28] **D. GRAEBLING.,** « Synthesis of branched polypropylene by a reactive extrusion process. Macromolecules »; **2002**, Vol.35, pp 4602-4610.

[29] **S.J. ZHEN**. « The effect of chain flexibility and chain mobility on radiation crosslinking of polymers. Radiation physics and chemistry, **2001**, Vol.60, p.445-451.

[30] **H.ROUAG.,** « Fabrication de fibre technique nanocomposites a base de polymère thermoplastique (PET) », mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **2014**, pp.22-23.

[31] **F. ROMANI, R. CORRIERI, V. BRAGA AND F. CIARDELLI.,** « Monitoring the chemical crosslinking of polypropylene polymers through rheology ». Polymer, **2002**, Vol. 43, pp. 1115-1131.

[32] **S. BOUHELAL, M. E. CAGIAO, D.BENACHOUR ET AL.,** « Structure modification of isotactic polypropylene through chemical crosslinking toughening mechanism, » journal of applied polymer science, **2010**, Vol.103, pp.2968-2976,.

[33] **S. BOUHELAL, M.E. CAGIAO, A.BARLOTTA ET AL.,** « on polyethylene chain generation chemical crosslinking of isotactic polypropylene, » journal of applied polymer science, **2010** , Vol. 116, pp. 394-403.

[34] **G.HOLDEN.,** in « Rubber technology», 3rd edition, ed., m.morton, van nostrand reinhold, New York, **1987**, chapter 16, 465 p.

[35] **S.MERABET.,** « Effet d'un agent gonflant sur les propriétés rhéologiques, physiques et morphologiques du mélange (NR/PP) (70/30). », mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **2010**, pp.22-23.

[36] **M.BIRON.,** « Les élastomères thermoplastiques TPE ». in: m. chatin. traité plastiques et composites. am3. paris : techniques de l'ingénieur, **2004**, pp.1-34.

[37] **M.BIRON.,** « Elastomères thermoplastiques (TPE) ». techniques de l'ingénieur, am 3400, paris, (2000), 34 p. Disponible sur : «https://www-techniques-ingenieur-fr.www.sndl1.arn.dz/base-documentaire/archives-th12/archives-plastiques-et-composites-tiaam/archive-1/elastomeres-thermoplastiques-tpe-am3400/». consulté le 16/12/**2016**.

[38] **KENNEDY J. P., IN HOLDEN G., LEGGE N. R., QUIRK R. P.,** "Thermoplastic elastomers", 2éme ed., hanser & hanser/gardner, munich 1996. in : g. holden. elastomers, thermoplastic [en ligne]. in : encyclopedia of polymer science and technology, vol. 6. 3éme ed. new york : copyright john wiley & sons, 2003, pp. 63-85. disponible sur : <www.gigapedia.org> (consulté le 11.12.**2016**).

[39] Les élastomères thermoplastiques (TPE).1377, paris, pp. disponible sur : «https://www-techniques-ingenieur-fr.www.sndl1.arn.dz/fiche-pratique/materiaux-th11/abc-plastiques-dt50/les-elastomeres-thermoplastiques-tpe-elaboration-et-proprietes-1377/1377.pdf».

[40] **N.GHIOU.,** « Caractérisation mécano-physique et rhéometrique du blend PVC/ élastomère et amélioration de son comportement par des composes époxydes **»,** thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **2012**, 40 p.

[41] **A.HALIMIT, S.AIOUADJA.,** « Caractérisation d'un élastomère thermoplastiques (TPNR) a base d'un mélange, NR/PEHD », mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **1997**, 36 p.

[42] **S.MIHOUBE.,** « caractérisation d'un élastomère thermoplastiques (TPNR) a base d'un mélange, NR/PP », mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en chimie industrielle, Université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **1998**, pp.13-14.

[43] **D. F. ELLIOTT.,** « Development with thermoplastic natural rubber blends. NR technology», **1981**, Vol. 12, p.59-67.

[44] **S. K. DE AND A. K. BHOWMICK.** « Thermoplastic elastomers from rubber plastic blend ». London: Harwood, 1990.

[45] **S. AKHTAR, B. KURIAKOSE, P. P. DE AND S. K. DE.,** « Rheological behavior and extrudâts morphology of thermoplastic elastomers from natural rubber and high density polyethylene». Plastics and rubber processing and application, **1987**, Vol. 7, pp. 11-18.

[46] **N. SOMBATSOMPOP, E. WIMOLMALA AND T. MARKPIN.;** « Effect of Si69 treatment on fly ash particles and thermal ageing on the properties of NR/SBR blend ». Songklanakarin journal of science and technology, **2007**, Vol. 29, pp. 1377-1391.

[47] **R. R. BABU, N. K. SINGHA AND K. J. NASKAR.** « Dynamically vulcanized blends of polypropylene and ethylene octane copolymer: influence of various Co-agents on thermal and rheological characteristics ». j. appl. Polym. SCI, **2010**, Vol. 117, pp. 1578-1590.

[48] **C. NAKASON, K. NUANSOMSRIA, A. KAESAMAN AND S. KIATKAMJORNWONGB.** « Dynamic vulcanization of natural rubber/high-density polyethylene blends: effect of compatibilization, blend ratio and curing system ». Polym. Testing, **2006**, Vol. 25, p. 782–796.

[49] **TALUKDERM. A.,** « Macromolecular thermoplastic elastomers », polymeric materials encyclopedia", crc press **1996**. pp 325-375.

[50] **KWANG U. K. , TAE S., PARK A, BYOUNG C. K.,** « Rigid foam extrusion of polyvinyl chloride -effect of blowing agent and plasticizer », Vol. 07 N°1, journal of polymer engineering, **1986**, 18 p.

CHAPITRE II

TRAVAUX

DE

RECHERCHES

REALISES

SUR LES TPNR

Le domaine de la recherche sur les élastomères thermoplastiques est devenu de plus en plus large durant ces dernières années et beaucoup de travaux très intéressants ont été réalisés et publiés. Les premiers travaux de recherche ont été réalisés sur les TPE à base du mélange du caoutchouc Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM) et les thermoplastiques tels que le polypropylène et le polyéthylène. Ces dernières années la recherche est axée vers les TPE à base du caoutchouc naturel (TPNR).

Les études réalisées et les travaux publiés dans le domaine des TPNR sont basés sur l'étude des propriétés des TPNR avec la variation de la nature de la phase thermoplastique, la variation des proportions des deux phases dans le mélange et la vulcanisation dynamique par différents agents vulcanisant.

Le mélange caoutchouc naturel/polypropylène (NR/PP) est le système le plus étudié, le PP est considéré comme étant le meilleur choix, en raison de sa température de fusion élevée donnant lieu à des applications dans un large domaine de température. Les propriétés physiques des TPNR dépendent de trois paramètres : la composition du mélange, les conditions de préparation et le type d'agent de vulcanisation utilisé.

Le sujet de l'amélioration des performances du mélange NR/PP et la création de la compatibilité entre la phase caoutchouc et la phase thermoplastique, est en cours de développement. L'époxydation du caoutchouc naturel (ENR) et le greffage par l'anhydride maléique (NR-g-MA) sont deux techniques de la modification chimiques réalisées sur le caoutchouc naturel afin d'améliorer la compatibilité. Ainsi l'addition des agents compatibilisant tel que le polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA) est un autre moyen.

D'autre part, il est aussi possible d'élaborer des TPNR modifiées physiquement par l'addition des agents gonflants ou des huiles. Les matériaux polymères expansés entrent de plus en plus dans la fabrication d'éléments de structure. Pratiquement tous les polymères se prêtent à la création de produits cellulaires dont l'avantage principal est d'avoir une densité très basse.

II. Travaux de recherches réalisés sur les TPNR

II.1 Travaux de recherches réalisés sur les TPNR modifiés physiquement

Parmi les travaux réalisés dans le domaine de la modification physique des TPNR on a le travail de S. MERABET et al **[1]**. L'objectif de ce travail a été la préparation et l'étude du comportement d'un élastomère thermoplastique à base du mélange NR/PP (70/30) expansé.

Cette étude porte particulièrement sur l'effet de l'addition d'un agent gonflant qui est l'azobisformamide (ABFA) sur les propriétés rhéologiques et physiques du TPNR. Le travail vise également à établir les conditions optimales pour la préparation du mélange expansé et d'étudier les éventuelles interactions entre l'agent gonflant et les agents de réticulation utilisés pour la vulcanisation dynamique. L'étude des propriétés rhéologiques du mélange NR/PP (70/30) expansé par l'ABFA montre que les différentes compositions des mélanges (NR/PP/ABFA) exhibent un comportement pseudoplastique. Ainsi l'addition d'ABFA à différentes températures et vitesses de cisaillement n'a pas eu d'effets majeurs. L'augmentation de la concentration de l'agent gonflant augmente l'indice de fluidité. Concernant l'effet de l'addition de l'ABFA sur les propriétés physiques, il a été trouvé que la décomposition optimale de l'ABFA a lieu à la température T=200°C. A cette température la diminution de la densité du matériau est de 14%. L'examen des résultats des diamètres des extrudâts montre que l'expansion diminue en fonction de la température dans le cas de toutes les concentrations d'ABFA utilisées. Pour les interactions entre les additifs du mélange et les agents de vulcanisation, il a été trouvé que l'action physique de l'agent gonflant n'a pas altéré l'action chimique des agents de vulcanisation dynamique pour les deux systèmes (soufre + accélérateurs) et l'accélérateur.

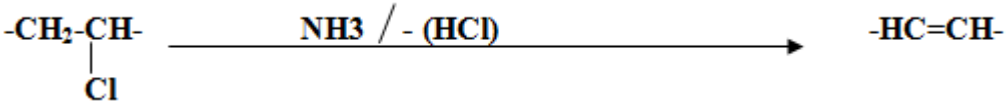
Dans le même axe de recherche, W. DEHAS et al **[2]** ont étudié l'effet de l'addition de l'agent gonflant ABFA sur les propriétés rhéologiques et physiques du mélange à base du caoutchouc naturel et le polyéthylène à haute densité NR/PEHD (70/30). L'utilisation du plastographe Brabender s'est avérée appropriée pour la préparation et le suivi de l'évolution de la réaction de décomposition de l'agent gonflant et son expansion. L'étude rhéologique dans un rhéomètre à capillaire à différentes vitesses de cisaillement et à différentes températures a montré que les matériaux élaborés ont un comportement pseudo plastique. L'analyse des propriétés physiques, nommément la densité et les diamètres des extrudâts, a permis de conclure qu'une concentration variant entre 0.2 et 0.4 Pcr de l'ABFA donne lieu à une expansion optimale qui correspond à une réduction de 15% de la densité. Il a été aussi constaté que la densité de réticulation du TPNR dynamiquement vulcanisé par 1 Pcr de soufre et accélérateurs (ZnO, acide stéarique et TMTD (Tetraméthyle thiuram disulfide) était supérieure à celle des formulations réticulées par 1Pcr de TMTD.

Dans une autre étude, et pour le domaine de l'utilisation des agents gonflants pour l'obtention de structures cellulaires, on peut citer les travaux réalisés par KIM, PARK et KIM **[3],** et les travaux réalisés par A.DOUIBI **[4-5].** KIM, PARK et KIM, ont étudié l'effet de l'agent gonflant

et du plastifiant sur le PVC rigide. Ils ont constaté que ces deux composants (ABFA et BCS) possèdent des caractéristiques de décomposition thermique très distinctes. Les mélanges obtenus ont été extrudés sous des conditions variées : Le diamètre et le rapport L/D de la filière circulaire utilisée sont respectivement 7,5 mm et 3,90.

Agent gonflant : Comme l'azote ; produit principal de la décomposition de l'ABFA est inerte et pratiquement insoluble dans la matrice PVC, les gaz produits par l'ABFA se manifestent dans la filière, alors que les gaz provenant du BCS vont se dissoudre dans le polymère fondu sous l'influence de la forte pression. Ainsi, on peut conclure que l'ABFA peut exercer une pression d'expansion plus élevée que celle exercée par le BCS. Comme résultat, l'ABFA dégage une grande quantité de gaz, ainsi que des profilés uniformes à comparer à ceux du BCS. L'ABFA montre une efficacité supérieure à celle du BCS à la même concentration. En effet, dans le cas du BCS, la densité des profilés produits est inversement proportionnelle à la quantité d'agent gonflant jusqu'à 1,25 Pcr. L'ABFA et les mélanges montrent une linéarité proche. Au dessus de 1 Pcr, l'ABFA et ABFA/BCS : 9/1, il est très difficile de stabiliser l'expansion, les cellules apparaissent dégonflées.

L'utilisation d'une combinaison de deux agents gonflants exhibe une additivité (en termes de densité) par rapport aux conditions de transformation. En plus, les extrudâts produits par l'ABFA sont colorés en jaune clair, alors que ceux du BCS sont blancs. Cette décoloration peut être attribuée aux trois facteurs suivants : 1-Présence de résidus de l'ABFA, 2- Chaleur générée par la décomposition de l'ABFA, 3- Déshydrochloruration catalysée par le NH_3 aux températures élevées suivant la réaction suivante :



Les extrudâts obtenus par l'ABFA montrent des propriétés mécaniques (en traction et en compression) supérieures à celles du BCS, ceci peut être attribué à la taille uniforme des cellules et à leur bonne distribution. Dans l'ensemble, ces propriétés mécaniques montrent une additivité en fonction des proportions des mélanges des deux agents gonflants.

Dans le même axe de recherche, A.DOUIBI et al **[4]**, ont étudié l'effet de l'incorporation de l'ABFA sur la transformabilité et les propriétés mécaniques du PVC rigide, ils ont remarqué que les deux agents gonflants utilisés, à savoir : l'ABFA et BCS possèdent des caractéristiques de décomposition thermique très différentes.

Dans ce cas, il a été trouvé que l'expansion augmente en fonction de la concentration de l'agent gonflant. Par contre, une concentration élevée entraîne une diminution du diamètre du jonc, accompagnée d'un passage d'un état de surface lisse à un état de surface rugueux. Dans le cas de l'ABFA, le polymère présente une structure cellulaire fermée avec un bon état de surface. Par contre, avec le BCS, le polymère présente une structure à cellules aléatoires communiquant entre elles.

L'analyse des propriétés mécaniques a permis de conclure que les mélanges sont inversement proportionnels au rapport d'expansion. L'incorporation de $CaCO_3$, TiO_2, CPE et d'acrylique entraîne : 1 -l'augmentation du module d'élasticité ; 2 - l'augmentation de la contrainte à la rupture ; 3 - l'augmentation de la dureté ; 4 - la diminution de la résistance au choc.

Par contre, elle n'a aucun effet sur la déformation et l'énergie à la rupture, car les valeurs de ces deux paramètres ne sont pas influencées par les taux relatifs de ces additifs. L'addition de l'ABFA et du BCS séparément, fait apparaître un nouveau pic après celui de la gélification. Tandis que l'addition du mélange de ces deniers fait apparaître deux pics bien distincts. Outre ces résultats, il a été trouvé que l'utilisation d'un Brabender est la technique la plus valable qui aide à comprendre le comportement des formulations expansées.

II.2 Travaux de recherches réalisés sur les TPNR modifiés chimiquement

Parmi les travaux de recherches réalisés dans le domaine de la modification chimiquement des TPNR on a le travail de S. BENMESLI et al **[6].** L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la modification chimique du caoutchouc naturel et du polypropylène sur les propriétés mécaniques, thermiques, rhéologiques et morphologiques du mélange NR/PP (70/30). La modification chimique du NR est réalisée par le greffage du NR par le MA (NR-g-MA). Cette réaction est réalisée dans un mélangeur interne à l'état fondu en utilisant le peroxyde de dicumyle (DCP). Le PP est fonctionnalisé par la réaction du greffage avec l'anhydride maléique (PP-g-MA). Les mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA ont été préparés dans un mélangeur interne et vulcanisés dynamiquement par deux systèmes de vulcanisation à savoir le soufre et le peroxyde.

Les réactions de greffage des deux phases ont été confirmées par la caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et par le dosage chimique des taux d'anhydride maléique ayant réagi avec le caoutchouc naturel et avec le polypropylène. La caractérisation IRTF a montré l'apparition de deux bandes d'absorption situées à 1782 cm^{-1} et à 1854 cm^{-1} sur le spectre du NR-g-MA et une bande d'absorption située à 1790 cm^{-1} sur le

spectre du PP-g-MA caractérisant les groupements C=O de l'anhydride maléique. Ces deux résultats confirment les réactions de greffage.

L'étude des propriétés mécaniques dynamiques a montré que :

L'augmentation de la température de transition vireuse T_g de la phase NR dans le mélange NR-g-MA/PP-g-MA de 4° C ainsi la disparition de la transition T_β de la phase PP par rapport au mélange NR/PP reflétant l'amélioration de la compatibilité entre le NR et le PP.

- La vulcanisation dynamique du mélange NR/PP par le soufre fait augmenter la T_g de 4°C par contre la T_g du mélange NR-g-MA/PP-g-MA n'a pas changé par la vulcanisation.

- Un abaissement et un élargissement dans les pics du module de perte et du facteur de perte sont observés spécialement pour le mélange NR-g-MA/PP-g-MA vulcanisé par le peroxyde reflétant ainsi les interactions interfaciales résultantes des modifications chimiques.

- L'Apparition de la transition T_β dans les mélanges vulcanisés indique la séparation des phases.

L'examen des résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a montré une légère augmentation du taux de cristallinité des mélanges modifiés et vulcanisés. Ceci peut être été attribué à l'amélioration des interactions qui sont développées entre le caoutchouc naturel et le polypropylène par l'effet du greffage des deux phases.

Dans une autre étude, et vu que le Caoutchouc Naturel Epoxydé (ENR) possède une meilleure imperméabilité aux gaz, une excellente résistance aux huiles et au vieillissement ainsi qu'une bonne adhésion avec les caoutchoucs : Nitrile, le Chloroprène et avec le poly (chlorure de vinyle) (PVC), ce matériau est le plus utilisé dans la préparation des TPNR. Ishiaku et al **[7]** ont étudié les propriétés thermiques du mélange ENR/PVC, le mélange est préparé dans un mélangeur interne (Brabender) puis caractérisé par la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier. L'étude des propriétés mécaniques (traction et dureté) de ce mélange a montré une amélioration de ces propriétés. L'époxydation du caoutchouc naturel a diminué la sensibilité du mélange ENR/PVC à la dégradation thermique. L'analyse dynamique mécanique (DMA) a monté l'apparition d'une seule température de transition vitreuse (Tg), ceci confirme la compatibilité entre les deux phases.

Dans le même axe de recherche, Ishiaku et al **[7]** ont étudié le comportement rhéologique et la vulcanisation dynamique du mélange ENR/PVC (70/30) et le taux d'époxydation égal à 50%. Ce blend est préparé dans une extrudeuse à double vis. Ils ont trouvé qu'à température

donnée, la viscosité apparente diminue avec l'augmentation de la vitesse et la contrainte de cisaillement; ceci montre que le matériau exhibe un comportement pseudoplastique. Ainsi que le mélange vulcanisé dynamiquement est accessible à être transformé comme un matériau thermoplastique. L'étude de la surface des extrudâts (vulcanisés par le soufre) obtenus à différentes vitesses de cisaillement par la microscopie optique montre qu'à des vitesses de cisaillement élevées, les extrudâts exhibent une forte déformation (dilatation) qui dépend du taux de soufre utilisé.

Dans une autre étude, et afin d'obtenir une certaine compatibilité entre le caoutchouc naturel et le polypropylène, la modification chimique du NR par l'époxydation est un moyen. C. Nakason et al **[8]** ont préparé le caoutchouc naturel époxydé (ENR) (30% d'époxydation) à partir du latex du caoutchouc naturel contenant une concentration élevée d'ammoniac et 60% du caoutchouc solide. La caractérisation par l'IRTF est utilisée pour confirmer la réaction d'époxydation. Le taux d'époxydation est proportionnel au temps de la réaction. Ils ont étudié les propriétés mécaniques et morphologiques du mélange ENR/PP (75/25) et dans le but d'améliorer les interactions entre l'ENR et le PP, le polypropylène modifié par le phénol (Ph-PP) est utilisé comme agent compatibilisant à 5% en masse du PP. Le mélange est vulcanisé par trois systèmes de vulcanisation : par le soufre (S_8), par le peroxyde (DCP) et par le mélange des deux systèmes (S_8/DCP). La préparation du mélange et sa vulcanisation ont été effectuées dans un mélangeur interne (Brabender). Les thermogrammes en terme de la variation du torque en fonction du temps dans le cas des trois systèmes de vulcanisation, montrent que dans le cas de la vulcanisation par le mélange (S_8/DCP), les valeurs du torque sont très élevées. Par contre la vulcanisation par le peroxyde montre de faibles valeurs tandis que pour le soufre les valeurs sont intermédiaires. L'utilisation d'un taux de 3 Pcr du DCP pour vulcaniser l'ENR provoque une dégradation de la phase PP par la scission β; ceci conduit à la diminution de la viscosité du mélange. Par contre un taux de DCP de 1,5 Pcr utilisé dans le mélange des deux systèmes a provoqué une faible dégradation du PP. L'étude de la morphologie des différents TPV montre que la taille de la phase dispersée du caoutchouc vulcanisée par le DCP est très petite par rapport à celle de la phase du caoutchouc vulcanisée par le soufre.

Dans le but d'améliorer la flexibilité du caoutchouc naturel époxydé ENR et son comportement à basse température le mélange du ENR avec le polypropylène (PP) est une meilleure solution. Dans cet axe, N. Mohamad et al **[9]** ont étudié les propriétés mécaniques (traction, dureté, résistance au choc) du mélange ENR/PP avec deux proportions : 30/70 et

60/40 vulcanisés par le soufre. Le taux d'époxydation était 50%. Les mélanges ont été préparés et vulcanisés dans un mélangeur interne (Brabender). La prédominance de la phase ENR dans le blend (60/40) fait augmenter la flexibilité et la résistance du blend. En comparaison avec le polypropylène pur, le mélange ENR/PP montre une amélioration de l'allongement à la rupture et la résistance au choc, par contre la dureté et le module d'élasticité diminuent avec la diminution du taux de PP.

Le choix du type du peroxyde et sa concentration pour la réticulation du mélange NR/PP, sont des facteurs très importants à prendre en considération. Dans ce contexte A. Thitihammawong et al **[10]** ont réalisé une étude dont l'objectif était de sélectionner le type du peroxyde, sa concentration ainsi que la température de malaxage adéquate pour préparer le TPV à base de l'ENR/PP. Quatre types de peroxyde ont été choisis tels que : le 2,5-diméthyl-2,5-di(ter-butylperoxy)hexyne-3 : (DTBHY), le 2,5-diméthyl-2,5-di(ter-butylperoxy)hexane : (DTBPH), le di(ter-butylperoxyisopropyl)benzène : (DTBPIB) et le peroxyde de dicumyle : (DCP). La concentration de ces peroxydes est variée de 0 à 7 Pcr. La vulcanisation dynamique et la préparation du mélange ENR/PP (60/40) sont effectuées dans un mélangeur interne (Brabender) à deux températures 160°C et 180°C. A partir des résultats trouvés, il a été remarqué qu'à température égale à 160°C et dans le cas de la vulcanisation par une concentration de 10 mq des peroxydes : DCP et DTBPIB, le torque est plus élevé que celui des mélanges vulcanisés par les autres peroxydes. Ceci montre que le DCP et le DTBPIB ont bien réticulé l'ENR. L'augmentation de la température à 180°C fait diminuer le torque pour tous les types de peroxydes et les valeurs sont presque les mêmes dans tous les cas. La différence dans la vitesse de réticulation pour les différents types de peroxydes est expliquée par le temps de demi-vie de chaque peroxyde. Les temps de demi-vie des peroxydes utilisés dans ce travail rapportés par K. Naskar **[11]** sont 0,5', 0,58', 0,61' et 1,51 minutes pour : DCP, DTBPH, DTBPIB et DTBPHY respectivement à T=180°C. L'augmentation de la température fait diminuer le temps de demi-vie d'un peroxyde et accélère la vitesse de réticulation. Ainsi il a été rapporté que la température adéquate pour la réticulation qui est la température à laquelle 90% de l'activité réticulante a eu lieu après 12 minutes **[12].** Après la décomposition du peroxyde, les produits obtenus ne participent pas tous dans la réticulation par l'abstraction d'un hydrogène de la chaine de polymère (ENR). La figure II.1 représente le mécanisme de la décomposition du DCP, qui donne des radicaux libres pouvant réagir par deux voies : soit par abstraction d'un hydrogène de la chaine du polymère pour effectuer la réticulation de la phase caoutchouc époxydé, soit pour former d'autres produits tel que

l'acétophénone. Les tests de la déformation rémanente après compression à température égale à 70°C et pendant 24 heures et la résistance aux huiles ont montré que pour les deux températures et avec différentes concentrations des peroxydes, les mélanges vulcanisés par le DCP et le DTBPIB donnent de meilleures valeurs de la déformation rémanente et une bonne résistance aux huiles par rapport aux autres mélanges.

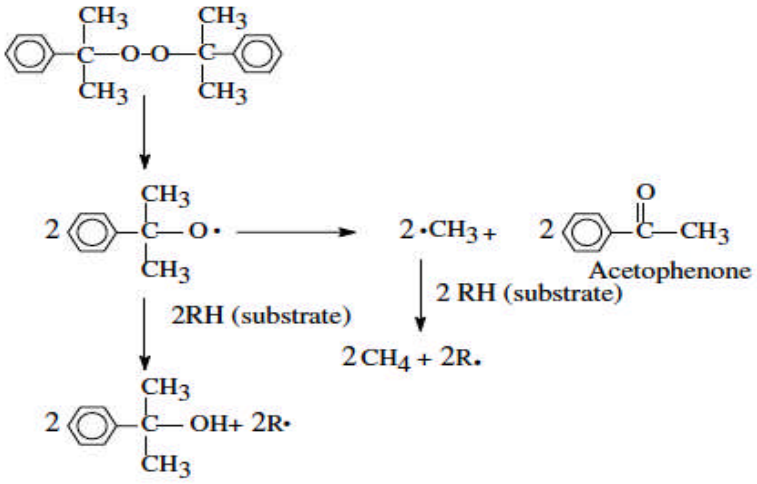


Figure II.1 : Mécanisme de la décomposition du peroxyde DCP **[10]**

Dans le même axe de recherche, C. Nakason et al **[13]** ont étudié l'effet des différents systèmes de vulcanisation et le recyclage sur les propriétés du mélange ENR/PP compatibilisé par 5% d'un agent compatibilisant qui est le polypropylène greffé par le phénol (Ph-PP). Les systèmes de vulcanisation sont : le soufre, le peroxyde, le mélange : soufre/peroxyde et les résines phénoliques telles que : diméthylol phénolique et la résine phénolique avec des groupements hydroxyméthyle actifs. Les mélanges ont été préparés comme suit : dans la première étape, L'ENR est malaxé sur un mélangeur à deux cylindres à température ambiante puis les agents vulcanisant sont ajoutés et bien mélangés. Dans la deuxième étape, le PP est introduit dans un mélangeur interne (Brabender) et préchauffé à 180°C pendant 6 minutes, ensuite le Ph-PP est ajouté. Après 1 minute de mélangeage, le mélange préparé dans la première étape est additionné, le tout est mélangé jusqu'à la stabilisation du torque. Le recyclage du blend est effectué par l'extrusion des échantillons préparés par moulage par injection à 180°C et testés mécaniquement. Une série de 4 cycles est réalisée. D'après les résultats trouvés, les mélanges vulcanisés par le soufre, par le peroxyde et par le mélange (soufre/peroxyde) ont donné les mêmes résultats que ceux de l'étude précédente **[8]**. Les mélanges vulcanisés par les résines phénoliques ont donnés des résultats similaires aux résultats trouvés pour les mélanges vulcanisés par le mélange (S_8/DCP) soit pour l'étude des

propriétés rhéologiques ou bien mécaniques. En ce qui concerne l'effet du recyclage, il a été montré que les propriétés mécaniques (résistance à la traction) ainsi que la déformation rémanente après compression, ne sont pas changées par le recyclage du matériau. Ceci confirme que le mélange ENR/PP est recyclable.

D'autres travaux ont été réalisés dans le même axe mais la phase caoutchouc naturel était modifiée par une autre technique : c'est le greffage par l'anhydride maléique (NR-g-MA). Dans ce contexte C. Nakason et al **[14]** ont étudié l'effet des agents compatibilisants tels que le polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA) et le polypropylène modifié par la résine phénol (Ph-PP) sur les propriétés rhéologiques du mélange à base du caoutchouc naturel modifié chimiquement par l'anhydride maléique (NR-g-MA) et le polypropylène : NR-g-MA/PP. Le NR-g-MA est préparé à l'état fondu dans un mélangeur interne (Brabender) sans utilisation d'un initiateur. Le cisaillement fort du caoutchouc naturel va créer des radicaux libres ou les molécules d'anhydride maléique vont se fixer. La réaction de greffage est confirmée par IRTF, la concentration du MA utilisé est égale à 10 Pcr. Comme il est illustré sur la figure II.2, le spectre IRTF du Caoutchouc greffé par 10 Pcr de l'anhydride maléique, montre l'apparition de deux bandes d'absorption situées à 1784 cm^{-1} et à 1854 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des groupements C=O de l'anhydride maléique ce qui confirme la réaction du greffage.

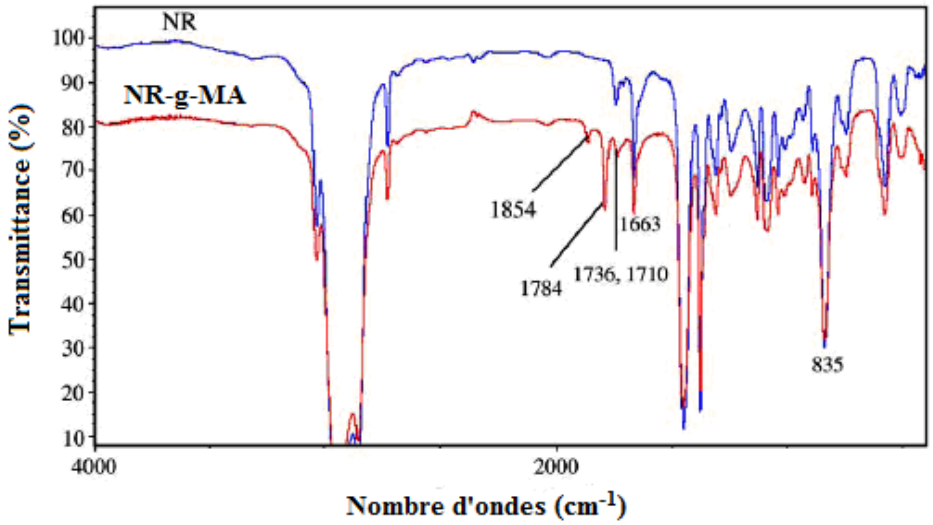


Figure II.2 : Spectres IRTF du NR et NR-g-MA greffé par 10 Pcr de MA **[15]**

Le PP-g-MA est élaboré dans un mélangeur interne à l'état fondu, le peroxyde (DCP) est utilisé comme initiateur avec une concentration égale à 2%, l'anhydride maléique est ajouté à des concentrations variées de 1 à 19 % et la concentration optimale égale à 7 %. L'IRTF est utilisée pour confirmer la réaction de greffage. En ce qui concerne la quantification du taux d'anhydride maléique fixé sur les chaines du polypropylène, le dosage des groupements acide dérivés à partir de l'hydrolyse du MA est la technique utilisée. Il a été trouvé que pour la concentration de 7 % du MA, le taux de greffage est de l'ordre de 0,9 %. La figure II.3 représente l'IRTF du PP-g-MA. Le deuxième agent compatibilisant utilisé est le Ph-PP préparé dans un mélangeur interne avec utilisation de 4 % de la résine phénolique et 0,8 % de dichloro-stannique **[16]**. Le PP-g-MA et le Ph-PP sont ajoutés durant la préparation du mélange NR-g-MA/PP (60/40) à des pourcentages variant entre 3 et 20 % en masse du PP.

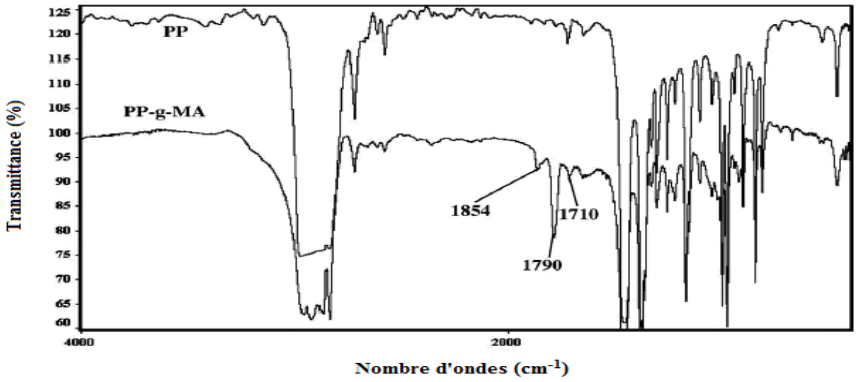


Figure II.3 : Spectres IRTF du PP et PP-g-MA greffé par 7 % du MA **[14]**

L'étude des propriétés rhéologiques est effectuée dans un rhéomètre à capillaire et dans un intervalle de vitesses de cisaillement (100-1600) s^{-1} et à 180°C. Aux concentrations 3 et 5 % d'agent compatibilisant et à vitesse de cisaillement donnée, la contrainte de cisaillement et la viscosité sont plus élevées que celles des matériaux sans compatibilisant. Ceci est attribué aux interactions chimiques entre les phases du blend établies par les agents compatibilisant. L'augmentation des interactions chimiques conduit à l'amélioration de la tension interfaciale et à la diminution de la taille de la phase mineure PP dispersée dans le NR-g-MA. L'augmentation de la concentration du PP-g-MA et Ph-PP au-delà de 5 %, cause une diminution des propriétés à l'écoulement. Ceci est dû à la formation des micelles dispersées dans la matrice NR-g-MA. Ces micelles jouent le rôle d'un lubrifiant dans le mélange à l'état découlement comme le montre la figure II.4. L'indice d'écoulement n prend une valeur maximale à 5 % du PP-g-MA et Ph-PP (n=0,9). Au-delà de cette concentration, n diminue, ce qui montre que les mélanges ont un comportement pseudoplastique.

La variation du taux d'anhydride maléique dans le NR-g-MA conduit aux changements des propriétés thermiques, rhéologiques et morphologiques des élastomères thermoplastiques à base du NR-g-MA.

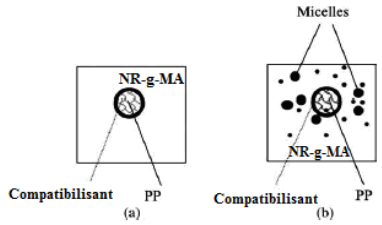


Figure II.4 : Formation des micelles dans le mélange NR-g-MA/PP (60/40) dans le cas d'une concentration élevée d'agent compatibilisant (b) **[14]**

C. Nakason et al **[18]** ont montré que durant la préparation du NR-g-MA l'augmentation de la concentration de l'anhydride maléique utilisée conduit à l'augmentation du taux de greffage, de la viscosité Mooney et aussi de la viscosité du matériau; ceci est dû aux interactions chimiques entre les groupements polaires dans le NR-g-MA. La température de transition vitreuse T_g et la température de dégradation T_d obtenues à partir de l'analyse dynamique mécanique (DMA) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) ont tendance à augmenter lorsque la concentration du MA augmente.

Le NR-g-MA peut être préparé à l'état de solution. Dans ce sens C. Nakason et al **[17]** ont préparé le NR-g-MA à l'état de solution. Cette méthode consiste à dissoudre le NR dans le toluène après l'initiateur (peroxyde de benzoyle) et l'anhydride maléique sont ajoutés. Le copolymère greffé est précipité avec l'addition de l'acétone. Cette étude a monté que le taux de greffage augmente avec la concentration du MA jusqu'à 10 Pcr, au-delà de laquelle le taux diminue. Cette concentration est considérée optimale.

L'étude des propriétés rhéologiques et morphologiques du mélange NR-g-MA avec le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) est réalisée par C. Nakason et al **[15]**. Cette étude a montré qu'à une vitesse de cisaillement donnée, les mélanges NR-g-MA/PMMA avec différentes proportions de phases et à 10 Pcr du MA dans le NR-g-MA, montrent une viscosité de cisaillement élevée par rapport aux matériaux NR, NR-g-MA et PMMA purs. La valeur maximale de la viscosité est obtenue dans le cas du mélange NR-g-MA/PMMA (60/40). Ainsi il a été trouvé que la viscosité augmente avec l'augmentation de la concentration du MA dans le mélange. Les résultats obtenus de la rhéologie confirment la compatibilité entre le NR-g-MA et le PMMA. L'étude de la morphologie après extraction de

la phase PMMA a montré une diminution de la taille de la phase dispersée PMMA avec l'augmentation du la concentration du MA dans le mélange.

II.3 Travaux de recherches réalisés sur la compatibilisation des élastomères thermoplastiques à base du caoutchouc naturel (TPNR).

S.Pichaiyut et al [18] ont étudié l'influence de divers types et quantités de charge de mélanges de compatibilisants tels que les compatibilisants de polyéthylène modifiés par des composés phénoliques (c'est-à-dire PhSP-PE et PhHRJ-PE) et le polyéthylène haute densité greffé d'anhydride maléique (HDPE-g-MA) sur les propriétés mécaniques et dynamiques des vulcanisats thermoplastiques caoutchouc naturel-greffé-MA /polyéthylène haute densité (MNR/HDPE TPVs). Il a été constaté que les TPV contenant l'un des trois types de compatibilisants présentaient des propriétés mécaniques et dynamiques supérieures à celles des TPV sans compatibilisants. En outre, les compatibilisants à base de polyéthylène modifié par des composés phénoliques (c'est-à-dire PhSP-PE et PhHRJ-PE) ont montré un meilleur effet de compatibilisation que le HDPE-g-MA. En comparant les trois types de compatibilisants, les TPV avec PhHRJ-PE ont présenté les meilleures propriétés mécaniques et dynamiques et les plus petits domaines de caoutchouc vulcanisé dispersés dans la matrice HDPE. Cinq charges de PhHRJ-PE ont ensuite été étudiées. Le PhHRJ-PE à un taux de charge de 5 % en poids de PEHD a présenté les meilleures propriétés globales. Les TPVs avec des taux de charge inférieurs et supérieurs de PhHRJ-PE présentaient des propriétés mécaniques, dynamiques et morphologiques inférieures.

Dans une autre publication, **B. Guo et al [19]** ont étudié l'effet du greffon LLDPE-(caoutchouc naturel époxydé) en tant que compatibilisant sur les propriétés mécaniques et morphologiques des élastomères thermoplastiques à base de poudre de caoutchouc de rebut/LLDPE. Les propriétés mécaniques et l'examen morphologique ont également été étudiés au moyen d'un essai de traction, de la microscopie électronique à balayage et de la microscopie électronique à transmission, respectivement. D'après leurs résultats, les mélanges SRP/ LLDPE compatibilisés ont manifestement amélioré les propriétés interfaciales entre les particules SRP et le LLDPE. En utilisant cette méthode et ce type de compatibilisant, l'élastomère thermoplastique a été préparé avec succès. Les propriétés mécaniques, en particulier l'allongement à la rupture, ont été améliorées de manière significative. Les études SEM et TEM ont montré que le compatibilisateur double LLDPE-g-ENR améliorait l'état de distribution des particules SRP dans la phase matricielle du LLDPE et l'adhésion interfaciale entre le SRP et le LLDPE.

Dans un autre article, **C. Nakason et al [20]** ont étudié la compatibilisation d'élastomères thermoplastiques à base de mélanges de polyéthylène haute densité et de caoutchouc naturel HDPE/NR en utilisant des phénoliques et du caoutchouc naturel liquide comme compatibilisants. Les propriétés rhéologiques, mécaniques, morphologiques et thermiques ont été étudiées. Le NR et le HDPE ont été mélangés avec chaque type de compatibilisant phénolique (HRJ-10518 ou SP-1045) ou avec du caoutchouc naturel liquide (LNR) à 180°C dans un mélangeur interne. Le couple de mélange, la contrainte de cisaillement et la viscosité de cisaillement des mélanges ont augmenté avec les quantités croissantes de NR. Un mélange à déviation positive (PDB) a été obtenu pour les mélanges contenant de la résine méthylphénolique hydroxyle active dans le HRJ-10518 ou de la résine diméthylphénolique dans le SP-1045. Aucun PDB n'a été observé pour les mélanges sans compatibilisants ou avec LNR. Les mélanges avec HRJ-10518 ou SP-1045 étaient compatibles ou partiellement compatibles, tandis que les mélanges avec LNR étaient incompatibles. Dans les mélanges phénoliques compatibilisés, le NR dispersé dans la matrice HDPE a été trouvé dans les mélanges NR/HDPE aux rapports 20/80, 40/60 et 50/50. Le PEHD dispersé dans la matrice de NR a été obtenu dans le mélange NR/HDPE de rapport 80/20, et la phase co-continue a été réalisée dans le mélange NR/HDPE de rapport 60/40. Le mélange NR/HDPE de rapport 60/40 compatibilisé avec le HRJ-10518 et fabriqué par une simple machine de moulage par injection plastique a présenté une résistance à la traction et un allongement à la rupture (EB) plus élevés. L'incorporation d'huile paraffinique a entraîné une tendance à la baisse de la résistance à la traction en fonction de l'augmentation de l'allongement à la rupture. Les TPNR ont présenté une nature élastomérique élevée avec une faible tension. La température de dégradation des mélanges a augmenté avec l'augmentation de la teneur en PEHD et en compatibilisants. Les TPNR avec HRJ-10518 ou SP-1045 au rapport de mélange NR/HDPE de 60/40 ont un potentiel dans certaines applications telles que la fabrication de pare-chocs automobiles ou de vêtements de sport.

Dans une autre étude, **C.Nakason et al [21]** ont étudié la compatibilité des élastomères thermoplastiques à base de caoutchouc naturel époxydé et de mélanges de polyéthylène haute densité (ENR/HD-PE) en utilisant le HDPE greffé d'anhydride maléique (MA ; c'est-à-dire HDPE-g-MA) et deux types de HDPE modifiés par des composés phénoliques (c'est-à-dire PhSP-PE et PhHRJ-PE) en tant qu'agents de compatibilité. Les propriétés mécaniques et morphologiques ont également été étudiées. Ils ont constaté que le mélange avec compatibilisant présentait une résistance à la traction, une dureté et des propriétés de prise supérieures à celles du mélange sans compatibilisant. L'interaction entre l'ENR et le HDPE

via le lien des molécules du compatibilisateur était due aux groupes fonctionnels polaires du compatibilisateur avec les groupes oxirane dans les molécules de l'ENR. En outre, une autre extrémité des molécules de l'agent de compatibilité (c'est-à-dire les segments de PEHD) se mélangeait aux molécules de PEHD dans les composants du mélange. Le mélange avec compatibilisant présentait également une morphologie de phase plus petite que le mélange sans compatibilisant. Parmi les trois types de compatibilisant, le HDPE-g-MA a donné au mélange les propriétés de résistance et de dureté les plus élevées, mais les propriétés de prise les plus faibles.

Dans une autre étude, **C.Nakason et al [22]** ont étudié la compatibilité des élastomères thermoplastiques à base de caoutchouc naturel époxydé et de mélanges de polyéthylène haute densité (ENR/HD-PE) en utilisant le PEHD greffé d'anhydride maléique (MA ; c.-à-d. HDPE-g-MA) et deux types de PEHD modifiés par des composés phénoliques (c.-à-d. PhSP-PE et PhHRJ-PE) en tant qu'agents de compatibilité. Les propriétés mécaniques et morphologiques ont également été étudiées. Ils ont constaté que le mélange avec compatibilisant présentait une résistance à la traction, une dureté et des propriétés de prise supérieures à celles du mélange sans compatibilisant. L'interaction entre l'ENR et le HDPE via le lien des molécules du compatibilisateur était due aux groupes fonctionnels polaires du compatibilisateur avec les groupes oxirane dans les molécules de l'ENR. En outre, une autre extrémité des molécules de l'agent de compatibilité (c'est-à-dire les segments de PEHD) se mélangeait aux molécules de PEHD dans les composants du mélange. Le mélange avec compatibilisant présentait également une morphologie de phase plus petite que le mélange sans compatibilisant. Parmi les trois types de compatibilisant, le HDPE-g-MA a donné au mélange les propriétés de résistance et de dureté les plus élevées, mais les propriétés de prise les plus faibles.

Dans une autre publication, le comportement rhéologique à l'état fondu des mélanges NR/PMMA/NR-g-PMMA a été étudié par **Z. Oommen et al [23]**. Le comportement rhéologique à l'état fondu des mélanges de TPE a été étudié en fonction de l'effet du rapport de mélange, des conditions de traitement et de la concentration du copolymère greffé en fonction de la contrainte de cisaillement et de la température. Les propriétés rhéologiques à l'état fondu des échantillons non compatibilisés et compatibilisés ont été étudiées à l'aide d'un rhéomètre capillaire. La morphologie des extrudés a été analysée en fonction de la composition, de la concentration du copolymère greffé et des conditions de contrainte de cisaillement. Ils ont constaté que la viscosité des mélanges diminuait avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement, ce qui indique la nature pseudoplastique du système. La

viscosité du mélange augmente lorsque le ratio de NR augmente. La viscosité à l'état fondu augmente avec l'ajout de NR-g-PMMA, ce qui indique une forte interaction interfaciale entre les deux phases polymères. Le compatibilisant augmente l'adhésion entre les phases NR et PMMA. Dans le cas des échantillons coulés en solution, la viscosité à l'état fondu augmente avec le pourcentage de copolymère greffé, et le mélange devient plus sensible à la température en présence de NR-g-PMMA. Le gonflement des mélanges NR/PMMA a également été évalué en présence et en l'absence de copolymères greffés. Il a également été constaté que l'ajout d'un compatibilisant réduit la taille des domaines de la phase PMMA dispersée et stabilise la structure morphologique. Il est également à noter que l'état de dispersion est affecté par les conditions de préparation et d'extrusion du mélange.

Dans une autre étude, **S. Ahmad et ses collègues [24]** ont étudié la compatibilisation des mélanges caoutchouc naturel-HDPE avec du caoutchouc naturel liquide (LNR) comme agent compatibilisant. La mesure des propriétés mécaniques et thermiques du caoutchouc naturel thermoplastique (TPNR) à base de mélanges NR-HDPE a été effectuée à différentes compositions de polyéthylène haute densité (HDPE) au moyen d'un essai de traction et d'une analyse mécanique thermique dynamique (DMTA), respectivement. Leurs résultats indiquent que les propriétés de traction et la dureté du TPNR s'améliorent de manière significative avec l'ajout de LNR aux mélanges. Les résultats de l'analyse thermique mécanique dynamique ont indiqué une température de transition vitreuse unique (Tg) sur un pic tan δ pour les mélanges.

H.M. Dahlan et ses collègues [25] ont étudié l'effet du poids moléculaire du LNR en tant qu'agent compatibilisant dans le NR/LLDPE. Les études rhéologiques et les propriétés mécaniques des mélanges ont été étudiées au moyen d'un essai de plasticité de Brabender et d'un essai de traction, respectivement. Les études rhéologiques et les propriétés mécaniques des mélanges ont montré que le poids moléculaire des LNR jouait un rôle très important dans la détermination de leurs performances. Les mélanges contenant 15-25% de LNR avec un Mw de 4,8 x 105 et un Mn de 1,66 x 105 ont montré les propriétés mécaniques les plus élevées. En dehors de cette plage de poids moléculaire, la propriété de compatibilité de la LNR n'est plus efficace en raison de l'inhomogénéité des mélanges. L'amélioration des propriétés mécaniques correspond à l'augmentation de la teneur en gel des mélanges. Les ajouts de LNR dans les mélanges ont permis de réduire la tension interfaciale ; ils ont donc amélioré l'interaction entre les phases des mélanges. Les études ont également confirmé que, dans la plage de concentration étudiée, le solvant LNR n'a pas influencé les propriétés des mélanges.

Dans une autre étude, **H.M. Dahlan et al [26]** ont étudié la morphologie et les propriétés des mélanges de caoutchouc naturel liquide (LNR) compatibilisés 60/40 NR/LLDPE. Les effets du LNR en tant que compatibilisant dans les mélanges binaires de 60/40 NR/LLDPE ont été étudiés au moyen de la calorimétrie différentielle à balayage, de l'analyse mécanique dynamique et de la microscopie électronique à balayage. Une attention particulière a été accordée au rôle du LNR dans l'induction d'interactions entre le NR et le LLDPE. Il a été constaté que l'augmentation de la teneur en LNR diminue la température de fusion (Tm) et la chaleur de fusion (ΔHm), qui sont des indicateurs de la partie cristalline des mélanges. Cette diminution reflète une réduction du degré de cristallinité qui est due à l'interférence sous forme de dissolution de NR dans la phase LLDPE. Ce phénomène entraîne un déplacement du Tg de la partie amorphe du LLDPE vers des températures plus élevées, comme l'observent les thermogrammes DMA. L'effet de dissolution crée de meilleures interactions entre les phases, ce qui améliore la compatibilité des mélanges. L'examen au microscope électronique à balayage a apporté une confirmation supplémentaire. Les mélanges contenant des LNR étaient plus homogènes avec des structures en nid d'abeille plus petites et plus sphériques. Dans le cas des échantillons rompus par traction, les micrographies ont montré la formation d'un plus grand nombre de rides, ce qui indique des interactions plus fortes entre les phases.

Dans une autre publication, les effets de l'anhydride maléique greffé sur le polyéthylène en tant que compatibilisant sur les propriétés de traction des mélanges (polyéthylène haute densité)/(caoutchouc naturel)/(amidon de tapioca thermoplastique) (HDPE/NR/TPS) ont été étudiés par **A.W.M. Kahar et ses collaborateurs [27]**. Le rapport HDPE/NR a été fixé à 70/30, et ces matériaux ont été mélangés avec du TPS à des concentrations variant de 5 à 30% en utilisant un mélangeur Haake Rheomix 600. Deux séries de mélanges HDPE/NR/TPS ont été préparées, avec et sans compatibilisant. La morphologie et les propriétés de traction des mélanges HDPE/NR/TPS ont été évaluées en fonction de la charge de TPS. La résistance à la traction et l'allongement à la rupture diminuent avec l'augmentation de la teneur en TPS. Cependant, une amélioration de la résistance à la traction a été obtenue pour les mélanges compatibilisés par rapport aux mélanges non compatibilisés. Les degrés d'adhésion et de dispersion du TPS dans les mélanges HDPE/ NR ont été révélés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats ont montré qu'une phase dispersée de plus petite taille était obtenue pour les mélanges compatibilisés par rapport à leurs homologues non compatibilisés.

C. Qin et al [28] ont étudié la compatibilisation des mélanges caoutchouc naturel/polyéthylène en utilisant des copolymères di-blocs de polyéthylène-b-polyisoprène

comme compatibilisant. Des essais mécaniques ont été utilisés pour étudier les propriétés mécaniques des mélanges ternaires caoutchouc naturel/polyéthylène basse densité linéaire/polyéthylène-b-polyisoprène (NR/LLDPE/PE-b-PI). Ils ont constaté que les propriétés mécaniques des mélanges étaient grandement améliorées par l'ajout du compatibilisant PE-b-PI.

Dans une autre étude, **N. Yan et al [29]** ont étudié la compatibilisation du vulcanisat thermoplastique caoutchouc naturel/polyéthylène haute densité avec de l'oxyde de graphène par le biais d'un mélange de latex assisté par ultrasons (ULM). Le GO a été dispersé dans le latex de NR par irradiation ultrasonique et suivi d'une coagulation du latex pour obtenir le mélange maître NR/GO, qui a ensuite été mélangé et dilué avec du HDPE et du NR via un processus de vulcanisation dynamique pour obtenir les composites hybrides NR/HDPE/GO. Il a été constaté que les plaquettes de GO empilées ont été exfoliées avec succès par le processus ULM et ont une bonne efficacité de compatibilisation pour le NR et le HDPE non miscibles. Un domaine NR discret plus petit a été observé dans le mélange NR/HDPE en présence du GO. En outre, les plaquettes de GO empilées améliorent l'adhésion interfaciale et la compatibilité des phases, ce qui se traduit par une augmentation des propriétés mécaniques des mélanges NR/HDPE. Par rapport au mélange NR/HDPE, la résistance à la traction et le module de traction à 300% de déformation pour le mélange NR/HDPE/(1,5 phr) GO ont augmenté de 27% et 24%, respectivement. Le GO exfolié peut agir à la fois comme charge de renforcement efficace et comme agent de compatibilité dans le mélange NR/HDPE non miscible.

Namita Roy Choudhury et al [30] ont étudié le comportement thermique des mélanges élastomères thermoplastiques caoutchouc naturel-polypropylène à l'aide d'un certain nombre de techniques différentes, notamment la calorimétrie à balayage différentiel, la thermogravimétrie et l'analyse mécanique dynamique. L'EPDM et le polyéthylène chloré (CPE) ont été ajoutés comme agents interraciaux aux mélanges NR/PP. Les résultats de la DSC ont montré une baisse de la température de fusion (Tm) avec l'augmentation de la teneur en caoutchouc. L'effet de l'ajout de 20 Phr d'un agent interfaciale, comme l'EPDM ou le CPE, a montré des effets similaires. Les valeurs de chaleur de fusion (ΔHm) ont montré une tendance similaire indiquant une isolation croissante du composant cristallisable à une teneur élevée en caoutchouc. L'incorporation de 70 Phr de caoutchouc naturel a entraîné une baisse de 79 % de la cristallinité. Ils ont indiqué que la Tg des mélanges était plus élevée que celle du NR pur. L'augmentation de la Tg associée à la dépression de la Tm indique la restriction

cinétique du processus de cristallisation. L'ATG a montré que le début de la dégradation du PP pur était retardé par l'ajout de caoutchouc. Les courbes de thermogravimétrie différentielle (DTG) des mélanges présentent deux pics. La stabilité thermique la plus élevée a été atteinte avec l'ajout de caoutchouc éthylène-propylène-diène au mélange NR/PP. L'analyse mécanique dynamique a montré l'existence de deux valeurs Tg, l'une correspondant à la phase amorphe et l'autre à la phase polypropylène, indiquant l'incompatibilité des mélanges. Les valeurs du module d'élasticité ont également montré un changement brutal de magnitude au voisinage de la température de transition vitreuse. L'intensité du pic du facteur d'amortissement (tan δ) s'est avérée être régie par la cristallinité globale du mélange.

Références

[1] **S.MERABET.,** « Effet d'un agent gonflant sur les propriétés rhéologiques, physiques et morphologiques du mélange (NR/PP) (70/30). », mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **2010**, pp.22-23.

[2] **W. DEHAS.,** « Modification physique du mélange NR/HDPE par un agent gonflant», mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de magister, université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **2010**, 7 p.

[3] **KWANG U. K. , TAE S., PARK A, BYOUNG C. K.,** « Rigid foam extrusion of polyvinyl chloride -effect of blowing agent and plasticizer », Vol. 07 N°1, journal of polymer engineering, 1986, 18 p.

[4] **A. DOUIBI.,** « Extrusion of foamed rigid polyvinyl chloride compound using the azobisformamide as a chemical blowing agent ». mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, **1994**. p 75.

[5] **A.DOUIBI.,D.BENACHOUR,F.MANSOURI,D.MELAD, A.BENMEKIDECHE.,**« Effect of the addition of chemical blowing agent on the processebility of a rigid PVC compound », in : journal of polym mat, **2003**, Vol. 52, pp.1-9

[6] **S.BENMESLI.,** « Effet de la modification chimique du caoutchouc naturel sur les propriétés du caoutchouc naturel thermoplastique », thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif-1-, Algérie, 2016, pp.11-12.

[7] **F. RIAHI.,** « Characterization of thermoplastic natural rubber ». Thèse de doctorat d'état, Université Farhat Abbas, Sétif-1- , Algérie, 2005.

[8] **C. NAKASON, P. WANNAVILAI AND A. KAESAMAN.,** « Effect of vulcanization system on properties of thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber / polypropylene blends ». Polym. Testing, **2006**, Vol. 25, p. 34-41.

[9] **N. MOHAMAD, N. S. ZAINOL, F. F. RAHIM, H. EFFENDY, T. A. RAHIM, S. R. SHAMSURI, M. A. AZAM, M. Y. YAAKUB AND M. F. B. ABDOLLAH.,** « Mechanical and morphological properties of polypropylene/epoxidized natural rubber blends at various mixing ratio » C. procedia eng, **2013**, Vol. 68. pp. 439-445.

[10] **A.THITITHAMMAWONG, C. NAKASON, K. SAHAKARO AND J. NOORDERMEER.,** « Thermoplastic vulcanizates based on epoxidiezed natural rubber / polypropylene blends: selection of optimal peroxide type and concentration in relation to mixing conditions ». eur. polym. j, **2007**, Vol. 43, p. 4008-4018.

[11] **K. J. NASKAR.,** « Dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers: exploring novel routes for crosslinking with peroxides » [en ligne]. PH.D thesis, university of twente, (Netherlands) **2004**. Disponible sur: <http:www.doc.utwente.nl/41561/thesis.naskar.pdf>.

[12] **A.KZONOBEL.** « Crossling elastomers and thermoplastics: organic peroxides and auxiliaries ». [En ligne]. Disponible sur < http:// www.akzonobel.com>.

[13] **C. NAKASON, A. WORLEE AND S. SALAEH.,** « Effect of vulcanization systems on properties and recyclability of dynamically cured epoxidized natural rubber/polypropylene blends ». Polym. Testing, **2008**, Vol. 27, p. 858-869.

[14] **C. NAKASON, S. SAIWARI AND A. KAESAMAN.,** « Rheological properties of maleated natural rubber/polypropylene with phenolic modified polypropylene and polypropylene-g-maleic anhydrid compatibiliezs ». Polym. Testing, **2006**, Vol. 25, p. 413-423.

[15] **C.NAKASON, S.SAIWARI, S.TATUN AND A.KAESAMAN.,** « Rheological, thermal and morphological properties of maleated natural rubber and its reactive blending with poly(methyl methacrylate) ». Polym. testing, **2006**, vol. 25, p. 656-667

[16] **S. GEORGE, K. RAMAMURTHY, J. S. ANAND, G. GROENINCKX, K. T. VARUGHESE AND S. THOMAS.,** « Rheological behaviour of thermoplastic elastomers from polypropylene/acrylonitrile–butadiene rubber blends: effect of blend ratio, reactive compatibilization and dynamic vulcanization ». Polymer, **1999**, Vol. 40, pp. 4325–4344.

[17] **C.NAKASON, A.KAESAMAN AND P.SUPASANTHITIKUL.,** « The grafting of maleic anhydride onto natural rubber ». Polym. Testing, **2004**, vol. 23, p. 35-41.

[18] **Pichaiyut, S.; Nakason, C.; Kaesaman, A.; Kiatkamjornwong, S.** Influences of Blend Compatibilizers on Dynamic, Mechanical, and Morphological Properties of Dynamically Cured Maleated Natural Rubber and High-Density Polyethylene Blends. *Polymer Testing* **2008**, *27*, 566–580, doi:10.1016/j.polymertesting.**2008**.03.004.

[19] **Guo, B.; Cao, Y.; Jia, D.; Qiu, Q.** Thermoplastic Elastomers Derived from Scrap Rubber Powder/LLDPE Blend with LLDPE-Graft-(Epoxidized Natural Rubber) Dual Compatibilizer. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289*, 360–367, doi:10.1002/mame.200300311.

[20] **Nakason, C.; Jamjinno, S.; Kaesaman, A.;** Kiatkamjornwong, S. Thermoplastic Elastomer Based on High-Density Polyethylene/Natural Rubber Blends: Rheological, Thermal, and Morphological Properties. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 85–98, doi:10.1002/pat.972.

[21] **Nakason, C.; Jarnthong, M.; Kaesaman, A.; Kiatkamjornwong, S.** Thermoplastic Elastomers Based on Epoxidized Natural Rubber and High-Density Polyethylene Blends: Effect of Blend Compatibilizers on the Mechanical and Morphological Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 2694–2702, doi:10.1002/app.28265.

[22] **Nakason, C; Thitithammawong, A.; Noordermeer, J.W.M.; Kaesaman, A**.;. Influence of Compatibilizers on the Rheological, Mechanical, and Morphological Properties of Epoxidized Natural Rubber/Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 2436–2443, doi:10.1002/app.27233.

[23] **Oommen, Z.; Gopinathan Nair, M.R.; Thomas, S.** Compatibilizing Effect of Natural Rubber-g-Poly(Methyl Methacrylate) in Heterogeneous Natural Rubber/Poly(Methyl Methacrylate) Blends. *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36*, 151–160, doi:10.1002/pen.10396.

[24] **Ahmad, S.; Abdullah, I.; Sulaiman, C.S.; Kohjiya, S.; Yoon, J.R.** Natural Rubber–HDPE Blends with Liquid Natural Rubber as a Compatibilizer. I. Thermal and Mechanical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *51*, 1357–1363, doi:10.1002/app.1994.070510801.

[25] **Dahlan, H.M.; Khairul Zaman, M.D.; Ibrahim, A**. Liquid Natural Rubber (LNR) as a Compatibilizer in NR/LLDPE Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 1776–1782, doi:10.1002/1097-4628(20001205)78:10<1776::AID-APP90>3.0.CO;2-G.

[26] **Dahlan, H.M.; Zaman, M.D.K.; Ibrahim, A.** The Morphology and Thermal Properties of Liquid Natural Rubber (LNR)-Compatibilized 60/40 NR/LLDPE Blends. *Polymer Testing* **2002**.

[27] **Kahar, A.W.M.; Ismail, H.; Othman, N.** Effects of Polyethylenegrafted Maleic Anhydride as a Compatibilizer on the Morphology and Tensile Properties of (Thermoplastic Tapioca Starch)/ (Highdensity Polyethylene)/(Natural Rubber) Blends.

[28] **Qin, C.; Yin, J.; Huang, B.** Compatibilization of Natural Rubber/Polyethylene Blends by Polyethylene-b-Polyisoprene Diblock Copolymers. *Polymer* **1990**, *31*, 663–667, doi:10.1016/0032-3861(90)90286-8.

[29] **Yan, N.; Xia, H.; Wu, J.; Zhan, Y.; Fei, G.;** Chen, C. Compatibilization of Natural Rubber/High Density Polyethylene Thermoplastic Vulcanizate with Graphene Oxide through Ultrasonically Assisted Latex Mixing. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 933–941, doi:10.1002/app.37861.

[30] **Choudhury, N.R.; Bhowmick, A.K.** Compatibilization of Natural Rubber–Polyolefin Thermoplastic Elastomeric Blends by Phase Modification. *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *38*, 1091–1109, doi:10.1002/app.1989.070380609.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

Les élastomères thermoplastiques à base de caoutchouc naturel sont des polymères qui combinent les caractéristiques des élastomères et des thermoplastiques. Le caoutchouc naturel est une matière première renouvelable obtenue à partir de la sève d'hévéa, un arbre d'origine d'Amérique du Sud. Lorsqu'il est transformé en élastomère thermoplastique, le caoutchouc naturel offre des propriétés intéressantes, telles que l'élasticité, la résistance à l'usure, et la flexibilité.

Les élastomères thermoplastiques à base de caoutchouc naturel peuvent être transformés par des méthodes de transformation traditionnelles des thermoplastiques, telles que l'extrusion, l'injection et le moulage par compression. Contrairement aux élastomères traditionnels, tels que le caoutchouc vulcanisé, les élastomères thermoplastiques peuvent être ramollis par la chaleur et reformés sans subir de réaction chimique irréversible.

Ces matériaux (TPNR) sont utilisés dans de nombreuses applications, notamment l'industrie automobile, l'industrie des produits de consommation, l'industrie médicale. Les élastomères thermoplastiques à base de caoutchouc naturel offrent une bonne résistance à l'abrasion, une excellente adhérence, une faible déformation permanente, une bonne résistance chimique et une facilité de recyclage.

Les TPNRs sont thermodynamiquement incompatibles. Ceci est dû d'un coté à la différence de la nature des deux phases et, de l'autre coté, à la faible adhérence interfaciale résultant de l'absence d'interactions entre les deux polymères et ceci conduit à l'obtention de matériaux de faibles performances. Pour améliorer l'adhérence interfaciale entre les deux phases et dans le cas des TPNRs, la modification physique ; la modification chimique, la modification technologique du caoutchouc naturel ainsi que la fonctionnalisation de la phase thermoplastique semble une meilleure solution. La compatibilisation des élastomères thermoplastiques à base de caoutchouc naturel est un processus visant à améliorer la compatibilité et les propriétés mécaniques des mélanges de caoutchouc naturel et de polymères thermoplastiques. Les élastomères thermoplastiques sont des matériaux hybrides qui combinent les caractéristiques des élastomères (caoutchouc) et des thermoplastiques (polymères qui fondent et se ramollissent lorsqu'ils sont chauffés). La compatibilisation vise donc à modifier la structure chimique des polymères thermoplastiques pour les rendre plus compatibles avec le caoutchouc naturel. Cela peut être réalisé de différentes manières,

notamment par l'utilisation d'agents de compatibilisation ou de techniques de modification de surface.

Les agents de compatibilisation sont des substances chimiques ajoutées au mélange de caoutchouc naturel et de polymères thermoplastiques pour favoriser l'adhésion et l'interaction entre les deux phases. Ces agents peuvent modifier la surface des particules de caoutchouc naturel ou des polymères thermoplastiques, favorisant ainsi la dispersion uniforme et l'adhésion mutuelle.

Les techniques de modification de surface peuvent également être utilisées pour améliorer la compatibilité. Cela peut impliquer le traitement de la surface des particules de caoutchouc naturel ou des polymères thermoplastiques avec des agents chimiques ou physiques tels que des agents de couplage, des irradiations, des traitements à la flamme, etc. Ces traitements modifient la surface des particules, favorisant ainsi l'adhésion et l'interaction avec l'autre phase.

L'objectif de la compatibilisation est d'obtenir une dispersion uniforme des phases, une adhésion améliorée entre le caoutchouc naturel et les polymères thermoplastiques, et donc d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau composite résultant. Cela peut conduire à une meilleure résistance à la traction, une meilleure résistance à l'usure, une meilleure résistance aux chocs, etc.

Donc notre objective dans cette mémoire est basé sur l’étude des élastomères thermoplastiques à base de caoutchouc naturel qu’offrent une combinaison unique de propriétés élastiques et de facilité de transformation des thermoplastiques, ce qui les rend polyvalents et adaptés à de nombreuses applications différentes. La compatibilisation des élastomères thermoplastiques à base de caoutchouc naturel est un processus visant à améliorer la compatibilité et les propriétés mécaniques des mélanges de caoutchouc naturel et de polymères thermoplastiques en modifiant la structure chimique ou la surface des matériaux pour favoriser l'adhésion et l'interaction entre les phases.

Résumé

Les élastomères thermoplastiques (TPEs) sont une nouvelle classe de matériaux qui exhibent les propriétés physiques et mécaniques des élastomères et qui offrent aux élastomères les avantages d'être transformés et recyclés comme les matériaux thermoplastiques. Beaucoup de travaux très récents ont été réalisés dans le domaine des TPE. Les études effectuées ces dernières années sur les TPE et spécifiquement sur les élastomères à base du caoutchouc naturel (TPNR) sont basées sur l'amélioration des propriétés de ces matériaux. L'amélioration de la compatibilité entre la phase thermoplastique et la phase élastomère est le sujet traité par plusieurs chercheurs. L'amélioration peut être effectuée par la modification physique ; modification chimique ; et modification technologique de l'élastomère ou bien de la phase thermoplastique. La modification chimique du caoutchouc naturel thermoplastique peut être réalisée par plusieurs techniques comme il est indiqué dans cette mémoire. Les travaux réalisés dans le domaine des TPNRs modifiés et compatibilisés montrent l'augmentation des intéractions et l'adhésion interfaciale entre les phases du TPNR et améliorer les propriétés quel que soit rhéologique, mécaniques, dynamique mécanique, morphologique et thermique des mélanges à base de NR/thermoplastique.
Mots clés: Elastomères Thermoplastiques ; Compatibilité ; Modification Physique ; Modification Chimique ; Modification Technologique ; Intéractions ; L'adhésion Interfaciale.

Abstract

Thermoplastic elastomers (TPEs) are a new class of materials that exhibit the physical and mechanical properties of elastomers, and offer elastomers the advantages of being processed and recycled like thermoplastic materials. A great deal of very recent work has been carried out in the field of TPEs. Studies carried out in recent years on TPEs, and specifically on natural rubber-based elastomers (NRPEs), have focused on improving the properties of these materials. Improving the compatibility between the thermoplastic phase and the elastomer phase is the subject addressed by many researchers. Improvement can be achieved through physical modification; chemical modification; and technological modification of either the elastomer or the thermoplastic phase. Chemical modification of thermoplastic natural rubber can be achieved by several techniques, as described in this thesis. The work carried out in the field of modified and compatibilized TPNRs shows the increased interaction and interfacial adhesion between the TPNR phases and improved rheological, mechanical, dynamic-mechanical, morphological and thermal properties of NR/thermoplastic-based blends.
Key words: Thermoplastic Elastomers; Compatibility; Physical Modification; Chemical Modification; Technological Modification; Interactions; Interfacial Adhesion.

ملخص

المطاط الحراري المرن هو فئة جديدة من المواد التي تظهر خصائص المطاط الفيزيائية والميكانيكية وتوفر للمطاط ميزات تحويله وإعادة تدويره مثل المواد الحرارية البلاستيكية .تم إجراء الكثير من الأبحاث الحديثة في مجاله. تستند الدراسات التي أجريت في السنوات الأخيرة حوله وخصوصًا المطاط الحراري المرن المستند إلى المطاط الطبيعي على تحسين خصائص هذه المواد. تحسين التوافق بين المرحلة الحرارية والمرحلة المرنة هو موضوع يتناوله العديد من الباحثين. يمكن تحسينه عن طريق التعديل الفيزيائي أو التعديل الكيميائي أو التعديل التكنولوجي للمطاط أو المرحلة الحرارية. يمكن تحقيق التعديل الكيميائي للمطاط الحراري الطبيعي عن طريق العديد من التقنيات كما هو موضح في هذه الرسالة. تظهر الأبحاث المجراة في مجال المعدلة والمتوافقة زيادة التفاعلات والالتصاق بين مراحل وتحسين الخصائص بغض النظر عن الخصائص الريولوجية والميكانيكية والديناميكية الميكانيكية والتشكيل المورفولوجي والحراري للخلائط القائمة على البلاستيك.

كلمات مفتاحية

المطاط الحراري المرن ؛ التوافق ؛التعديل الفيزيائي ؛ التعديل الكيميائي ؛ التعديل التكنولوجي ؛التفاعلات ؛الاتصاق الواجهى.