

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ferhat ABBAS, Sétif 1

## THESE

Présentée à

la Faculté de Technologie,  
Département de Génie des Procédés  
Pour l'Obtention du Titre de  
DOCTEUR en SCIENCES

Option: Génie des Polymères

Par

DJETOUI ZOHRA

Préparation, structure et comportement mécanique et  
physico-chimique de composites d'élastomères (NR et SBR)  
et de charge Bio (amidon de blé)•

Soutenue le: 24/09/2017

Devant le jury:

Pr. BENACHOUR Djafer	Université Ferhat Abbas Sétif 1	Président
Pr. DJERBOUA Ferhat	Université Ferhat Abbas Sétif 1	Encadreur
Pr. ROUABAH Farid	Université Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
Dr. KERKOUR A/Hakim	Université A/Rahmane Mira, Béjaïa	Examineur
Dr. DJELLALI Souad	Université El Bachir El Ibrahimi, Bordj Bou Arréridj	Examineur
Dr. REFFAS A/El Baki	Université Mohamed Boudiaf, M'sila	Examineur

## REMERCIEMENTS

Je commence à remercier Allah le tout puissant, pour m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPMP) de l'université Ferhat Abbas, Sétif - 1.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur Ferhat Djerboua, pour la grande qualité de son encadrement scientifique et pour ses remarques pertinentes qui m'ont permis d'élargir ma vision du monde des élastomères aussi bien sur des aspects de la physico-chimie que de la mécanique. Aussi je le remercie pour son énorme aide pour l'aboutissement de ce travail et pour tout ce qu'il a pu m'apprendre durant toutes les années de la réalisation de cette thèse. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler sous sa direction.

J'exprime également mes profonds remerciements à l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse et je remercie sincèrement le professeur Djafer Benachour de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de thèse.

Je tiens aussi à remercier les directeurs et le personnel des deux laboratoires: LMPMP et LPCHPainsi que personnel, précédent et actuel, des deux départements: de génie des procédés et de chimie de l'Université Ferhat Abbas-1 de m'avoir soutenue pour mener à bien ce travail.

Je suis très reconnaissante aux professeurs José Manuel Perenã Conde et Rosario Benavente et au Doctorante Celia qui ont accepté de collaborer avec nous et pour nous avoir permis de réaliser plusieurs tests de caractérisation au niveau du laboratoire de Polymères à l'Institut Ciencia Madrid, Espagne.

Je remercie vivement le Professeur Hanafi Ismail le directeur du Département des Matériaux à l'Université Sains à Pinang, Malaisie, pour son accueil et toutes les discussions que nous avons eues sur le sujet et pour son aide ainsi que l'aide de son étudiante Zulaina pour la réalisation d'une partie des tests de ce travail. Egalement je remercie Dalia du Soudan, Tarek de Syrie, Abd El Malik de Yémen et Abd El Aziz de L'Arabie Saoudite pour le soutien et l'aide qu'ils m'ont apporté durant mon séjour en Malaisie.

Je souhaite également remercier les chefs des entreprises et le personnel des laboratoires des unités de: Sofiplast, Chiali et Calandrage pour leur collaboration et leur aide dans la réalisation des différents tests de caractérisation des échantillons étudiés dans cette thèse.

Je n'oublie pas tous mes professeurs de l'Université Ferhat Abbas-1 et l'ensemble des personnes qui ont intervenus de près ou de loin dans la réalisation de ce travail: chercheurs, ingénieurs et techniciens.

Enfin, je dédie ce travail à ma famille, plus particulièrement à mes chers parents en témoignage de ma profonde affection et mon éternelle reconnaissance pour leur soutien inconditionnel tout au long de ces années de mes études ainsi qu'à mes frères, mes neveux, mes nièces et tous ceux qui m'ont constamment encouragée, soutenue et aidée pour arriver à finaliser ma thèse de Doctorat.

## SOMMAIRE

Remerciements.....	i
Sommaire.....	ii
Liste des tableaux.....	vii
Liste des figures.....	viii
Introduction générale.....	01
<b>Chapitre I: Etude bibliographique</b>	
I.1. Structure et propriétés de l'amidon.....	04
1.1. Introduction.....	04
1.2. Structure morphologique.....	05
1.3. Composition et structure moléculaire.....	07
1.3.1. L'amylose.....	08
1.3.2. L'amylopectine.....	10
1.3.3. Le matériel intermédiaire.....	11
1.4. Ultrastructure des grains d'amidon.....	12
1.5. Evolution structurale du grain d'amidon sous effet hydrothermique.....	14
a) La sorption.....	16
b) Gélatinisation et empesage.....	16
c) Gélification et rétrogradation.....	19
1.6. Modification de l'amidon.....	20
1. Modification chimique.....	21
a) Hydrolyse acide de grains d'amidon.....	21
b) Oxydation.....	22
c) Estérification.....	25
d) Ethérisation.....	27
2. Modification enzymatique de l'amidon.....	28
3. Modification physique de l'amidon.....	29
a) Modification par pyrolyse de l'amidon.....	29
b) Modification par irradiation gamma de l'amidon.....	30
1.7. Amidon thermoplastique et biopolymères.....	30
1.8. L'amidon et l'industrie.....	32
1. Dans le domaine alimentaire.....	32
2. Dans le domaine non alimentaire.....	32
3. Amidon en élément de charge.....	33
a) Mélange polyéthylène/amidon natif.....	33

b) Mélange polyester microbiens/amidon natif.....	33
c) Mélange avec le polyhydroxybutyrate- co- hydroxyvalérate (PHBV).....	33
d) Mélange avec l'acide polylactique (PLA).....	34
I.2. Structure et propriétés du NR et du SBR.....	35
2.1. Introduction.....	35
2.2. Structure et propriétés du NR.....	36
2.2.1. Composition chimique.....	36
2.2.2. Transformation.....	37
1. Première transformation et principaux produits de base.....	38
a) La forme liquide.....	38
b) La forme solide.....	38
2. Deuxième transformation et principaux produits finis.....	38
a) Mastication.....	39
b) Mise en forme.....	39
c) Vulcanisation.....	40
2.2.3. Propriétés spécifiques du NR.....	43
2.3. Structure et propriétés du SBR.....	46
2.3.1. Composition chimique.....	46
2.3.2. Synthèse et différentes formes commerciales du SBR.....	47
2.3.3. Propriétés du SBR.....	49
2.4. Aspects communs du comportement thermomécanique des caoutchoucs.....	49
a) Effet Payne.....	49
b) Effet Mullins.....	50
c) Effet d'hystérésis.....	51
2.5. Applications.....	52
I.3. Renforcement des élastomères par des charges.....	52
3.1. Généralités.....	52
3.2. Mécanismes de renforcement des élastomères.....	53
3.2. 1. Renforcement hydrodynamique.....	55
3.2. 2. Interaction charge-matrice.....	55
a) Concept du caoutchouc lié.....	56
b) Concept du caoutchouc occlus.....	56
3.3. Différents types de charges employées.....	57

a) Le noir de carbone.....	57
b) La silice.....	58
c) L'argile.....	60
3.4. L'utilisation de l'amidon dans l'industrie du caoutchouc.....	63
<b>Chapitre II: Matériaux et techniques de caractérisation</b>	
II.1. Matériaux, préparation des formulations et vulcanisation.....	69
1.1. Matériaux.....	69
1.2. Préparation des formulations.....	69
a) Mastication dans un mélangeur externe.....	71
b) Mastication dans un mélangeur interne.....	71
1.3. Vulcanisation.....	71
II.2. Techniques de caractérisation physico-chimique des mélanges d'élastomères.....	72
2.1. Mesures de gonflement et d'extraction .....	72
a) Gonflement dans l'eau et le toluène.....	72
b) Extraction.....	73
2.2. Mesure de la densité.....	74
2.3. Mesure de la densité de réticulation.....	74
2.4. Test de mesure de mouillabilité.....	76
II.3. Tests d'évaluation des propriétés morphologiques.....	78
1. Microscopie optique.....	79
2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	79
II.4. Tests d'évaluation des propriétés rhéologique.....	79
1. Comportement rhéologique des mélanges d'élastomères chargés d'amidon.....	79
a) Etude rhéométrique sur plastographe Brabender.....	80
b) Détermination de l'indice de fluidité (Melt Flow Index (MFI)).....	80
c) Le rhéomètre capillaire.....	81
d) Le rhéomètre dynamique.....	82
2. Comportement rhéologique des mélanges contenant les agents de vulcanisation.....	83
a) Viscosimètre Mooney.....	84
b) Rhéomètre Monsanto.....	85
II.5. Tests d'évaluation des propriétés mécaniques.....	86
1. Traction uni axiale.....	86
2. Analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA).....	87

3. Mesure de la dureté (SHORE A).....	87
II.6. Tests d'évaluation des propriétés thermiques.....	87
1. Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	87
2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	88
<b>Chapitre III: Résultats et discussion</b>	
III.1. Caractérisation physico-chimique des mélanges d'élastomères.....	89
1.1. Comportement au test de gonflement et d'extraction.....	89
1.1.1. Etude du gonflement des vulcanisats.....	89
a) Dans le toluène.....	89
b) Dans l'eau.....	91
1.1.2. Comportement au test d'extraction.....	93
1.2. Mesure de la densité.....	94
1.3. Mesure de la densité de réticulation.....	95
1.4. Mesure de l'angle de contact et de l'énergie de surface.....	98
III.2. Morphologie.....	101
2.1. Microscopie optique.....	101
2.2. Microscopie électronique en transmission (MET).....	104
III.3. Analyse du comportement rhéologique.....	106
3.1. Comportement rhéologique des mélanges sans agents de vulcanisation.....	106
3.1.1. Test de plastographe Brabender.....	106
3.1.2. Mesure de l'indice de fluidité.....	110
3.1.3. Effet du stockage sur l'indice de fluidité.....	112
3.1.4. La rhéométrie à capillaire.....	114
3.1.5. La rhéométrie dynamique.....	120
3.2. Comportement rhéologique des mélanges contenant les agents de vulcanisation.....	123
3.2.1. Viscosité Mooney.....	123
3.2.2. Cinétique de vulcanisation sur rhéomètre Monsanto.....	125
III.4. Analyse du comportement mécanique.....	132
4.1. Comportement mécanique en traction.....	132
4.2. Comportement mécanique dynamique (DMA).....	138
4.3. Mesure de la dureté (SHORE A).....	143
III.5. Comportement thermique.....	144
5.1. Etude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	144

5.2. Etude par analyse thermogravimétrique (ATG).....	148
<b>Conclusion</b> .....	154
<b>Références</b> .....	158

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1:</b> Pourcentage en amidon dans les céréales, les tubercules et les légumes, forme et dimensions des grains d'amidon.....	05
<b>Tableau I.2:</b> Composition de différents amidons exprimée en % d'amidon sec.....	08
<b>Tableau I.3:</b> Composants du latex.....	37
<b>Tableau I.4:</b> Composants du caoutchouc naturel sec.....	37
<b>Tableau I.5:</b> Formulation des différents systèmes de vulcanisation.....	43
<b>Tableau I.6:</b> Structure des matériaux suivant le type de vulcanisation utilisée.....	43
<b>Tableau II.1:</b> Compositions des formulations utilisées pour la préparation des échantillons.....	70
<b>Tableau II.2:</b> Valeurs des tensions:interfaciale $\gamma_L$ , dispersive $\gamma_L^P$ et polaire $\gamma_L^d$ des liquides utilisés.....	78
<b>Tableau III.1:</b> Valeurs de la densité de réticulation $\overline{CLD}$ des vulcanisats non chargés.....	96
<b>Tableau III.2:</b> Angles de contact ( $\theta$ ), composantes polaires ( $\gamma_s^P$ ) et non polaires ( $\gamma_s^d$ ) et l'énergie de surface ( $\gamma_s$ ) des différents vulcanisats en SBR chargés avec différents teneurs d'amidon.....	100
<b>Tableau III.3:</b> Angles de contact ( $\theta$ ), composantes polaires ( $\gamma_s^P$ ) et non polaires ( $\gamma_s^d$ ) et de l'énergie de surface ( $\gamma_s$ ) des vulcanisats en NR non chargé et chargé de 50 pcr d'amidon.....	100
<b>Tableau III.4:</b> Valeurs du temps $a_{(t,max)}$ des formulations en NR et en SBR chargées avec différents teneurs d'amidon.....	109
<b>Tableau III.5:</b> Résultats issus des courbes de rhéométrie pour l'ensemble des formulations élaborées en NR vulcanisées à 130°C.....	126
<b>Tableau III.6:</b> Résultats issus des courbes de rhéométrie pour l'ensemble des formulations élaborées en NR vulcanisées à 150°C.....	127
<b>Tableau III.7:</b> Résultats issus des courbes de rhéométrie pour l'ensemble des formulations élaborées en SBR vulcanisées à 150°C.....	127
<b>Tableau III.8:</b> Valeurs de Tg des deux vulcanisats non chargés par DMA.....	139
<b>Tableau III.9:</b> Valeurs de la dureté (SHORE A) des vulcanisats en NR et en SBR.....	143
<b>Tableau III.10:</b> Valeurs de Tg des deux élastomères à l'état cru par DSC.....	145

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1:</b> Observation par microscopie électronique à balayage (grossissement×1000) de grains d'amidon de différentes sources: maïs (a), avoine (b), pomme de terre (c), riz (d), tapioca (e) et blé (f).....	06
<b>Figure I.2:</b> Morphologie de l'amidon natif en lumière polarisée.....	07
<b>Figure I.3:</b> Schéma de la structure chimique du D-glucopyranose.....	07
<b>Figure I.4:</b> Schéma de la structure chimique de l'amylose.....	09
<b>Figure I.5:</b> Schéma de l'hélice gauche à 6 unités de l'amylose.....	09
<b>Figure I.6:</b> Schéma de la structure chimique de l'amylopectine.....	10
<b>Figure I.7:</b> Schéma de la structure primaire de l'amylopectine de l'amidon de maïs cireux.....	11
<b>Figure I.8:</b> Schéma de l'ultrastructure d'un grain d'amidon.....	12
<b>Figure I.9:</b> Le granule d'amidon: schéma du niveau moléculaire ( $10^{-9}$ m) au niveau microscopique ( $10^{-5}$ m).....	13
<b>Figure I.10:</b> Image MET d'une coupe ultrafine d'un grain d'amidon de blé hydrolysé durant 8 mois à 20 °C par l'acide chlorhydrique 2.2 N.....	14
<b>Figure I.11:</b> Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins A, B, C et V des amidons.....	14
<b>Figure I.12:</b> Schéma de l'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline d'une chaîne d'amylose de: (A) type A et (B) type B. Projection de la structure dans le plan (a,b).....	15
<b>Figure I.13:</b> Différents états caractéristiques du grain d'amidon sous effet Hydrothermique.....	16
<b>Figure I.14:</b> Thermogrammes de la DSC obtenus pour l'amidon de: blé, maïs cireux, riz, maïs normal et pomme de terre (analysé à 10 °C/min et > 60% d'eau).....	17
<b>Figure I.15:</b> Micrographies montrant l'évolution de la forme et de la taille du granule d'amidon de pois hydroxypropylé durant un chauffage à 10°C/min.....	18
<b>Figure I.16:</b> Courbes représentatives de l'évolution de la viscosité en fonction de la température et du temps pour les amidons de: pomme de terre, blé, maïs, riz, maïs cireux et 53% amylo maïs.....	20
<b>Figure I.17:</b> Principaux groupements intervenant dans la modification de l'amidon.....	21
<b>Figure I.18:</b> Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide de la liaison héli-acétal $\alpha$ [1 → 4] de l'amidon.....	22
<b>Figure I.19:</b> Diagramme montrant les chemins possibles de diffusion de la solution HCl-méthanol à travers le granule d'amidon: $D_1 \rightarrow D_2 \rightarrow D_3$ .....	23
<b>Figure I.20:</b> Oxydation et réticulation par l'hypochlorite.....	24
<b>Figure I.21:</b> Oxydation périodique.....	24

<b>Figure I.22:</b> Schéma réactionnel de l'estérification de l'amidon.....	26
<b>Figure I.23:</b> Schéma réactionnel de l'acétylation de l'amidon.....	26
<b>Figure I.24:</b> Mécanisme de la réaction d'oxydopropylation de l'amidon.....	27
<b>Figure I.25:</b> Granules de blé partiellement dégradés traités par l' $\alpha$ -amylase pancréatique observés par: a) (SEM) et b) (TEM).....	28
<b>Figure I.26:</b> Granules de maïs cireux traités par l' $\alpha$ -amylase pancréatique observés par SEM avec des diamètres: a) ( $< 15 \mu\text{m}$ ) et b) ( $\geq 15 \mu\text{m}$ ).....	29
<b>Figure I.27:</b> Observation en microscopie électronique à balayage d'un amidon de blé à l'état natif (à gauche) et d'un amidon plastifié avec du glycérol par extrusion (à droite).....	31
<b>Figure I.28:</b> Structure chimique du polyhydroxybutyrate- co- hydroxyvalérate (PHBV).....	34
<b>Figure I.29:</b> Structure chimique de l'acide polylactique (PLA).....	35
<b>Figure I.30:</b> Structure chimique du cis-1,4-polyisoprène.....	36
<b>Figure I.31:</b> Photo montrant la saignée de l'hévéa Brasiliensis.....	37
<b>Figure I.32:</b> Principaux élastomères consommés dans le monde.....	39
<b>Figure I.33:</b> Effet de la densité de réticulation sur les propriétés mécaniques d'un caoutchouc vulcanisé.....	40
<b>Figure I.34:</b> Diagramme montrant l'histoire de la vulcanisation par le soufre en présence des accélérateurs.....	41
<b>Figure I.35:</b> a) Chaîne de polyisoprène (sphère noir: simple liaison entre 2 carbone, sphère blanche: double liaison, sphère grise : groupe méthyle), b) et c) empaiquetage des chaînes dans la maille cristalline.....	45
<b>Figure I.36:</b> Courbe contrainte-déformation et imageries de diffraction aux rayons X aux grands angles (WAXD) d'un échantillon de NR vulcanisé par du soufre soumis à un cycle de déformation à $0^\circ\text{C}$ .....	45
<b>Figure I.37:</b> Structure des monomère: (a) butadiène et (b) styrène.....	47
<b>Figure I.38:</b> Structure du copolymère styrène butadiène rubber (SBR).....	47
<b>Figure I.39:</b> Configurations possible du butadiène dans la chaîne polymérique du SBR.....	48
<b>Figure I.40:</b> Effet Payne dans un réseau PDMS chargé par 40pcr de silice (module élastique, de perte et facteur de perte.....	50
<b>Figure I.41:</b> Représentation de l'effet Mullins lors d'un chargement cyclique d'un élastomère en traction.....	51
<b>Figure I.42:</b> Première et deuxième boucle d'hystérésis pour le SBR 1502 pour:(a) non chargé et (b) chargé à 60 pcr de noir de carbone N-330.....	52
<b>Figure I.43:</b> Schéma montrant les différentes échelles de taille des charges.....	54
<b>Figure I.44:</b> Morphologie des mélanges caoutchouc chargés.....	56

<b>Figure I.45:</b> Structure du noir de carbone.....	57
<b>Figure I.46:</b> Différentes échelles des particules constituant la silice de précipitation.....	59
<b>Figure I.47:</b> Schéma du processus de l'auto-assemblage.....	60
<b>Figure I.48:</b> Micrographie SEM du nanocomposite NR/SiO <sub>2</sub> .....	60
<b>Figure I.49:</b> Schéma représentant les différents types de systèmes argile/polymère.....	61
<b>Figure I.50:</b> Courbe représentant la variation de la contrainte en fonction de l'allongement à la rupture pour des composites de caoutchouc naturel renforcé par l'argile (NaMMT).....	62
<b>Figure I.51:</b> Courbes montrant la variation de la contrainte en fonction de la déformation du SBR renforcé par différents modificateurs.....	65
<b>Figure I.52:</b> Micrographes obtenus par SEM de: a- amidon non modifié; b-amidon non modifié (15phr) /NR; c- amidon modifié (5phr)/NR; d- amidon modifié (15phr) /NR.....	66
<b>Figure II.1:</b> Accélérateurs utilisés dans cette étude.....	70
<b>Figure II.2:</b> Photo montrant le montage de l'extraction par Soxhlet.....	73
<b>Figure II.3:</b> Photo montrant le montage de l'appareil du type Krüss FM 40 Easy – Drop.....	76
<b>Figure II.4:</b> Illustration de l'angle de contact.....	78
<b>Figure II.5:</b> Rhéomètre Mooney MV 2000E et son rotor strié.....	84
<b>Figure II.6:</b> Mise en place: (a) du disque inférieur (b) du disque supérieur.....	84
<b>Figure II.7:</b> Courbe de cuisson typique d'un élastomère.....	86
<b>Figure II.8:</b> Schéma montrant la valeur de la température de transition vitreuse T <sub>g</sub> .....	88
<b>Figure III.1:</b> Graphes montrant la cinétique de gonflement des vulcanisats en: a) NR et b) SBR chargés avec différentes teneur d'amidon dans le toluène.....	90
<b>Figure III.2:</b> Graphes montrant la cinétique de gonflement des vulcanisats en NR à: (a) 25 °C, (b) 50 °C et (c) 80 °C chargés avec différentes teneurs d'amidon dans l'eau.....	92
<b>Figure III.3:</b> Graphes montrant la cinétique de gonflement des vulcanisats en SBR à:(a) 25 °C, (b) 50 °C et c) 80 °C chargés avec différentes teneurs d'amidon dans l'eau.....	93
<b>Figure III.4:</b> Graphes montrant les variations de m/m <sub>0</sub> des vulcanisats en NR en fonction de la teneur en amidon lors de l'extraction avec: (a) le toluène et (b) l'eau chaude.....	94
<b>Figure III.5:</b> Graphes montrant les variations de m/m <sub>0</sub> des vulcanisats en SBR en fonction de la teneur en amidon lors de l'extraction avec: (a) le toluène et (b) l'eau .....	94
<b>Figure III.6:</b> Graphe représentant les valeurs de la densité des vulcanisats en NR et en SBR en fonction de la teneur en amidon.....	95

<b>Figure III.7:</b> Prise en toluène Q (■) et densité de réticulation $\overline{CLD}$ (●) des vulcanisats en: (a) NR et (b) SBR chargés de différentes teneur d'amidon.....	97
<b>Figure III.8:</b> Variation d'angle de contact en fonction de la teneur en amidon pour des vulcanisats en NR et en SBR .....	99
<b>Figure III.9:</b> Micrographies optiques de l'amidon de blé en suspension dans l'eau avec différents agrandissements.....	101
<b>Figure III.10:</b> Micrographies optiques de l'amidon de blé en suspension dans la solution de Lugol avec différents agrandissements .....	102
<b>Figure III.11:</b> Micrographies optiques des films en NR vulcanisés contenant 20 pcr de l'amidon de blé, non traités par la solution de Lygol, avec différents agrandissements .....	102
<b>Figure III.12:</b> Micrographies optiques des films en NR vulcanisés contenant 20 pcr de l'amidon de blé, traités par la solution de Lugol, avec différents agrandissements .....	103
<b>Figure III.13:</b> Micrographies optiques des films en NR vulcanisés contenant 35 pcr de l'amidon de blé, traités par la solution de Lugol, avec différents agrandissements .....	103
<b>Figure III.14:</b> Micrographies optiques des films en SBR vulcanisés contenant 35 pcr de l'amidon de blé, traités par la solution de Lugol, avec différents agrandissements .....	103
<b>Figure III.15:</b> Images MET des grains natifs d'amidon de blé à différentes barres d'échelle: 50, 30 et 20 $\mu$ m.....	104
<b>Figure III.16:</b> Images MET des vulcanisats en NR contenant: (a) 5, (b) 20 et (c) 35 pcr d'amidon de blé.....	105
<b>Figure III.17:</b> Images MET des vulcanisats en SBR contenant:(a) 5, (b) 20et (c) 35 pcr d'amidon de blé.....	105
<b>Figure III.18:</b> Courbes typique représentant la variation du couple en fonction du temps pour les deux formulations chargées de 35 pcr d'amidon: (a) NR et (b) SBR.....	107
<b>Figure III.19:</b> Variation des deux couples maximal et du couple stationnaire relatifs en fonction de la teneur en amidon des formulations: (a) NR et (b) SBR.....	108
<b>Figure III.20:</b> Variation de l'indice de fluidité en fonction du taux d'amidon pour des formulations en: (a) NR et (b) SBR à différentes températures.....	110
<b>Figure III.21:</b> Variation de l'indice de fluidité en fonction de la température.....	111
<b>Figure III.22:</b> Variation de l'indice fluidité, mesuré après un mois du stockage, en fonction du taux d'amidon.....	112
<b>Figure III.23:</b> Variation de l'indice de fluidité, mesuré après un mois du stockage, en fonction de la température.....	114

<b>Figure III.24:</b> Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des formulations en NR chargées avec différents teneurs d'amidon à: (a) 130, (b) 140, (c) 150 et (d) 160°C.....	115
<b>Figure III.25:</b> Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des formulations en SBR chargées avec différents teneurs d'amidon à: (a) 130, (b) 140, (c) 150 et (d) 160°C.....	116
<b>Figure III.26:</b> Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement des formulations en NR chargées avec différents teneurs d'amidon à: (a) 130, (b) 140, (c) 150 et (d) 160°C.....	118
<b>Figure III.27:</b> Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement des formulations en SBR chargées avec différents teneurs d'amidon à: (a) 130, (b) 140, (c) 150 et (d) 160°C.....	119
<b>Figure III.28:</b> Evolution des modules ( $G'$ et $G''$ ), du facteur de perte ( $\tan \delta$ ) et de la viscosité dynamique complexe en fonction de la fréquence ( $\omega$ ) à 130°C des formulations en NR chargées de: 0, 5 et 50 pcr d'amidon.....	122
<b>Figure III.29:</b> Evolution des modules ( $G'$ et $G''$ ), du facteur de perte ( $\tan \delta$ ) et de la viscosité dynamique complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence ( $\omega$ ) à 130°C des formulations en SBR chargées de: 0, 5 et 50 pcr d'amidon.....	123
<b>Figure III.30:</b> Courbes typiques montrant les variations des viscosités Mooney en fonction du temps à la température de 100°C des deux vulcanisats: (a) NR0 et (b) SBR0.....	124
<b>Figure III.31:</b> Courbes montrant les variations des viscosités Mooney en fonction des différents teneurs en amidon.....	125
<b>Figure III.32:</b> Courbes de rhéométrie typique d'un élastomère.....	126
<b>Figure III.33:</b> Courbe montrant la variation du temps d'induction, $t_{S1}$ , en fonction des différents teneurs en amidon.....	128
<b>Figure III.34:</b> Courbe montrant la variation du temps de cuisson, $t_{S90}$ , en fonction des différents teneurs en amidon.....	129
<b>Figure III.35:</b> Courbe montrant la variation de la vitesse de cuisson, CRI, en fonction des différents teneurs en amidon.....	129
<b>Figure III.36:</b> Courbe montrant la variation du couple minimal, $C_{min}$ , en fonction des différents teneurs en amidon.....	130
<b>Figure III.37:</b> Courbe montrant la variation du couple maximal, $C_{max}$ , en fonction des différents teneurs en amidon.....	131
<b>Figure III.38:</b> Courbe montrant la variation de la différence de couple, $\Delta C$ , en fonction des différents teneurs en amidon.....	131
<b>Figure III.39:</b> Variation de la contrainte en fonction de l'allongement pour les vulcanisats élaborés en NR avec différents teneurs en amidon.....	133
<b>Figure III.40:</b> Variation de la contrainte en fonction de l'allongement pour les vulcanisats élaborés en SBR avec différents teneurs en amidon.....	134

<b>Figure III.41:</b> Histogramme montrant les variations du module d'élasticité $E$ à 100 et à 300% des vulcanisats en NR en fonction de la teneur en amidon.....	135
<b>Figure III.42:</b> Histogramme montrant les variations du module d'élasticité $E$ à 100% vulcanisats en SBR en fonction de la teneur en amidon.....	135
<b>Figure III.43:</b> Graphes montrant les variations de la contrainte et de l'allongement à la rupture relative en fonction de la teneur en amidon des vulcanisats en NR.....	136
<b>Figure III.44:</b> Graphes montrant les variations de la contrainte et de l'allongement à la rupture relative en fonction de la teneur en amidon des vulcanisats en SBR.....	136
<b>Figure III.45:</b> Graphes montrant les variations de l'énergie à la rupture relative en fonction de la teneur en amidon des vulcanisats en: (a) NR et (b) SBR.....	137
<b>Figure III.46:</b> Evolution de $E'$ (a), $E''$ (b) et $\tan\delta$ (c) en fonction de la température pour le vulcanisat NR0 à différentes fréquences .....	138
<b>Figure III.47:</b> Evolution de $E'$ (a), $E''$ (b) et $\tan\delta$ (c) en fonction de la température pour le vulcanisat SBR0 à différentes fréquences .....	139
<b>Figure III.48:</b> Evolution de $E'$ (a), $E''$ (b) et $\tan\delta$ (c) en fonction de la température pour les vulcanisats préparés à base du NR avec différentes teneurs en amidon.....	141
<b>Figure III.49:</b> Evolution de $E'$ (a), $E''$ (b) et $\tan\delta$ (c) en fonction de la température pour les vulcanisats préparés à base du SBR avec différentes teneurs en amidon.....	141
<b>Figure III.50:</b> Evolution de la température de transition vitreuse $T_g$ (par DMA) en fonction des différentes teneurs en amidon.....	143
<b>Figure III.51:</b> Thermogrammes de DSC du NR pur.....	144
<b>Figure III.52:</b> Thermogrammes de DSC du SBR pur.....	145
<b>Figure III.53:</b> Thermogrammes de DSC des différents vulcanisats à base du NR avec différentes teneurs en amidon.....	146
<b>Figure III.54:</b> Thermogrammes de DSC des différents vulcanisats à base du SBR avec différentes teneurs en amidon.....	146
<b>Figure III.55:</b> Evolution de la température de transition vitreuse $T_g$ (par DSC) pour les vulcanisats en NR et en SBR chargés avec différentes teneurs en amidon.....	147
<b>Figure III.56:</b> Evolution de la capacité calorifique ( $C_p$ ) en fonction des différentes teneurs en amidon.....	148
<b>Figure III.57:</b> Thermogrammes ATG et DTG du NR cru et (b) DTG des.....	149
<b>Figure III.58:</b> Thermogrammes ATG et DTG du SBR cru sous $N_2$ .....	150
<b>Figure III.59:</b> Thermogrammes ATG et DTG de l'amidon sous $N_2$ .....	150

**Figure III.60:** Thermogrammes obtenus à 10 °C/min sous N<sub>2</sub>: (a) ATG et (b) DTG des différents vulcanisats à base du NR.....152

**Figure III.61:** Thermogrammes obtenus à 10 °C/min sous N<sub>2</sub>: (a) ATG et (b) DTG des différents vulcanisats à base du SBR.....153

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **Introduction générale**

### **Contexte de l'étude**

A l'échelle mondiale, des millions de tonnes de caoutchouc naturel et synthétique sont produites (commercialisées et consommées) chaque année. Le caoutchouc naturel est un hydrocarbure polymérique renouvelable produit par des centaines d'espèces d'arbres et de plantes dans de nombreuses parties du monde. Les caoutchoucs synthétiques sont issus de l'industrie pétrochimique. La production du pneumatique consomme en grande quantité ces deux types d'élastomères dont le caoutchouc naturel (NR) et le copolymère styrène butadiène rubber (SBR) représentent le volume le plus utilisé. Les élastomères se caractérisent par leur très grande déformabilité. Ils peuvent subir de grandes déformations réversibles avant rupture (jusqu'à 1000%). De plus, ils restent élastiques sur une gamme beaucoup plus étalée de température (-50°C à 150°C) ce qui permet leurs utilisations dans le domaine des pneumatiques. Le caoutchouc naturel est utilisé plus dans les flancs et la bande de roulement des pneumatiques poids lourds et d'avion dû à sa haute résistance et son faible échauffement. Par contre il est utilisé en couplage avec le copolymère styrène-butadiène dans la bande de roulement des pneus tourisme. La bande de roulement est la partie du pneumatique en contact avec le sol. Elle est constituée d'un mélange de polymère renforcé pour résister à l'abrasion, aux déchirures et au vieillissement [1-4]. L'histoire des charges avec les caoutchoucs est presque aussi ancienne que l'utilisation du caoutchouc naturel lui-même. Par la suite, l'utilisation de ces charges s'est avérée indispensables pour l'amélioration des propriétés des élastomères synthétiques et l'augmentation des performances globales du matériau. Les charges les plus communément utilisées dans les caoutchoucs pour des applications dans la bande de roulement des pneus sont le noir de carbone et la silice [5-7].

Récemment les préoccupations humaines et les enjeux industriels s'orientent tous vers la préservation de l'environnement. Afin de diminuer les déchets polluants et les rejets, dans l'atmosphère, des gaz à effet de serre et sous l'égide des Nations Unies, différents accords: de Rio de Janeiro, de Kyoto et récemment de Paris ont été signés par une grande majorité de pays industrialisés. En effet, de nombreuses recherches tentent d'améliorer les propriétés des matériaux d'origines naturelles afin de substituer une partie partielle ou totale des matériaux d'origines fossiles. En plus, un intérêt majeur a été amené dans l'industrie des pneumatiques afin de proposer une alternative à l'utilisation actuelle du noir de carbone et de la silice et au même temps de développer des charges renforçantes biodégradables à base d'amidon de maïs qui présente un impact positif sur l'environnement et permet de réduire la consommation d'énergie et l'émission de CO<sub>2</sub> [8-13].

Dans ce contexte, il est, en effet d'actualité d'étudier l'effet de l'amidon (qui est une charge issue de la biomasse) sur la structures et les propriétés associées aux composites obtenus afin de pouvoir ajuster l'utilisation de ces matériaux à des applications variées.

Dans la présente étude, deux séries de matériaux constituées de deux élastomères, à savoir du NR et du SBR, ont été élaborées contenant chacune différents taux d'amidon. Les mélanges ont été réalisés en suivant l'une des deux méthodes de mise en œuvre suivantes: soit ils sont cisailés dans un mélangeur externe à deux cylindres, soit ils sont malaxés dans un mélangeur interne. Pour la préparation de nos formulations, le système de vulcanisation a été maintenu constant. Le seul paramètre que nous avons choisi de faire évoluer dans la formulation, est la quantité de charge ajoutée. Les objectifs de cette thèse sont multiples et visent, d'une manière générale, à étudier et comprendre le rôle de l'amidon sur les propriétés physico-chimiques des matériaux préparées. Notre but principal est de mieux comprendre l'impact de l'incorporation de cette charge d'origine botanique sur les propriétés mécanique des deux systèmes d'élastomères.

### **Plan de la thèse**

Ce manuscrit de thèse est développé en trois chapitres. Dans le premier chapitre, une étude bibliographique a été introduite concernant la structure et les propriétés de l'amidon et les deux élastomères, le NR et le SBR, entrant essentiellement dans la composition de la bande de roulement des pneumatiques. Nous proposons également un aperçu sur leurs applications et les lois de comportement mécanique telles que rapportées dans la littérature. De plus, un accent particulier est mis en ce qui concerne le renforcement des élastomères par des charges, les différents types de charges employées et sur la caractérisation de l'amidon en tant que charge biodégradable utilisée dans l'industrie du caoutchouc.

Le second chapitre décrit les différentes étapes d'élaboration des formulations, chargées de différentes teneurs d'amidon, et rapporte également les techniques et/ou protocoles expérimentaux de caractérisation des composites que nous allons étudier et qui vont nous permettre d'obtenir des informations sur le comportement mécanique. Le troisième chapitre résume les résultats obtenus et se décompose en quatre parties. Dans la première partie nous présentons l'influence des différentes teneurs en amidon sur les propriétés physiques et morphologiques des vulcanisats étudiés. La deuxième partie concerne le comportement rhéologique, étudié par rhéomètre à capillaire et par DMA, des deux élastomères. La troisième partiedétaillera les propriétés mécaniques des composites aux grandes déformations lors d'essais de traction simple et discutera l'étude des propriétés mécaniques des composites par analyse mécanique dynamique (DMA). Dans la quatrième partie des expériences

d'analyse thermique ont été réalisées sur les systèmes vulcanisés par analyse thermomécanique (TMA et DTMA) et par analyse enthalpique différentielle (DSC) et les résultats obtenus sont comparés aux résultats obtenus dans la littérature.

Enfin, la conclusion résumera les principaux résultats et dégagera les perspectives envisagées pour la poursuite de l'étude.

**CHAPITRE I**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **I.1. Structure et propriétés de l'amidon**

### **1.1. Introduction**

L'amidon est la substance de réserve la plus répandue chez les végétaux supérieurs. Ce polymère de glucose est synthétisé par la photosynthèse à partir de l'énergie solaire. Les principales sources d'amidon au niveau mondial sont le maïs, la pomme de terre et le blé et il y a aussi d'autres sources minoritaires comme le manioc, le riz ou les légumes. La source potentielle d'amidon la plus importante est représentée par les grains de céréales (40 à 90 % de leur poids sec), les graines de légumineuses (30 à 70 % de leurs poids sec) et les tubercules (65 à 85 % de leurs poids sec) et le tableau **I.1** montre la teneur en amidon dans les céréales, les tubercules et les légumes ainsi que la forme et les dimensions des grains d'amidon [14]. L'amidon constitue une source énergétique indispensable à l'alimentation des êtres vivants, en particulier à celle de l'homme, mais il est utilisé également dans un grand nombre d'applications industrielles par sa disponibilité, son faible coût et il entre dans la composition de très nombreux produits, alimentaires ou non alimentaires dans le domaine du textile, de la colle, de l'adhésif et de la papeterie [14-18].

L'amidon s'est imposé à partir du XIX<sup>ème</sup> siècle, époque à laquelle les Européens ont réagi à l'insuffisance de sucre de canne et cherchèrent à obtenir des produits de substitution à partir d'autres plantes. La maîtrise de l'extraction industrielle de l'amidon a permis de développer de nouveaux produits dérivés, ou amidons modifiés, destinés à la fabrication d'emballages biodégradables ou de solutions pharmaceutiques. De tels amidons modifiés s'obtiennent par des transformations physiques, chimiques ou enzymatiques [16].

Depuis près d'un siècle, de très nombreuses recherches ont été réalisées dans le but d'élucider la structure du grain d'amidon, en vue de comprendre son comportement physico-chimique. La connaissance dans ce domaine a pu progresser rapidement grâce à l'utilisation de méthodes d'analyse physique et biochimique (diffractométrie des rayons X, microscopie électronique, mesures spectrales, chromatographie, enzymologie...). Les résultats expérimentaux montrent des particularités propres à chaque type de grain d'amidon. L'étude de grain d'amidon à l'état natif, n'a pas apporté beaucoup de renseignements sur sa structure. Il apparaît qu'il est souvent nécessaire pour accéder à son organisation interne, de suivre son évolution soit au cours des transformations physiologiques de la plante (maturation et germination des graines par exemple), soit in vitro au cours de traitements ou de dégradations contrôlés et progressifs [14].

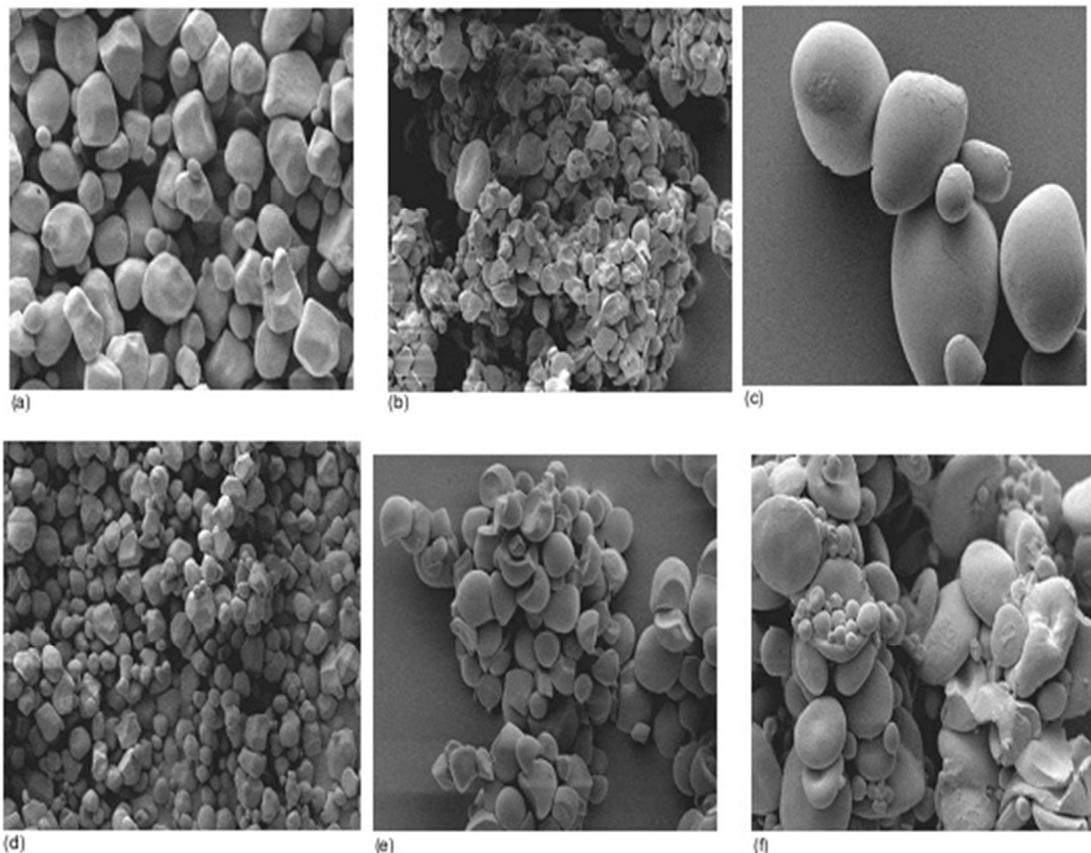
**Tableau I.1:** Pourcentage en amidon dans les céréales, les tubercules et les légumes, forme et dimensions des grains d'amidon [14].

Origine botanique	% en amidon de leur poids sec	Forme	Diamètre en $\mu\text{m}$
<b>Céréales</b>			
Avoine vêtue	41.5-43.3	Lenticulaire, polyédrique	5-15
nue	63.8-67.0		
Blé	67.2-68.4		
Maïs normal	71.0-74.0		
Mil	68.0-69.6	Lenticulaire	2-5
Orge vêtue	54.8-59.3		
nue	64.9-68.2	polyédrique	20-30
Riz	74.6-88.0		
Seigle	60.3		
<b>Tubercules</b>			
Igname	68.5-82.8	Polyédrique, sphérique, ovoïde	1-70
Manioc	85.0-86.6	Hémisphérique, sphérique	5-35
Patate douce	69.2-72.0	Polyédrique	10-25
Pomme de terre	65.0-85.0	Ellipsoïdale	15-100
<b>Légumineuses</b>			
Arachide	0.9-6.9	Sphérique	6
Fève-Féverole	30.0-43.0	ovoïde	17-31
Haricot	30.0-35.0	Réniforme	5-10
Lentille	55.0-68.0		
Pois lisse	43.0-48.0		
Pois ridé	32.0-37.0	Rosette (composé)	30-40

## 1.2. Structure morphologique

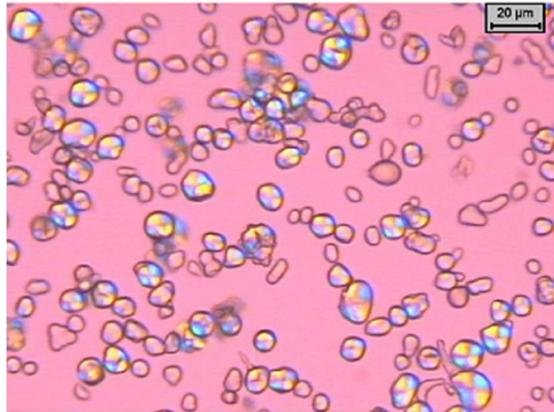
L'amidon se trouve dans la nature sous forme de granules insolubles dans l'eau à température ambiante et dont la taille varie entre 2 et 100  $\mu\text{m}$ . Le granule d'amidon est

partiellement cristallin. La taille, la forme et la position du hile (point de départ de croissance) du grain d'amidon sont spécifiques de chaque espèce végétale [14,15,19]. Les amidons de différentes origines botaniques montrent une différence morphologique (voir la figure I.1). Les amidons de céréales, par exemple, sont très polymorphes: on observe des grains volumineux de formes lenticulaires (blé, seigle et orge) avec un hile centré. Les amidons de légumineuses sont réniformes avec un hile central allongé ou étoilé. Cela représente en fait un ensemble de fissures internes qui, vues dans l'espace, correspondent à des plans de rupture [14].



**Figure I.1:** Observation par microscopie électronique à balayage (grossissement  $\times 1000$ ) de grains d'amidon de différentes sources: maïs (a), avoine (b), pomme de terre (c), riz (d), tapioca (e) et blé (f) [19].

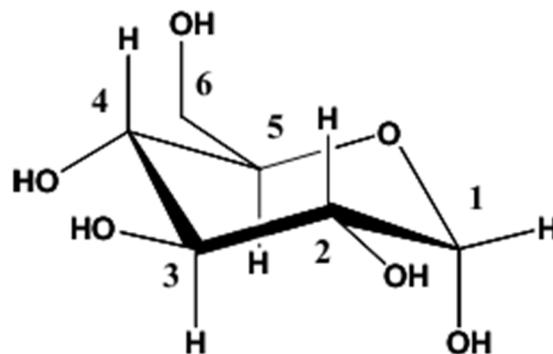
L'observation en microscopie à lumière polarisée du grain d'amidon montre l'apparition d'une croix noire de polarisation appelée croix de Malte dont l'intersection des branches se situe au niveau du hile (voir la figure I.2). Cette biréfringence est une caractéristique de la phase cristalline et indique que les macromolécules sont orientées radialement dans le grain [20,21].



**Figure I.2:** Morphologie de l'amidon natif en lumière polarisée [21].

### 1.3. Composition et structure moléculaire

L'amidon est un homopolymère: il est formé par l'assemblage de très nombreuses unités d'une même molécule, un sucre à six carbones, ou hexose, nommé  $\alpha$ -D-glucopyranose (voir la figure I.3). L'amidon est formé de 98 à 99 % d'unités monomères de D-glucose qui sont reliées entre elles, majoritairement à 95 à 96 %, par des liaisons de type  $\alpha$  [1 $\rightarrow$ 4] et, dans une moindre mesure de 4 à 5 %, par des liaisons de type  $\alpha$  [1 $\rightarrow$ 6]. Les grains d'amidon peuvent se dissoudre dans des solvants tels que le diméthyle de sulfoxyde (DMSO) et se fractionner en deux principaux types de structures chimiques différentes appelés amylose et amylopectine [14-16].



**Figure I.3:** Schéma de la structure chimique du D-glucopyranose.

La fraction non glucidique représente environ 0,5 à 2 % de leur composition chimique totale (voir le tableau I.1). Les impuretés résistantes à la purification sont constituées de lipides, de protéines (enzymes), de nucléotides et de matières minérales. Malgré leur faible quantité, ces matières non glucidiques peuvent influencer considérablement la modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon [14].

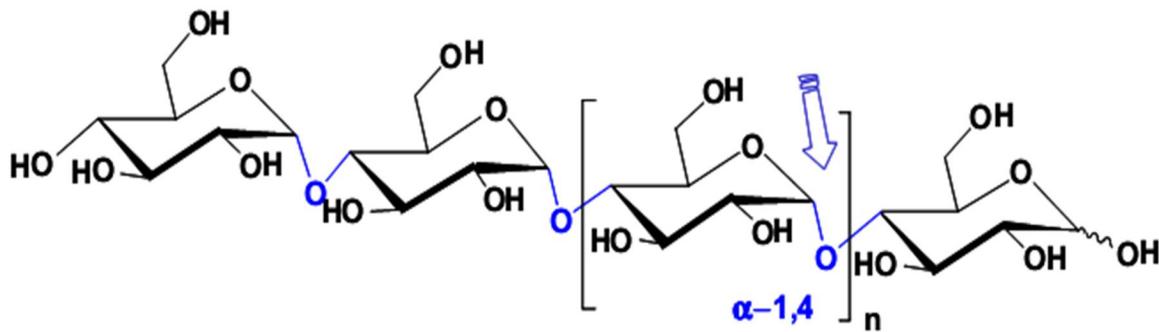
**Tableau I.2:** Composition de différents amidons exprimée en % d'amidon sec [14].

Amidons	Protéines	Lipides	Cendres	phosphore	Amylose
<b>Céréales</b>					
Avoine	0,24	1,3	/	/	27
Blé	0,33	1,12	0,3	0,05	26
Maïs cireux	0,10	0,23	0,1	0,003	< 1
Maïs normal	0,30	0,61-0,65	0,1	0,015	28
Maïs riche en amylose	0,50	1,11	0,2	0,03	52-80
Orge	0,11	1,0	/	0,03	22
Riz	/	1,04	/	/	14-32
Seigle	/	0,54-0,62	/	/	/
<b>Tubercules</b>					
Manioc	0,1	0,1	0,3	/	17
Pomme de terre	0,05	0,09	0,3	0,04	23
<b>Légumineuse</b>					
Féverole	0,16	0,06	0,07	0,02	24
Pois lisse	0,19	0,18	0,05-0,22	0,04	35
Pois ridé	0,23	/	0,11	0,03	66
<b>Fruits</b>					
Banane	0,32	/	/	0,02	16
Mangue	0,25	/	/	0,02	24
Pomme	0,10	/	/	0,03	19

### 1.3.1. L'amylose

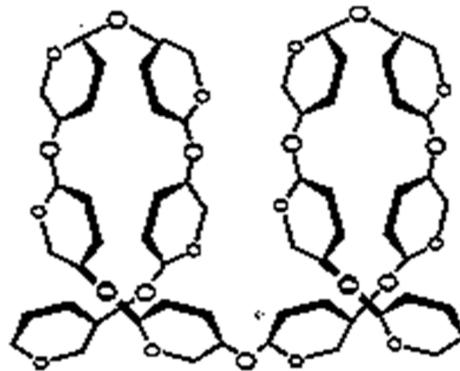
L'amylose représente de 15 à 25 % de l'amidon sec suivant son origine botanique [14]. Il s'agit d'une macromolécule de structure linéaire formée de résidus glucopyranoses reliés entre eux par des liaisons  $\alpha$ -(1-4) (figure I.4). Quelques ramifications du type  $\alpha$  [1→6] ont été mises en évidence, au taux d'une liaison pour plusieurs milliers de résidus glucose.

L'amylose native est une très grande macromolécule avec un degré de polymérisation moyen ( $\overline{DP}$ ) pouvant varier de 200 à 6000 suivant l'origine botanique de l'amidon et sa masse molaire moyenne en poids est comprise entre  $10^5$  à  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup>. Une extrémité de la chaîne porte le groupement pseudo-aldéhydique réducteur, l'autre un résidu sans groupement réducteur [14,16-20,22-26].



**Figure I.4:** Schéma de la structure chimique de l'amylose.

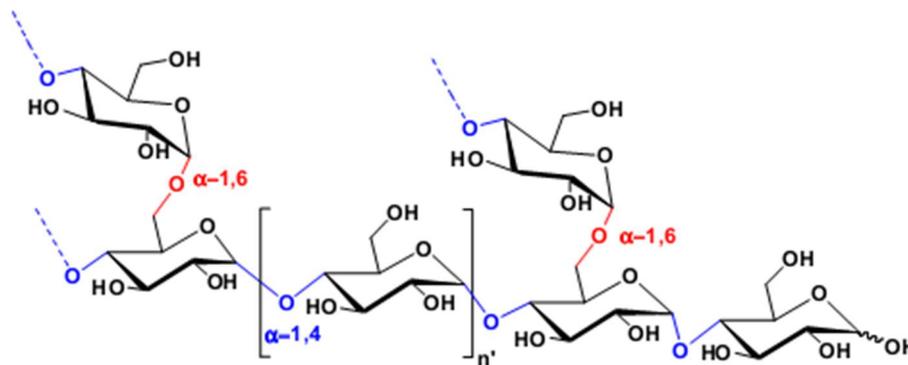
L'amylose peut adopter une structure en hélice gauche à 6 glucoses par tour stabilisée par des liaisons hydrogène intramoléculaires (voir la figure I.5). Il résulte de cette conformation hélicoïdale la formation d'une cavité interne hydrophobe d'un diamètre d'environ 4,5 Å permettant ainsi à l'amylose de complexer des molécules apolaires telles que le butanol, des acides gras, l'iode moléculaire ou des tensioactifs [15,16,22-24,27-29].



**Figure I.5:** Schéma de l'hélice gauche à 6 unités de l'amylose.

### 1.3.2. L'amylopectine

L'amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons dont la teneur varie de 30 à 99 % suivant son origine botanique. C'est un polymère ramifié en forme de grappe où les unités glucosyl sont principalement reliées par des liaisons  $\alpha$ -(1-4) et de 5-6 % de liaisons de type  $\alpha$ -(1-6) (figure I.6).



**Figure I.6:** Schéma de la structure chimique de l'amylopectine.

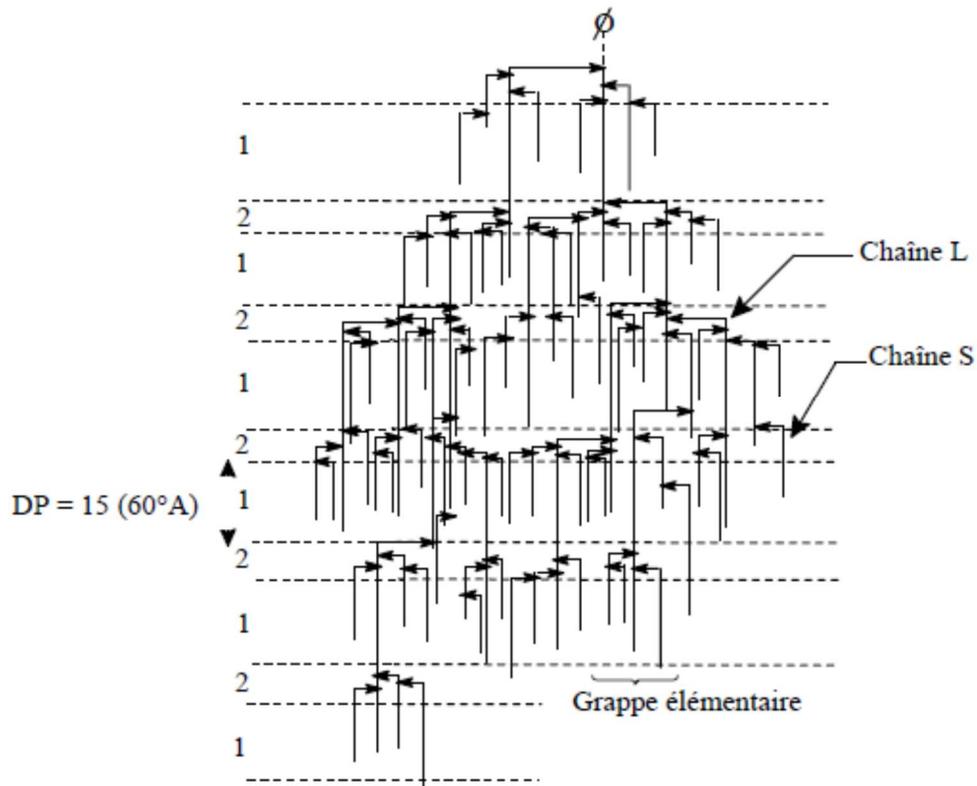
La macromolécule d'amylopectine est généralement considérée comme la plus volumineuse des molécules biologiques et les masses moléculaires se situent entre  $10^7$  et  $10^8$  g.mol<sup>-1</sup>. Les liaisons  $\alpha$ -(1,6) forment des ramifications qui se branchent tous les 20 à 25 résidus environ, ce type de liaison donne à l'amylopectine une structure de type buisson [14,16,17].

La déramification de l'amylopectine de l'amidon de maïs cireux par l'utilisation successive des enzymes et par l'hydrolyse par acide ménagé, permet de proposer un modèle statistique de la structure primaire de la macromolécule d'amylopectine formé de trois types de chaînes:

- Des chaînes courtes (**S**, short ou **A**) de  $\Delta P$  15 à 20,
- Des chaînes longues (**L**, long ou **B**) de  $\Delta P$  30 à 45 et
- Des chaînes de  $\Delta P > 60$  (chaînes **C**).

Il apparaît que cette structure peut être représentée par un ensemble de grappes de chaînes courtes (**S**), interne ou externe, formant les arborescences terminales, reliées entre elles par des chaînes plus longues (**L**), chaînes internes formant l'ossature de la macromolécule, et une chaîne **C** porte l'unique extrémité réductrice de la chaîne. L'organisation de ces chaînes est illustrée sur la figure I.7. Les chaînes de type **A** constituent les régions cristallines présentes dans les granules d'amidon organisés sous forme de grappes (zone 1). Ces chaînes courtes forment une structure ordonnée en double hélice. Les zones de branchement (zone 2) constituent les régions amorphes dans le granule d'amidon et  $\Phi$  correspond au groupement

réducteur de la chaîne. Les différences de structure fine existant entre les amylopectines d'amidon de diverses origines botaniques tiennent essentiellement au taux de ramification de la macromolécule (rapport de chaînes longues sur chaînes courtes) qui serait voisin de 5-6 pour les amylopectines de tubercules et varie de 8 à 10 pour les amylopectines de céréales et de légumineuses [14-16,23-27,29].



**Figure I.7:** Schéma de la structure primaire de l'amylopectine de l'amidon de maïs cireux [14].

Dans le modèle de cluster, pour l'amylopectine de maïs, chaque chaîne L porte 1,44 grappe constituée de 3,22 chaînes S. De plus, chaque grappe est séparée de la suivante par en moyenne 22 glucoses. Le nombre de chaînes S est donc plus grand que celui des chaînes longues. Par conséquent, la capacité de l'amylopectine à complexer l'iode moléculaire (au maximum 1 mg d'iode pour 100 mg d'amylopectine) est nettement moindre que celle de l'amylose (jusqu'à 20 mg d'iode pour 100 mg d'amylose) [22,23].

### 1.3.3. Le matériel intermédiaire

Le matériel intermédiaire est formé d'une gamme de structures dont le taux de ramification est intermédiaire entre celui de l'amylose et l'amylopectine qui possède de même des propriétés intermédiaires entre celle de l'amylose (fixation importante de l'iode

moléculaire) et de l'amylopectine (faible pourcentage de dégradation  $\beta$ -amylolytique). La quantité de ce matériel intermédiaire varie selon la teneur en amylose et l'origine botanique. Il peut constituer de 5 à 7 % du poids total des amidons normaux de céréales et de pomme de terre. Les amidons riches en amylose, tels que l'amylomais et le pois ridé, possèdent une teneur élevée en matériel intermédiaire, il peut dépasser 10 %, avec un degré de polymérisation compris entre 50 et 200. Cette fraction est elle même hétérogène puisqu'il a été mis en évidence la présence de chaînes linéaires et d'un matériel faiblement ramifié à bas poids moléculaire ( $< 10^6$ ), de structure intermédiaire entre celle de l'amylose et l'amylopectine [14,23,24].

#### 1.4. Ultrastructure des grains d'amidon

L'amidon se présente sous la forme de grains formés de zones concentriques alternativement claires et sombres, correspondant respectivement à l'alternance de zones amorphes (environ 70 % du granule) et de zones cristallines (environ 30 % du granule), entourant un centre plus foncé appelé hile (voir la figure I.8) [16]. A l'état natif, l'amylose et l'amylopectine sont associées au niveau d'entités granulaires semi-cristallines, la position du hile est sous contrôle *génétique* et dépend de son origine botanique [17,20,23,30].

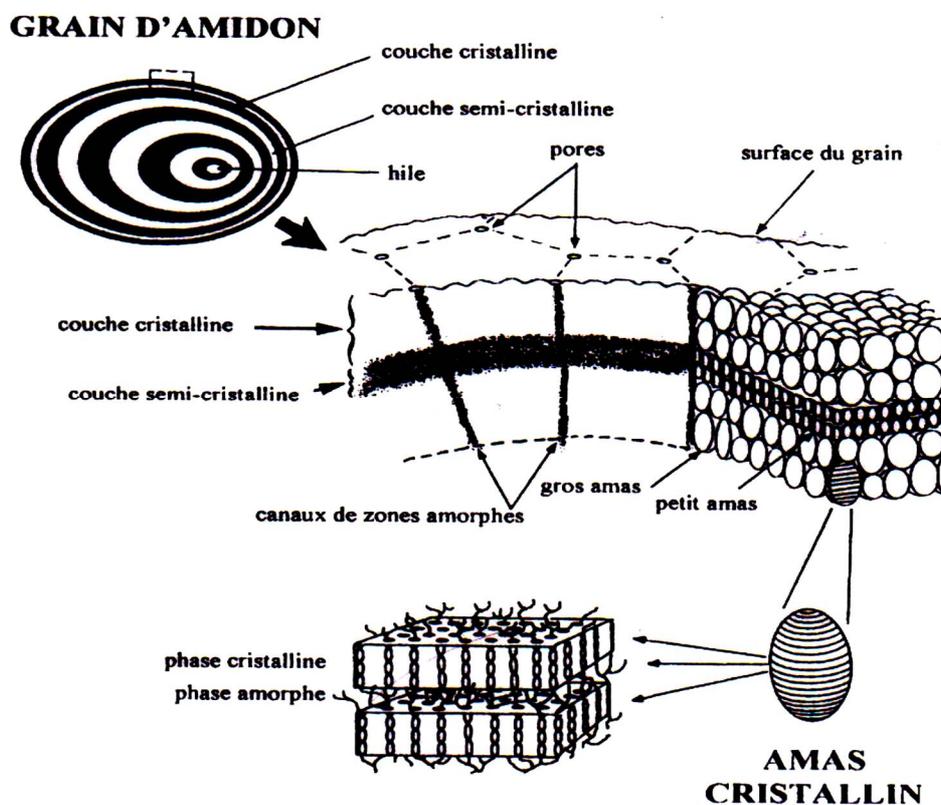
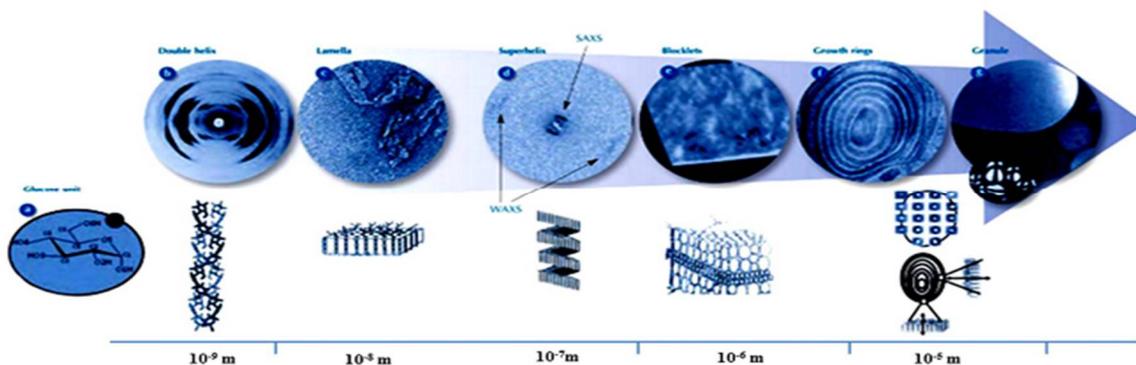


Figure I.8: Schéma de l'ultrastructure d'un grain d'amidon [30].

Les zones amorphes sont essentiellement composées par les zones de branchement de l'amylopectine et par les molécules d'amylose, tandis que les zones cristallines sont constituées de chaînes en doubles hélices d'amylopectine. Aussi, l'amylose pouvait également former des doubles hélices avec les chaînes d'amylopectine. Il n'existe pas dans le granule d'amidon de frontière nette entre les zones cristallines et les zones amorphes. Le granule d'amidon peut être considéré comme une dispersion de petites zones cristallines dans la phase amorphe [16,23].

La figure I.9 ci-dessous résume l'organisation complexe d'un granule d'amidon en retraçant les différents niveaux structurels du niveau moléculaire ( $10^{-9}$  m) jusqu'au niveau microscopique ( $10^{-5}$  m) :

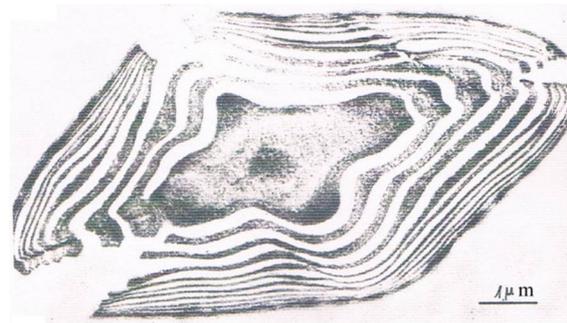
- a : Une unité de glucose,
- b : Structure en hélice double,
- c : Modèle d'une lamelle cristalline composée d'environ 100 hélices doubles,
- d : Modèle de super hélice avec un pas de 9 nm et un diamètre de 18 nm,
- e : Modèle de globule de croissance (les globules seraient plus petits dans les régions amorphes (région centrale) que dans les régions semi-cristallines,
- f : Anneaux de croissance et
- g : Granule d'amidon.



**Figure I.9:** Le granule d'amidon: schéma du niveau moléculaire ( $10^{-9}$  m) au niveau microscopique ( $10^{-5}$  m) [31].

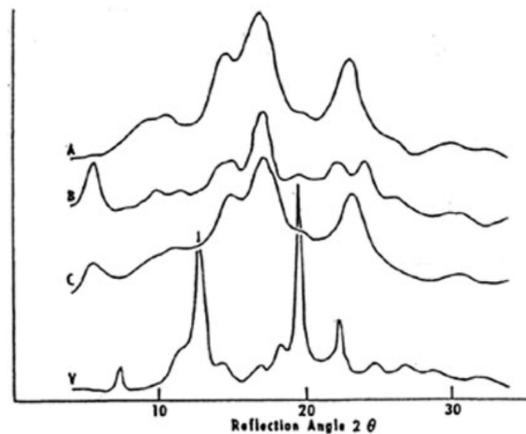
L'ultrastructure du grain d'amidon a été également montrée par microscopie électronique en transmission (MET) en étudiant les résidus de l'hydrolyse acide ménagée de grains d'amidon voir la figure I.10. L'observation de l'organisation du grain d'amidon met en évidence une organisation de type oignon formée de couches concentriques alternativement amorphes et semi-cristallines [14].

organisation de type oignon formée de couches concentriques alternativement amorphe et semi-cristalline [14].



**Figure I.10:** Image MET d'une coupe ultrafine d'un grain d'amidon de blé hydrolysé durant 8 mois à 20 °C par l'acide chlorhydrique 2,2 N [14].

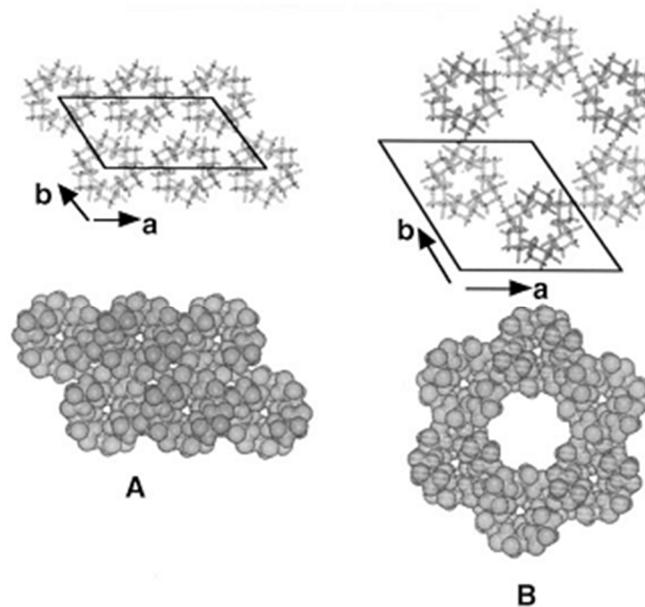
Les études de diffraction aux rayons X menées sur les grains d'amidon montrent l'existence de quatre formes cristallines: **A** (céréales), **B** (tubercules), **C** mélange de **A** et **B** (légumineuses) et **V** qui peuvent être distinguées et confèrent un caractère semi-cristallin à ces grains (voir la figure I.11). De nombreuses interactions de Vander Waals et des liaisons hydrogène permettent de stabiliser l'ensemble de la structure [16,17,28].



**Figure I.11:** Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins **A**, **B**, **C** et **V** des amidons [16,17].

Les diagrammes de diffraction des rayons X de grains d'amidon présentent des pics larges et une contribution amorphe importante. Le degré de cristallinité de l'amidon varie entre 15 % et 45 % selon l'origine botanique. L'eau fait partie intégrante de la structure cristalline de l'amidon [23].

Les types **A** et **B** sont organisés sous forme de doubles hélices gauches de 6 unités de glucose par tour d'hélice. Le type **V** est organisé sous forme de simples hélices gauches de 6 unités de glucose. La structure en hélice des formes cristallines **A**, **B** et **C** ne diffèrent que par la densité de l'empaquement des hélices. Les deux allomorphes **A** et **B** diffèrent par l'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline et la quantité d'eau présente entre les doubles hélices (voir la figure **I.12**). Le type **A** correspond à une maille de type monoclinique ( $a=2,124$  nm,  $b=1,172$  nm,  $c=1,069$  nm,  $\gamma=123^\circ$ ) et dans cette structure dense seulement 8 molécules d'eau peuvent être fixées. Tandis que le type **B** correspond à une maille hexagonale ( $a= b=1,85$  nm,  $c=1,04$  nm) où les hélices sont disposées autour d'une cavité centrale qui contient 36 molécules d'eau par maille. Ainsi, une forte humidité et une température basse engendrent principalement la formation de l'allomorphe **B** par contre une faible humidité et une température élevée favorisent la pousse de l'allomorphe **A** [24,27,29,32].

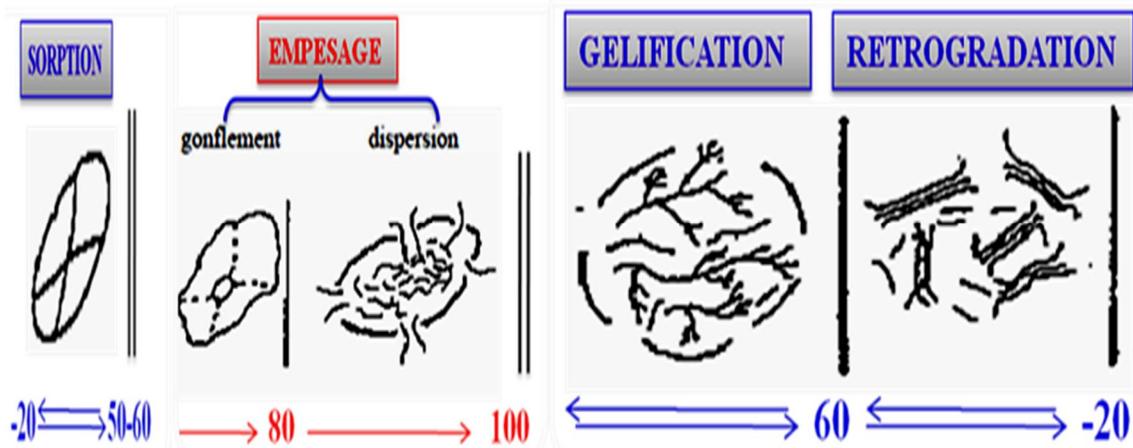


**Figure I.12:** Schéma de l'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline d'une chaîne d'amylose de: (A) type **A** et (B) type **B**. projection de la structure dans le plan (a,b) [32].

### 1.5. Evolution structurale du grain d'amidon sous effet hydrothermique

L'amylose présente un comportement fortement lié à la teneur en eau et à la chaleur. A température ordinaire, l'amylose peut retenir, par sorption, une certaine quantité d'eau d'environ 40 % de son poids. A des températures supérieures à 55 – 60 °C et en présence d'un excès d'eau un phénomène irréversible de l'empesage va apparaître dû à la rupture des liaisons hydrogène inter-chaînes. Lorsque la température s'élève, le grain se disperse,

l'amylose et l'amylopectine passent en solution colloïdale. Lors du refroidissement, il y a gélification puis rétrogradation par une cristallisation partielle du réseau macromoléculaire (figure I.13) [14,19].



**Figure I.13:** Différents états caractéristiques du grain d'amidon sous effet hydrothermique [14].

#### a) La sorption

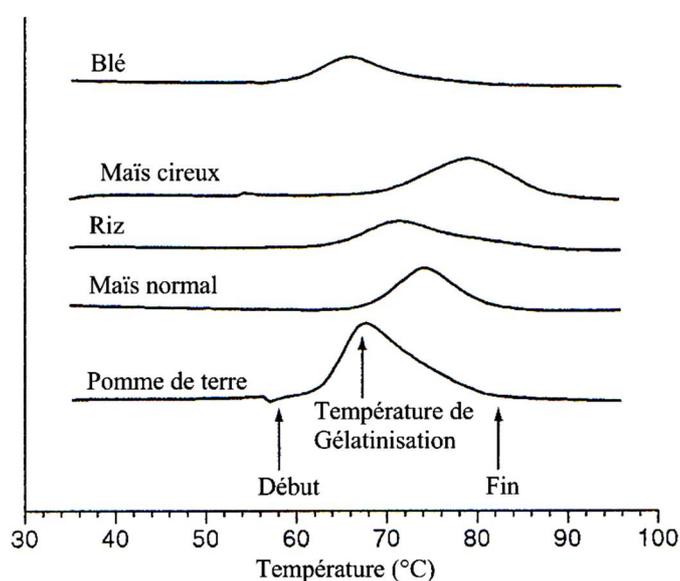
Le phénomène de sorption est dû à la fixation des molécules d'eau aux groupements hydroxyles de l'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. Dès le début de l'adsorption, l'eau provoque une dilatation du réseau macromoléculaire par rupture des liaisons inter-hydroxyle faibles et formation d'un pontage par des liaisons hydrogènes fortes. Des mesures diélectriques en hyper-fréquence montrent que l'énergie de liaison hydrogène des premières molécules d'eau fixées est de l'ordre de 10 kcal/mole. Au fur et à mesure que la teneur en eau s'accroît, le gonflement du grain augmente et l'énergie de fixation de l'eau diminue [14].

#### b) Gélatinisation et empesage

Lorsque la température d'une dispersion de grains d'amidon dans un large excès d'eau tend vers 60°C, les grains commencent à gonfler irréversiblement et ce sont les zones amorphes qui se mettent à se gonfler les premières. Lorsque le chauffage se prolonge, les grains d'amidon gonflent jusqu'à éclatement et dispersion des molécules d'amidon et le système s'empêche ce qui conduit à l'obtention d'empois d'amidon comprenant des granules gonflés et des macromolécules d'amylose et d'amylopectine solubilisées [14,16,23,33-35]. Jusqu'à 100 °C, le gonflement des grains est régulier et la masse glucidique solubilisée croît continuellement. Une dispersion complète de l'amidon granulaire ne s'obtient qu'après un

chauffage à une température plus élevée, située entre 120-130°C durant plusieurs heures [14,16].

De nombreuses techniques ont été employées pour l'évaluation du phénomène de la gélatinisation des amidons provenant d'origines botaniques différentes. Ces techniques peuvent être classées en deux catégories: les techniques avec cisaillement et les techniques sans cisaillement. Parmi les techniques sans cisaillement, la méthode d'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) reste la plus appropriée pour déterminer les températures initiales et finales de gélatinisation (voir la figure I.14). Généralement un large pic endothermique de fusion est enregistré pour chaque type d'amidon [19,33].



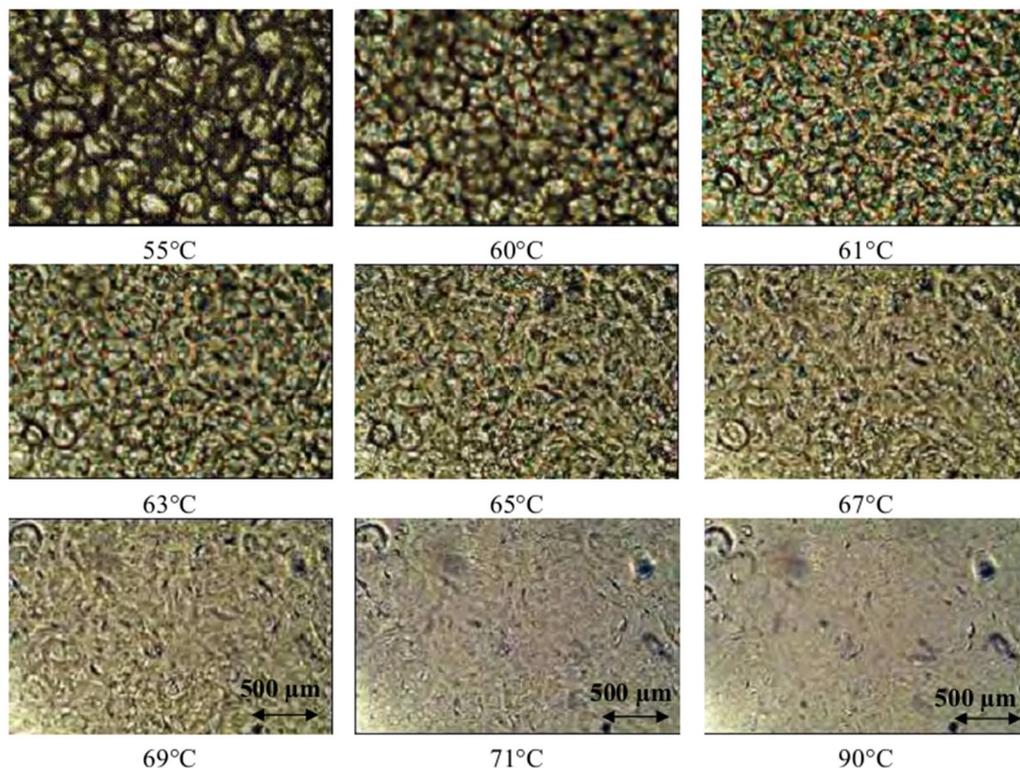
**Figure I.14:** Thermogrammes de la DSC obtenus pour l'amidon de: blé, maïs cireux, riz, maïs normal et pomme de terre (analysé à 10 °C/min et > 60% d'eau) [19].

Maache-Rezzoug et al. [36] ont observé par analyse enthalpique différentielle l'apparition d'un seul endotherme associé à la gélatinisation de l'amidon de maïs en présence d'un excès d'eau (> 70%, en base humide). Pour des teneurs en eau intermédiaires, comprise entre 70 et 40%, l'enthalpie de gélatinisation a diminué, de 9,8 à 1,9 J/g alors que la température du pic est restée constante (70 °C). Les auteurs ont montré qu'à partir d'une teneur en eau de 35%, un second endotherme associé à la fusion, apparaît vers des températures plus élevées alors que le pic de gélatinisation est réduit pour disparaître complètement à la teneur de 26%. La température du pic de fusion ainsi que son enthalpie ont augmenté lorsque la teneur en eau a

diminué: de 26 à 11,5%, la température du pic de fusion quant à elle a varié de 140 à 184 °C, respectivement.

L'analyse du phénomène de gélatinisation peut également s'effectuer en observant la biréfringence des grains en fonction de la température sous lumière polarisée. Les deux températures qui correspondent respectivement au début de dépolariation, pendant laquelle il y a apparition de croix de Malte, et au fin de dépolariation, liée à la de perte de croix de Malte, de tous les grains sont nettement différentes selon les types d'amidon: Pomme de terre 56-66 °C, blé 52-63 °C, maïs 62-72 °C, riz 66-77 °C, manioc 60,5-71 °C [14,21].

La figure I.15 représente les divers changements structurels dans la morphologie du granule d'amidon de pois en suspension dans l'eau à une concentration de 30 % durant son chauffage de 20 à 90 °C à une vitesse de chauffe de 10°C/min observés sous microscopie en lumières polarisé [37]. Il apparait que la biréfringence, liée à la phase cristalline, commence à devenir floue à la température de gélatinisation puis disparaît complètement en augmentant la température. Alors que les granules d'amidon gardent la même forme même après la température de gélatinisation.



**Figure I.15:** Micrographies montrant l'évolution de la forme et de la taille du granule d'amidon de pois hydroxypropylé durant un chauffage à 10°C/min [37].

Les deux techniques de diffraction des rayons X (DRX) et de résonance magnétique nucléaire (RMN) peuvent être employées afin de suivre l'évolution de la structure cristalline et les quantités relatives de phases amorphes et cristallines dans l'amidon et permet ainsi d'évaluer le degré de gélatinisation. La combinaison de l'utilisation de ces deux techniques a apporté beaucoup d'informations concernant les structures secondaires et l'ordre moléculaire d'amidons ayant des quantités d'amylose différentes [33].

La deuxième catégorie de techniques permettant l'analyse de la gélatinisation, est celle qui s'effectue avec cisaillement. Parmi ces techniques, on retrouve notamment l'analyse mécanique dynamique (DMA), la rhéoscopie et la rhéométrie [33].

L'utilisation de la technique de DMA par Xie et al. [38] a permis la détection d'un pic étroit de tangente delta ( $\tan\delta$ ). Une comparaison des résultats obtenus en DSC et DMA a été utilisée afin d'interpréter les processus et les mécanismes de gélatinisation. Il a été montré des variations des propriétés physiques se produisant à la fois avant la transition thermique et après la transition, indiquant que le cisaillement améliore le processus de gélatinisation. La rhéoscopie permet simultanément de mesurer la viscosité sous contrainte en cisaillement et d'observer la variation de la taille du granule d'amidon. Yu et al. [39] ont étudié la gélatinisation de l'amidon de maïs contenant différentes teneurs en amylose. Ils ont observé que l'amidon riche en amylopectine se gélatinise à de basse température après la destruction complète du granule. Durant la gélatinisation, ils ont déduit un processus de dissolution du granule d'amidon en deux étapes: le gonflement du grain d'amidon puis dissolution progressive de la couche externe du granule, ensuite la dissolution totale de la particule se produit relativement en un temps très court.

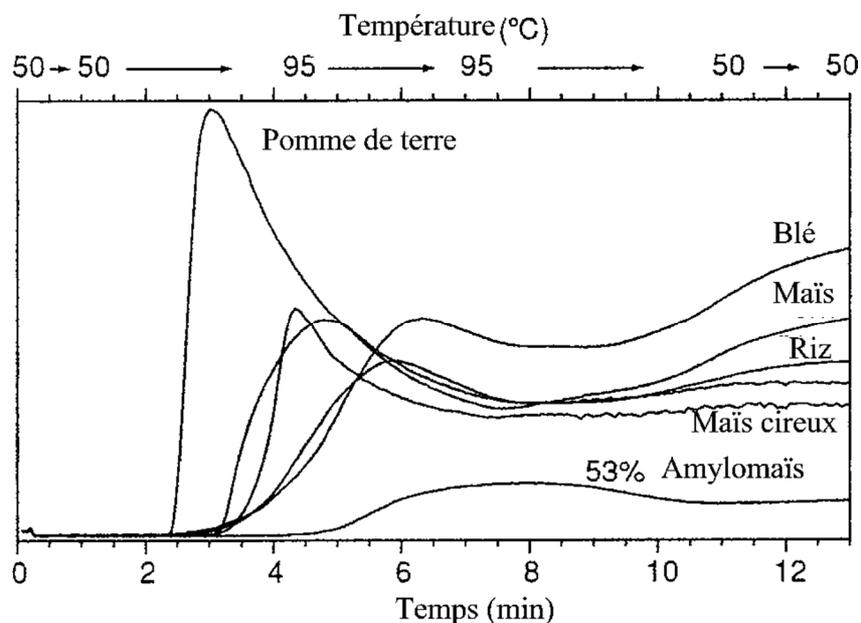
La dernière technique utilisée afin de caractériser le processus de gélatinisation est la rhéométrie. Xue et al. [40] ont mesuré la variation de couple d'un mélangeur interne de type Haake en fonction du temps et de la température pour caractériser le processus de gélatinisation et les propriétés rhéologiques de l'amidon sous contrainte en cisaillement. Ils ont observé un pic dans la variation du couple caractérisant le phénomène de gélatinisation et dépendant de la quantité d'eau, de la vitesse de mélange et de la température initiale.

### **c) Gélification et rétrogradation**

Lorsque l'empesage est total et qu'il ne reste plus de traces de l'organisation granulaire, l'amylose et l'amylopectine forment une dispersion hélicoïdale. Lors du refroidissement, l'amidon gélatinisé forme un gel blanc et opaque. Dans ce mélange d'amylose et d'amylopectine, plus ou moins visqueux, les chaînes se recombinaient sous forme

de double hélice mais de manière aléatoire, cette recristallisation porte le nom de rétrogradation. Jusqu'à vers 60 °C, les associations intermoléculaires restent faibles et le milieu est isotrope. Aux températures inférieures, le gel rétrograde, les liaisons hydrogène intermoléculaires deviennent plus nombreuses. La rétrogradation est plus rapide vers + 4 °C et conduit à une recristallisation partielle des chaînes en cristaux de type B. La rétrogradation est d'autant plus rapide que la proportion d'amylose linéaire est plus élevée [14,20,24,34,35].

Pour des mélanges en amidon-eau, les deux comportements de gélatinisation et de rétrogradation peuvent être décrits par un viscoanalyseur rapide (Rapid Visco Analyser, RVA). La figure I.16 illustre ce phénomène de rétrogradation se déroulant après le phénomène de gélatinisation et entraînant de nouveau une augmentation de la viscosité lors du refroidissement [19,34].



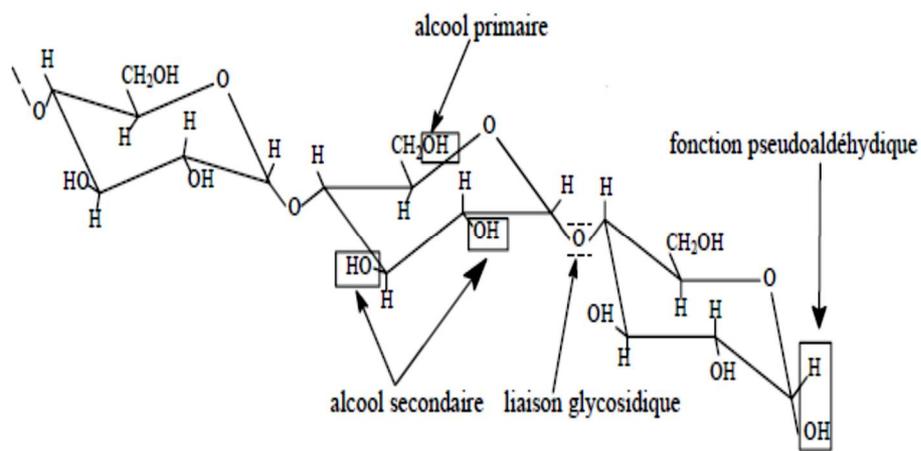
**Figure I.16:** Courbes représentatives de l'évolution de la viscosité en fonction de la température et du temps pour les amidons de: pomme de terre, blé, maïs, riz, maïs cireux et 53% amylomais [19].

### 1.6. Modification de l'amidon

Il existe différentes transformations qui permettent d'obtenir des amidons modifiés dont les propriétés sont adaptées aux besoins de l'industrie en changeant la structure de base de la molécule native. Les modifications peuvent être obtenues par des réactions chimiques, enzymatiques ou par des traitements physiques.

## 1. Modification chimique

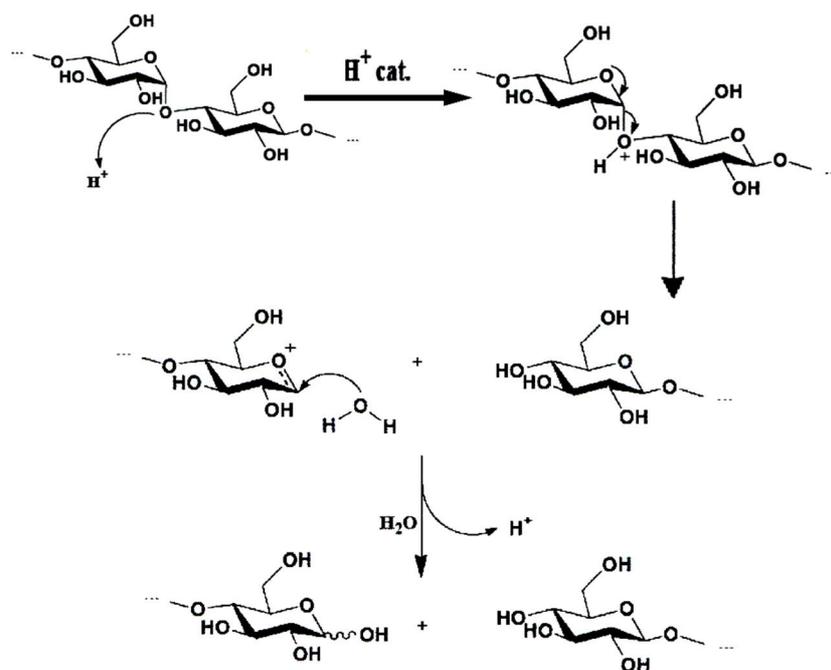
La modification chimique de l'amidon, permettant l'amélioration des propriétés mécaniques et la réduction des propriétés hydrophiles de l'amidon. Elle peut être réalisée au niveau des trois groupements alcools réactifs (deux secondaires en C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>, un primaire en C<sub>6</sub>) des unités glucoses, des liaisons glycosidiques et des fonctions pseudo-aldéhydiques. La figure I.17 résume les différentes possibilités de modification de l'amidon et représente les principaux groupements intervenant dans la modification chimique de l'amidon. La liaison glycosidique n'est généralement concernée que par les réactions d'hydrolyse acide de la macromolécule. Les hydroxyles peuvent donner lieu à une multitude de réactions d'oxydations, d'éthérifications ou d'estérifications [14,16,41].



**Figure I.17:** Principaux groupements intervenant dans la modification de l'amidon [41].

### a) Hydrolyse acide de grains d'amidon

L'hydrolyse acide de l'amidon permet d'améliorer sa solubilité à faible température. Le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse est représenté sur la figure I.18. L'acide joue le rôle de catalyseur pour la rupture de la liaison hémiacétal  $\alpha$  [1  $\rightarrow$  4], ce qui conduit à l'apparition d'un acétal protoné sur la liaison glycosidique suivi de la formation d'un alcool secondaire en C<sub>4</sub> et d'un ion oxycarbonium en C<sub>1</sub>. Ensuite, cet ion instable libère son proton par hydratation et il y aura rupture de la liaison glycosidique et il se crée ainsi une nouvelle extrémité réductrice pseudo-aldéhydique. La liaison  $\alpha$  [1  $\rightarrow$  6] peut être hydrolysée de la même façon [14,16,23,27].



**Figure I.18:** Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse acide de la liaison héli-acétal  $\alpha$  [1  $\rightarrow$  4] de l'amidon [14].

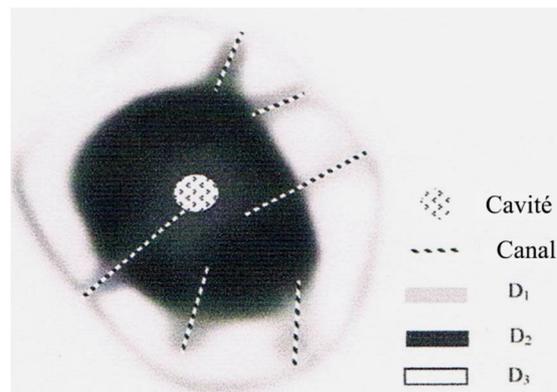
Certains auteurs [42-45] ont étudié l'hydrolyse de l'amidon de maïs par le système acide-alcool, Chung et al. [42] ont utilisé une solution de méthanol contenant 0,36 % de HCl à deux températures à 25 et à 45 °C pour des périodes allant jusqu'à 240 h. Ils ont montré que l'élévation de la température de 25 à 45 °C facilite la diffusion de l'acide dans le granule de l'amidon et augmente la réactivité des liaisons glycosidiques. Aussi ce sont les régions amorphes qui sont attaquées les premières par l'acide chlorhydrique ce qui favorise la dégradation de ces zones. Ces auteurs ont montré que la diffusion de l'acide à l'intérieur du grain d'amidon est influencé par l'hétérogénéité et la complexité de la structure de l'amidon. Principalement la solution acide passe à travers les canaux vers la cavité et diffuse latéralement dans toute la matrice du granule. La figure I.19 montre que le processus de diffusion se divise en trois régions: la matrice environnant la cavité et les canaux ( $D_1$ ), la zone intermédiaire organisée ( $D_2$ ) et la surface en dessous de la couche dense ( $D_3$ ).

De même, l'hydrolyse de l'amidon de maïs cireux et normal par l'acide chlorhydrique à la même concentration que précédemment (0,36 %) contenant différents anhydres d'alcools (méthanol, d'éthanol, de 2-propanol ou de 1-butanol) pendant 1 heure à 45 °C indique une augmentation dans la solubilité de l'amidon traité et l'apparition dans le cas de certains grains

de fissures internes ou de creux et ceci augmente avec l'augmentation du nombre de carbone dans la chaîne alcoolique [43].

Pour élucider l'effet de la concentration de l'alcool sur l'hydrolyse de l'amidon, différentes concentrations d'une solution d'éthanol (50, 70 et 90%) contenant 0,36 ou 1,39% de HCl à 65 °C pendant 1 heure ont été utilisés. Il a été trouvé que la solubilité de l'amidon traité augmente avec l'augmentation de la concentration du système acide – éthanol [44].

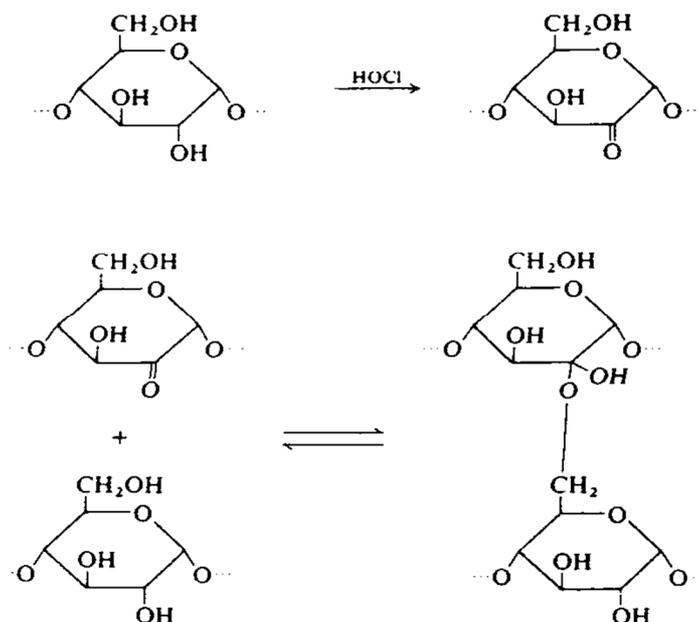
Pour éclaircir l'effet de la présence de l'acide dans le système alcool – acide sur l'hydrolyse de l'amidon, Lin et al. [45] ont traité l'amidon de maïs et de pomme de terre par le méthanol et le propanol-2 sans et avec 0,36% de HCl à 65 °C pendant 1 h. Les résultats obtenus indiquent que le traitement de l'amidon en existence de l'acide est nécessaire pour une claire dégradation des chaînes moléculaires.



**Figure I.19:** Diagramme montrant les chemins possibles de diffusion de la solution HCl-méthanol à travers le granule d'amidon:  $D_1 \rightarrow D_2 \rightarrow D_3$ [42].

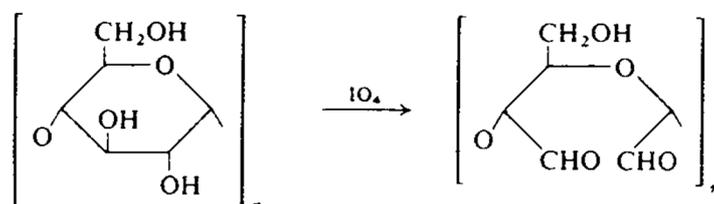
## b) Oxydation

L'action du chlore ou de l'hypochlorite oxyde les alcools secondaires de l'amidon en groupes cétoniques qui peuvent faciliter une rupture ultérieure de la liaison glucosidique. D'autre part, ces groupements carbonyles peuvent provoquer une réticulation du réseau macromoléculaire par ponts hémiacétal (voir la figure I.20) [14].



**Figure I.20:** Oxydation et réticulation par l'hypochlorite

L'attaque périodique conduit à une oxydation plus poussée en dialdéhyde avec rupture de la liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, l'amidon devient alors hautement réactif voir figure I.21 [14].



**Figure I.21:** Oxydation périodique.

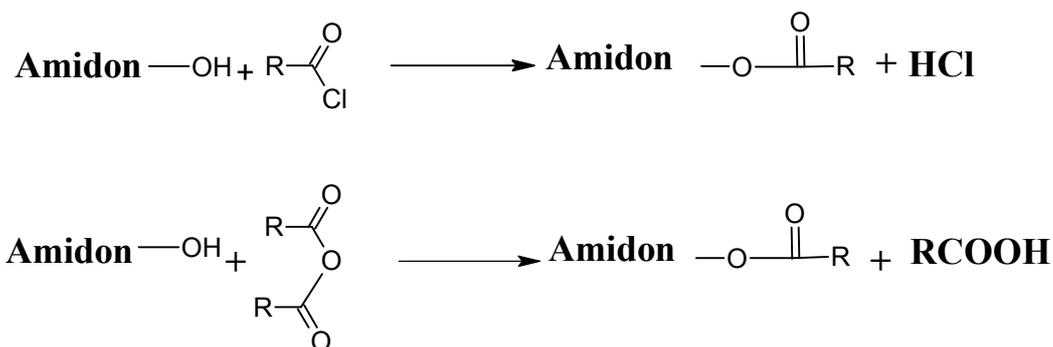
L'oxydation de l'amidon de maïs normal et cireux par l'hypochlorite de sodium (NaOCl) conduit à la production de groupes carboxyles et carbonyles. La teneur élevée en carboxyle (0,049 g/100 g) observé dans le cas de l'amidon de maïs normal est due à la présence de la phase amorphe, formé d'une structure linéaire de l'amylose, qui est plus susceptible à subir une dégradation oxydative. Les résultats obtenus montrent une diminution dans la force de gonflement des deux types d'amidon qui peut être attribué à une désintégration structurelle des granules d'amidon oxydés. L'oxydation cause une augmentation de la solubilité dans le cas de l'amidon de maïs normal (de 9,7–13,9 à 13,3–20,6 g/100g) due à une dépolymérisation qui affaiblit la structure du granule et au même temps à une augmentation de la solubilité pour

l'amidon de maïs cireux (de 29,1 à 20,6 g/100g) lié à la présence des réticulations dans la molécule d'amylopectine. Il y'a aussi une augmentation dans la transmittance après oxydation due à la substitution des groupes hydroxyles de l'amidon par des groupes carboxyles et carbonyles qui cause une répulsion entre les molécules adjacentes et une réduction dans les associations inter-chaînes de l'amidon [46].

Kuakpetoon et al. [47] ont étudié l'effet de la teneur en amylose sur l'oxydation de l'amidon par trois différentes concentrations de l'hypochlorite de sodium (0,8%, 2%, et 5%). Premièrement une dégradation rapide a été observé dans la phase amorphe à la concentration de 0,8% en NaOCl puis l'augmentation de la concentration à 2 % entraine une pénétration de cette solution dans les lamelles cristallines et à leurs oxydation. Lorsque la concentration en NaOCl est égale à 5 % la vitesse d'oxydation deviendra plus rapide. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que les lamelles cristallines pour l'amidon cireux ne commencent à se dégradés qu'à partir de 2 % de NaOCl et qu'elles restent intact pour les autres types d'amidon (amidon normal, à 50 et 70 % en amylose) même à une concentration de 5 % de NaOCl. Il a été trouvé que la teneur en groupes carbonyles et carboxyles formés augmente avec l'augmentation de la concentration en NaOCl et que la teneur en groupes carbonyles est supérieure à celle des groupes carboxyles ce qui confirme que les groupes en hydroxyles de l'amidon sont initialement oxydés en groupes carbonyles puis en groupes carboxyles.

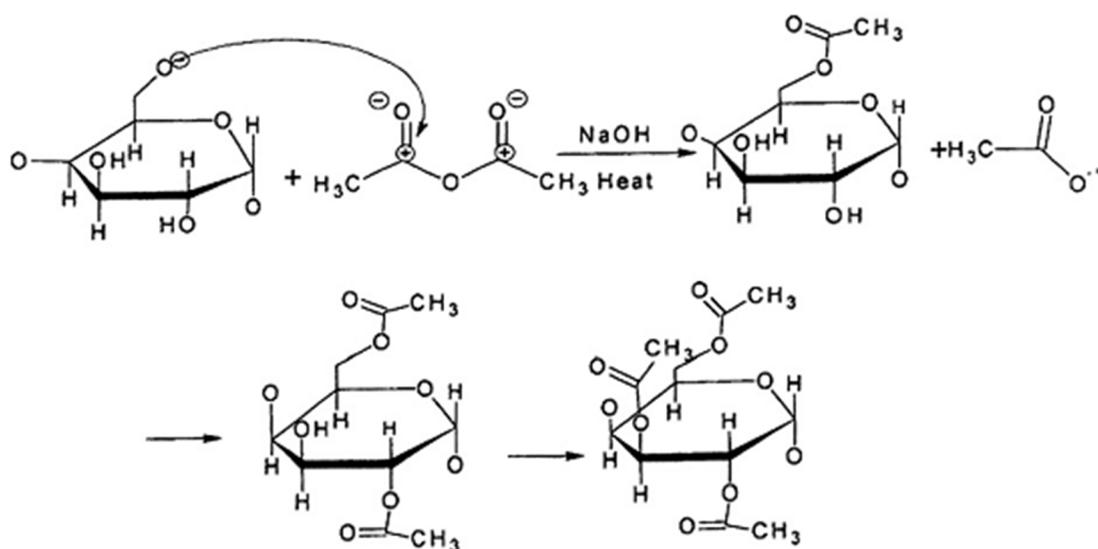
### **c) Estérification**

Les esters d'amidon sont synthétisés par réaction d'un acide carboxylique, d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide avec les groupements hydroxyles des chaînes d'amylose ou d'amylopectine [15-17]. Les schémas réactionnel de l'estérification avec de l'anhydride acétique est représenté sur la figure I.22. L'utilisation de chlorure d'acide est plus efficace pour les esters à longues chaînes que l'emploi d'anhydride d'acides en présence de pyridine comme catalyseur et solvant. Des films peuvent être obtenus à partir des acétates d'amylose, avec une décroissance de température de fusion. Bien que l'estérification apporte un certain intérêt, notamment pour l'hydrophilie, il semble que le coût de la réaction soit inacceptable pour envisager des applications dans un futur proche. Les produits obtenus présentent des propriétés mécaniques affaiblies par rapport à l'amidon non modifié. Cet effet est dû à une forte plastification interne induite par les groupements esters induits [17].



**Figure I.22:** Schéma réactionnel de l'estérification de l'amidon

La figure I.23 représente le mécanisme de la réaction d'acétylation de l'amidon par l'anhydride acétique en milieu aqueux en utilisant le NaOH comme catalyseur. C'est une réaction de substitution nucléophile qui conduit à une augmentation de l'absorption de l'eau, une haute solubilité, une basse température de gélatinisation et à une bonne stabilité pendant le stockage ce qui favorise son utilisation dans le domaine alimentaire [48].



**Figure I.23:** Schéma réactionnel de l'acétylation de l'amidon [48].

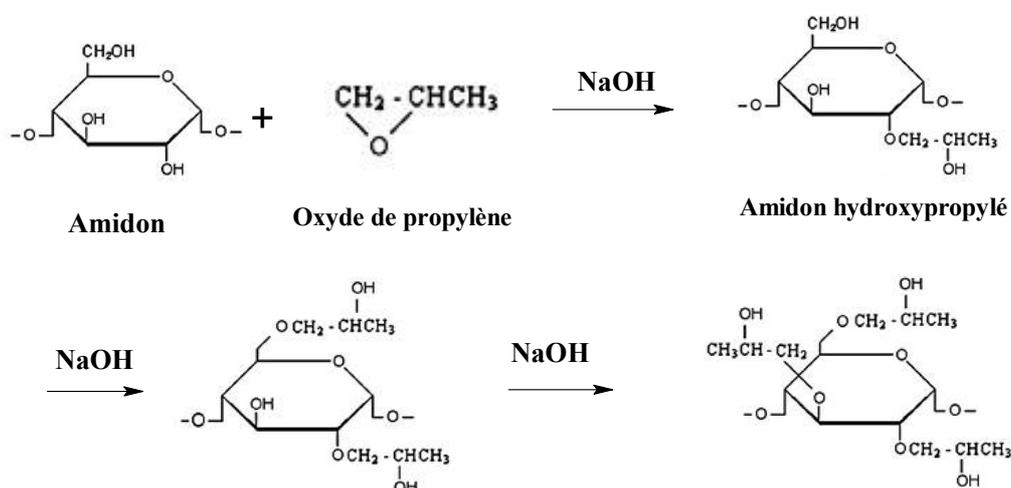
Singh et al. [49] ont montré que la modification chimique de l'amidon de pomme de terre par l'anhydride acétique exhibe un degré de substitution de l'ordre de 4,68 à 5,97 supérieur à celui obtenu pour l'amidon de maïs acétylé qui varie de 3,43 to 4,68 dans les mêmes conditions en augmentant la concentration de l'anhydride acétique. Cette différence peut être attribuée aux particules de l'amidon de pomme de terre qui sont plus grandes et plus fragile

que les grains de l'amidon de maïs. L'amidon acétylé révèle une augmentation dans le taux de gonflement, de solubilité et de la transmittance.

#### d) Éthérisation

L'amidon peut être éthérisé par réaction avec un halogénure d'alkyle ou un époxyde en milieu alcalin. En fonction de la nature du substituant, il est possible d'obtenir des éthers d'amidon hydroxyéthylés, hydroxypropylés ou carboxyméthylés. Ce type de produit est caractérisé par une faible température de gélatinisation, une meilleure transparence et une excellente stabilité de viscosité des solutions et [15-17].

Le mécanisme de la réaction d'oxyde de propylène sur l'amidon est montré sur la figure I.24. L'amidon hydroxypropylés est utilisé dans l'industrie alimentaire [48].



**Figure I.24:** Mécanisme de la réaction d'oxydopropylation de l'amidon [48].

Huijbrechts et al. [50] ont synthétisé l'amidon d'allyloxy-1 hydroxy-2 propyle par réaction entre l'amidon de maïs de différentes teneurs en amylose (0,9, 27 et 70 %) et l'éther d'allyle de glycidyl (AGE) dans un milieu alcalin. Ils ont trouvé que l'incorporation des groupes d'allyle de glycidyl conduit à l'augmentation de la solubilité et à la diminution de la cristallinité des granules d'amidon modifié avec l'augmentation du degré de substitution et à l'augmentation de la capacité du gonflement indiquant une hydratation plus rapide par rapport aux granules non modifiés.

Wilpiszewska et al. [51] ont synthétisé un matériau à base d'amidon de pomme de terre modifié par deux étapes: premièrement par préparation des dérivés uréthane ou urée-monoisocyanate par réaction de l'hexaméthylène diisocyanate et du monoalcool ou de la monoamine puis par l'obtention des dérivés d'amidon uréthane-uréthane ou uréthane-urée. Le

matériau obtenu avec un de degré de substitution compris entre 1,6 et 1,8 exhibe des propriétés hydrophobiques acceptables.

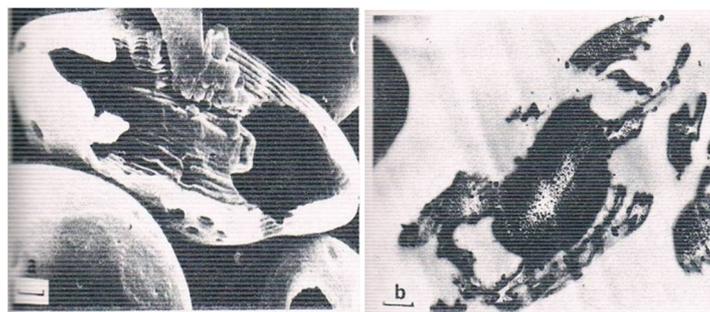
## 2. Modification enzymatique de l'amidon

En général les grains d'amidon peuvent être hydrolysés par différentes espèces d'amylase et on peut les classés selon leur sensibilité aux attaques enzymatiques en trois groupes:

- ceux qui sont facilement attaqués (manioc et le maïs cireux),
- ceux qui résistent (maïs riche en amylose, pomme de terre)
- ceux dont la sensibilité est intermédiaire (maïs, orge et tapioca).

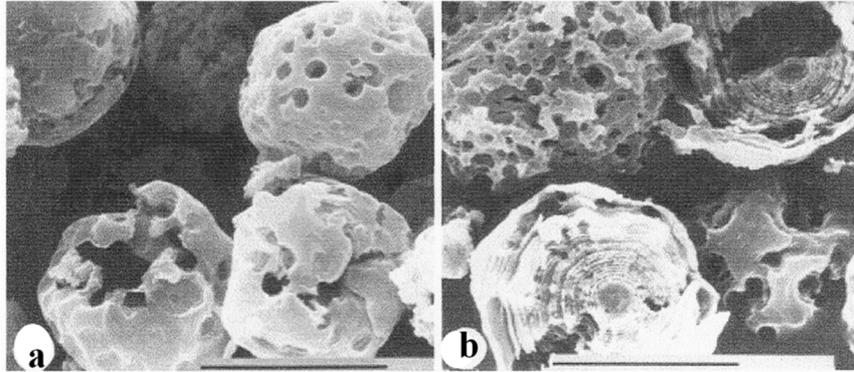
Les différences sont dues à la plus ou moins compaction des chaînes de l'amidon, qui détermine la capacité de diffusion des enzymes à l'intérieur du grain d'amidon. Cela est en accord avec le fait que l'amidon solubilisé est toujours plus sensible aux enzymes que l'amidon natif. En effet, lorsque l'amidon est solubilisé, les molécules d'amylose et d'amylopectine sont dispersées dans le solvant et donc elles sont plus accessibles aux enzymes que dans l'amidon natif dont les molécules sont compactes [16].

En microscopie électronique à balayage (SEM) et à transmission (TEM), les images obtenues (voir la figure I.25) montrent les majeures différences qui vont apparaître lors de l'hydrolyse enzymatique de l'amidon lenticulaire de blé par l' $\alpha$ -amylase pancréatique et indiquent que les régions les moins organisées sont les plus vulnérables, et on met en évidence l'apparition des dents de corrosion. Ces dents vont s'agrandir, puis il y aura formation de nombreux canaux dirigés vers le centre du granule [14].



**Figure I.25:** Granules de blé partiellement dégradés traités par l' $\alpha$ -amylase pancréatique observés par: a) (SEM) et b) (TEM) [14].

Franco et al. [52] ont étudié l'effet de la taille des granules de l'amidon de maïs cireux sur l'hydrolyse enzymatique, ils ont trouvé que les granules de petits diamètres ( $< 15 \mu\text{m}$ ) sont plus hydrolysés que celles de grands diamètres ( $\geq 15\mu\text{m}$ ) voire la figure I.26 ci dessous:



**Figure I.26:** Granules de maïs cireux traités par l' $\alpha$ -amylase pancréatique observés par SEM avec des diamètres: a) ( $< 15 \mu\text{m}$ ) et b) ( $\geq 15 \mu\text{m}$ ) [52].

### 3. Modification physique de l'amidon

La modification physique de l'amidon implique le traitement de l'amidon par chaleur ou par radiation:

#### a) Modification par pyrolyse de l'amidon

La pyrolyse de l'amidon à faible teneur en eau (moins de 6 %) et sous vide partiel conduit à la formation de nombreux composés dont les plus importants sont un levoglucosane ( $\beta$ -D [1 $\rightarrow$ 6] anhydroglucopyranose) et ses dérivés. Les produits obtenus constituent des dextrines blanches entre 120 et 170 °C, jaunes entre 170 et 230 °C ou les British Gums en présence de carbonate de sodium. Ces traitements thermiques entraînent d'importantes modifications dans la structure et la dimension des macromolécules ainsi que dans leurs propriétés (solubilité, viscosité, sensibilité aux alcalis). La pyrolyse provoque la rupture des liaisons  $\alpha$  [1  $\rightarrow$  4] des chaînes et les fragments libérés se recombinent aussitôt par liaisons  $\alpha$  [1  $\rightarrow$  4],  $\alpha$  [1  $\rightarrow$  6],  $\beta$  [1  $\rightarrow$  6] ou  $\beta$  [1  $\rightarrow$  2]. Lorsqu'il n'est y a pas greffage, l'extrémité réductrice activée réagit sur l'alcool primaire de son propre cycle en formant une liaison anhydro  $\beta$  [1  $\rightarrow$  6].

La pyrolyse de l'amidon au-delà de 200°C, produit des gaz ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) et des corps volatils (acides, alcools, dérivés carbonylés, furane) à moins de 6 carbones résultant de l'ouverture et de la dégradation des cycles glucoses [14].

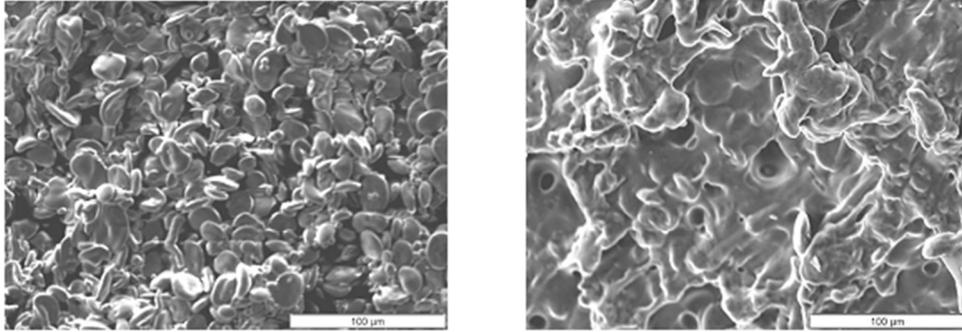
## **b) Modification par irradiation gamma de l'amidon**

L'irradiation de l'amidon faiblement hydraté (teneur en eau inférieure à 17 %) n'altère pas apparemment sa structure granulaire. La radiolyse libère une vaste gamme de micromolécules carbonylées, des radios dextrans de  $(\overline{\Delta P})_{25}$  et des macromolécules plus petites que l'amylose et l'amylopectine. Les proportions respectives de ces diverses molécules dépendent des conditions d'irradiation (dose de rayonnement de 1 à quelques dizaines de Mr, l'hydratation du grain, absence ou présence d'oxygène).

Les micromolécules proviennent de ruptures internes des chaînes glucidiques alors que les holosides et les radio dextrans sont issus de ruptures plus proches de l'extrémité réductrice. Toutes ces réactions impliquent l'apparition de radicaux instables qui se stabilisent, avec ou sans la participation de l'eau ou de l'oxygène, pour donner naissance aux nouvelles structures chimiques. Si les oxydations peuvent être importantes lorsque l'amidon est sec, la teneur en aldéhydes, cétones ou acides, diminue avec l'hydratation et devient constante au-delà de 20 % de la teneur en eau. L'eau par un effet tampon, disperse l'énergie du rayonnement et préserve les anhydroglucoses de l'oxydation. De même, dans les zones les plus cristallines, les liaisons hydrogène fortes et régulières qui unissent des chaînes absorbent le rayonnement et si quelques liaisons hydrogène sont rompues il n'y a ni oxydation, ni rupture de chaîne [14].

### **1.7. Amidon thermoplastique et biopolymères**

La destruction des grains d'amidon natifs en présence d'eau et de plastifiants (souvent effectuée avec du glycérol), sous contraintes thermomécaniques conduit à un matériau amylicé appelé amidon thermoplastique qui offre une alternative intéressante aux polymères synthétiques [27,53-55]. L'amidon thermoplastique peut être traité comme un plastique traditionnel et peut être mis en œuvre par casting ou extrusion. Le casting consiste à solubiliser de l'amidon selon une formulation permettant d'obtenir un film. La solution obtenue est généralement coulée dans un moule et l'eau évaporée à température ambiante ou plus élevée. L'extrusion permet, quant à elle, la gélification, la plastification et l'obtention du matériau amylicé à la sortie de l'extrudeuse en un temps plus court que par la méthode du casting [39,54]. Des observations en microscopie électronique à balayage (figure I.27) montrent que la structure granulaire de l'amidon natif tend à disparaître après extrusion avec du glycérol [28]. Cependant, l'utilisation de l'amidon thermoplastique est limitée par ses propriétés mécaniques modestes et par sa sensibilité à l'eau.



**Figure I.27:** Observation en microscopie électronique à balayage d'un amidon de blé à l'état natif (à gauche) et d'un amidon plastifié avec du glycérol par extrusion (à droite) [28].

De nombreux travaux, concernant l'amélioration des propriétés mécaniques et la diminution de l'hygrophilie de l'amidon thermoplastique, ont été effectués [54,56-60]. Ces divers travaux ont révélé l'importance des mélanges amidon thermoplastique/polyesters biodégradables [59] d'une part et des composites d'amidon thermoplastique renforcé par des fibres naturelles [60], d'autre part.

Des films en amidon thermoplastique plastifiés par 20 et 30% de glycérol ont été traités par divers réactifs pour réduire la sensibilité de leurs surfaces à l'humidité. La modification chimique de la superficie par l'isocyanate de phényle en présence du xylène donne des résultats excellents et montrent une diminution dans les valeurs de la composante polaire  $\gamma^p$  de l'énergie de surface de 40 à 0 mJm<sup>2</sup> indiquant une diminution de la polarité de la surfaces traités [61].

Schwach [28] a associé l'amidon plastifié à un autre polymère biodégradable, le poly (acide lactique) (PLA), dans le but d'obtenir un matériau compétitif à l'aide d'une extrudeuse mono-vis. L'étude des propriétés mécaniques de mélanges d'amidon natif et de PLA ont montré des valeurs expérimentales de la résistance à la traction, du module d'Young et de l'allongement à la rupture qui sont caractéristiques de mélanges non compatibles entre les deux phases. La compatibilisation réactive des mélanges amidon plastifié/PLA par addition de peroxyde et de diisocyanate afin de provoquer la formation in-situ d'agent de compatibilisation a montré la faible action compatibilisante de ces additifs. L'observation d'une légère amélioration des propriétés mécaniques a été mise en évidence par un abaissement de la température de transition vitreuse et de la température de fusion qui sont habituellement caractéristique d'une amélioration de la compatibilité.

Les biopolymères tels que l'amidon, la cellulose, la lignine ou la chitine constituent une famille de polymères qui proviennent des ressources renouvelables et pouvant être dégradés

dans l'environnement. Ils sont connus sur le marché sous différents noms et ils font l'objet de plusieurs brevets. Actuellement, de nombreuses sociétés très actives à travers le monde développent divers polymères biodégradables incluent Cargill (à travers sa filiale, NatureWorks, Etats-Unis), Novamont (Italie), BASF (Allemagne), Biotec (Allemagne), Braskem (Brésil), DOW (Etats-Unis), DuPont (Etats-Unis), Procter and Gamble (Etats-Unis), Roquette (France), Eastman (Pays-Bas), Solvay (Belgique), Coca-Cola (Etats-Unis) et UCB (Royaume-Uni) [20,40].

### **1.8. L'amidon et l'industrie**

Les ressources végétales présentent, l'avantage, à la différence des ressources fossiles et minérales, d'être renouvelables et d'être très largement disponibles dans leur diversité à l'échelle planétaire. L'amidon est une molécule importante pour les industriels car c'est une matière première peu coûteuse, abondante, son extraction est bien maîtrisée et peut subir aisément des transformations (physiques, chimiques ou enzymatiques) pour donner une vaste famille de produits modifiés dont les propriétés sont utilisées dans les industries agroalimentaires (action sur la texture ou la saveur du produit) et non alimentaires:

#### **1. Dans le domaine alimentaire**

Les amidons à l'état naturel sont très sensibles à la chaleur et la plupart de ces applications nécessite sa modification. Dans l'industrie alimentaire, les amidons modifiés interviennent essentiellement comme additifs et non ingrédients en alimentation humaine. Ils sont utilisés pour leurs propriétés rhéologiques, comme épaississants en remplacement des gommés plus coûteuses dans les sauces ou comme liants dans les plats cuisinés, mais aussi pour leur pouvoir de rétention de l'eau dans les surgelés, congelés, crèmes glacées. Cependant, il faut noter que les amidons modifiés par voie chimique ne peuvent être incorporés dans les aliments à un taux supérieur à 5% pour ne pas avoir d'effet nocif sur l'être humain [15,16].

#### **2. Dans le domaine non alimentaire**

Dans le domaine non alimentaire, l'application de l'amidon à l'état natif est limitée et la principale raison est sans doute le caractère hydrophile de l'amidon. Une part importante des produits amylicés est utilisée dans de nombreux secteurs industriels non-alimentaires: la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile ainsi que pour la production de bioéthanol, qui est un carburant utilisé dans les moteurs à essence. Aussi, la possibilité de transformer l'amidon en plastique thermoplastique permet d'une part son utilisation dans le but est d'obtenir des emballages entièrement biodégradables et son

caractère non toxique permet d'autre part le traitement de surface des matériaux d'emballage de produits alimentaires comme les packs de lait [14,16,39,62].

Les polymères à base d'amidon sont également utilisés pour des applications plus spécifiques comme dans le secteur de l'industrie automobile. Comme exemple, on peut citer que l'utilisation de l'amidon de maïs comme additif dans la fabrication de pneus permet de réduire la résistance au roulement et la consommation de carburant et par conséquent conduit à une réduction dans les émissions de gaz à effet de serre [63--67].

### **3. Amidon en élément de charge**

L'amidon par sa disponibilité et du fait qu'il se prête aisément à des modifications variées peut être utilisé comme charge de renfort dans un matériau composite, soit il est introduit à l'état natif ou modifié. Parmi les mélanges formés à partir de la matrice polymère biodégradable ou non et l'amidon on peut citer:

#### **a) Mélange polyéthylène/amidon natif**

L'idée de mélanger de l'amidon natif et du polyéthylène (PE) date aux années 1970. Leur utilisation permet de réduire l'apport en matières fossiles dans la fabrication des matières plastiques et de diminuer les coûts. Ses objectifs étaient de modifier le toucher des matériaux et d'en améliorer l'aptitude à l'impression. L'amidon à l'état granulaire confère au film des propriétés de biofragmentabilité en raison de sa susceptibilité à l'eau et aux micro-organismes. La non dégradation des fragments du polyéthylène résiduels, constitue un inconvénient majeur pour ces produits [17,25,68].

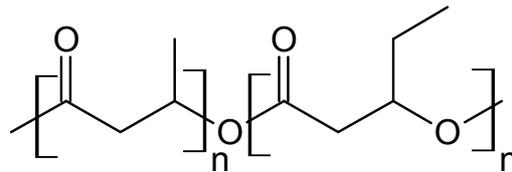
#### **b) Mélange polyester microbiens/amidon natif**

Ces composés présentent l'avantage d'être totalement biodégradables et biocompatibles. Ces polyesters aliphatiques sont utilisés depuis longtemps dans le domaine biomédical et pharmaceutique. De même, ces polymères possèdent d'excellentes propriétés mécaniques et de bonne tenue à l'eau ce qui permet leurs applications dans le domaine de l'emballage, mais la principale limite provient de leur coût élevé. C'est pourquoi, les solutions proposées les plus courantes consistent à incorporer de l'amidon granulaire afin d'en faire baisser le coût [17,68].

#### **c) Mélange avec le polyhydroxybutyrate- co- hydroxyvalérate (PHBV)**

Le polyhydroxybutyrate- co- hydroxyvalérate (PHBV) est un copolymère entre le Poly Hydroxy Butyrate (PHB) et le Poly Hydroxy Valérate (PHV) qui appartient à la famille des Poly Hydroxy Alcanoates (PHA) voir la figure I.28. Sa synthèse par voie microbienne conduit à un coût élevé de production par rapport à celui d'un polymère traditionnel. La bonne tenue à l'humidité de ce matériau et sa structure lui confère l'avantage d'être 100% biodégradables.

Pour atteindre des coûts industriels raisonnables, les voies d'appellations envisagées portent sur des mélanges avec de l'amidon plastifié. Les solutions techniques proposées portent essentiellement sur l'introduction d'amidon natif, sous forme de charge au sein de la matrice PHBV. Quelques essais de mélange du PHBV avec l'amidon thermoplastique ont montrés une très grande irrégularité morphologique associée à une très grande différence de viscosité des deux polymères à l'état fondu [17,68].

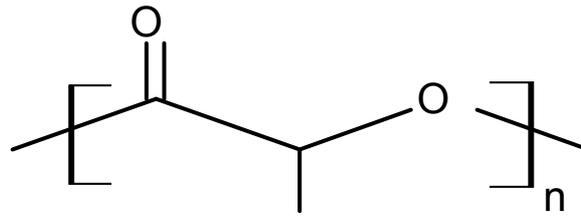


**Figure I.28:** Structure chimique du polyhydroxybutyrate- co- hydroxyvalérate (PHBV)

#### **d) Mélange avec l'acide polylactique (PLA)**

L'acide polylactique (PLA) (voir la figure I.29) est produit par fermentation d'un sucre (betteraves, pomme de terre, maïs) et peut être également synthétisé chimiquement. Le PLA est résistant à la température mais il ne peut supporter des températures élevées, sa température de transition vitreuse  $T_g$  est relativement basse à 55 °C et sa température de fusion est partiellement élevée à 170 °C. Il présente d'excellentes propriétés mécaniques avec une contrainte maximale à 62 MPa, une elongation à la rupture de 6 % et un module de Young de 1,4 GPa. Le PLA est totalement biodégradable avec une cinétique de l'ordre de un à quelques mois suivant l'environnement. Les produits d'hydrolyse obtenus ne sont pas toxiques pour l'homme ce qui lui confère les caractéristiques de biocompatibilité et de bioassimilabilité. Son prix très élevé limite les débouchés commerciaux et il est utilisé dans les applications à haute valeur ajoutée, notamment dans le domaine biomédical comme par exemple le fil chirurgical. Depuis les années 1990 de nombreux travaux sont consacrés à l'utilisation du PLA dans des applications du type emballage.

Des quantités allant jusqu'à 50 % d'amidon natif sont introduites dans l'objectif d'en baisser le coût, dans ce cas l'amidon joue le rôle de charge au sein de la matrice de PLA. Le matériau obtenu révèle une mauvaise adhésion charge/matrice dû à l'incompatibilité des deux constituants ce qui conduit à un affaiblissement des propriétés mécaniques par l'introduction de la charge [17,68].



**Figure I.29:** Structure chimique de l'acide polylactique (PLA).

## I.2. Structure et propriétés du NR et du SBR

### 2.1. Introduction.

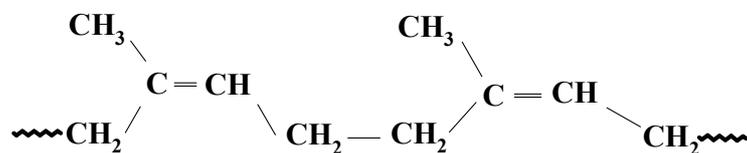
L'industrie automobile, qui doit beaucoup au caoutchouc, et vice versa, a favorisé le développement de sa production et de sa consommation mondiale. Le mot caoutchouc vient du mot indien cahu-tchu: larme de bois. Le caoutchouc comprend le caoutchouc naturel (NR) et synthétique, c'est-à-dire les polymères caractérisés par leur imperméabilité, leur résistance électrique et leur élasticité sur un domaine suffisamment large de températures (de  $-50$  à  $+150$  °C environ) c'est pourquoi on les désigne assez souvent par le terme d'élastomère. Contrairement aux thermoplastiques semi-cristallins, les élastomères ne présentent pas de point de fusion, leur zone de transition vitreuse est située à de basses températures et au dessus de cette température, ils sont dans un état dit caoutchoutique. Le caoutchouc naturel, obtenu à partir d'un produit blanc laiteux appelé latex, ne se fut développa industriellement qu'après la découverte de la vulcanisation par Charles Goodyear en 1839. La vulcanisation par le soufre permet de créer des nœuds entre les chaînes d'élastomère et de former un réseau tridimensionnel en limitant le glissement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres. La vulcanisation augmente la résistance mécanique et l'élasticité du caoutchouc et diminue sa sensibilité aux variations de température. Le caoutchouc naturel provient principalement d'un arbre originaire d'Amérique du sud, l'Hévéa *Brasiliensis*, également implanté en Asie du Sud Est (Malaisie, Indonésie, Thaïlande) et en Afrique (Libéria, Nigeria, Zaïre, Côte d'Ivoire, Cameroun ...). Par contre, les caoutchoucs synthétiques, préparés à partir d'hydrocarbures insaturés, ne sont apparus que plus tard dans les années 1920 et 1930. Ils sont surtout utilisés lorsqu'on désire un caoutchouc possédant des propriétés bien spécifiques pour certaines applications. Le copolymère butadiène-styrène rubber (SBR) représente près de 40 % de la consommation mondiale des élastomères synthétiques. Il est principalement utilisé dans les bandes de roulement des véhicules automobiles légers, seul ou

en mélange avec le caoutchouc naturel grâce à sa grande résistance à l'abrasion, au vieillissement et à l'ozone [1-3,69-76].

## 2.2. Structure et propriétés du NR

### 2.2.1. Composition chimique

Le latex est le contenu cytoplasmique de la cellule laticifère et il peut être obtenu à partir de différentes plantes telles que l'hévéa, le guayule ou la gutta-percha. Ce latex est un milieu très complexe qui renferme des particules de matière sèche de caoutchouc (sous forme de globules de diamètre moyen 0,5µm) dispersées dans une phase aqueuse ou sérum dont la teneur varie de 55 à 65 %. De nombreux constituants biochimiques (lipides, protéines, sucre, etc.), autres que le cis-1,4-polyisoprène dont la formule générale est  $(C_5H_8)_n$ , voir la figure I.30, sont présents dans le latex de caoutchouc naturel [2,3, 70-74].



**Figure I.30:** Structure chimique du cis-1,4-polyisoprène.

Le caoutchouc naturel ou Natural Rubber, de symbole normalisé NR, est le produit solide obtenu par différentes opérations de transformations chimiques (coagulation naturelle ou contrôlée), mécaniques (granulation) et thermiques (séchage). Ce polymère d'origine végétale est constitué à près de 95 % par du poly (cis-1,4-isoprène), aussi que des protéines, des lipides et des minéraux. Ces constituants non isoprène participent à ses propriétés très spécifiques, qui le rendent incontournable pour l'industrie du pneumatique. Ces composés sont aussi à l'origine de la variabilité de ses propriétés lors des différentes étapes de mélangeage, de mise en forme et de vulcanisation de la matière brute pour aboutir au produit fini [2,3,70-74]. Les tableaux I.2 et I.3 représentent respectivement les composants du latex et ceux du caoutchouc naturel sec [77].

**Tableau I.2:** Composants du latex [77].

Composé	Quantité (%)
Eau	52-70
Caoutchouc	27-40
Protéines	1,5-2,8
Divers organiques	1,5-3,2
Divers sels minéraux	0,2-1

**Tableau I.3:** Composants du caoutchouc naturel sec [77].

Composé	Quantité (%)
Polymère	91-95,8
Eau résiduelle	0,3-01
Protéines et amines	2,2-3,5
Divers organiques	1,5-3,05
Divers minéraux	0,2-0,9

### 2.2.2. Transformation

L'exploitation de l'hévéa se fait par la saignée de l'écorce (figure I.31) à l'aide d'un couteau. Immédiatement après la coupe, le latex va s'écouler et sera récolté dans des récipients usuellement appelés tasses suspendus au tronc. Il est soit récolté sous forme liquide le jour même, soit laissé coagulé naturellement dans la tasse (coagulum de la tasse) [2,3,70-74].



**Figure I.31:** Photo montrant la saignée de l'hévéa Brasiliensis.

Ces coagulums de tasse sont ensuite stockés pendant plusieurs jours à plusieurs semaines puis ils vont subir les différentes transformations suivantes:

### **1. Première transformation et principaux produits de base**

Les produits de base issus de cette première transformation appelée usages se présentent sous deux formes:

**a) La forme liquide:** le latex concentré à 60 % de teneur en caoutchouc naturel sec, représentant 12 % de la production mondiale,

**b) La forme solide:** cette forme est commercialisée sous deux aspects essentielles:

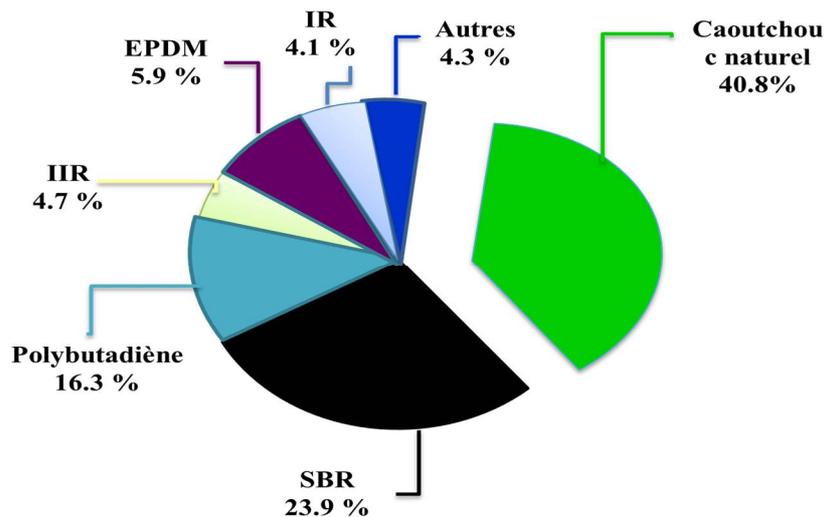
- les granulés compactés dénommés TSR (Technically Specified Rubber), spécifiés techniquement selon des normes (norme ISO 2000 par exemple) et représentant 55 % de la production mondiale,
- Les feuilles fumées appelés RSS (Ribbed Smoked Sheet) représentant environ 25 % de la production mondiale.

Concernant la forme liquide (latex concentré), le principal procédé de transformation reste la concentration par centrifugation. Pour le caoutchouc naturel sec, les principales étapes de l'usinage comprennent:

- La coagulation, soit naturelle (ou spontanée), soit contrôlée par acidification avec de l'acide formique ou acétique,
- Le laminage ou le crépage selon le type de produits,
- la granulation pour les TSR,
- Le séchage soit par fumage soit à l'air chaud [74].

### **2. Deuxième transformation et principaux produits finis**

Le caoutchouc naturel représente plus de 40 % des élastomères consommés dans le monde (figure I.32). L'essentielle de la production du caoutchouc naturel sec (78 %) est utilisée pour la fabrication du pneumatique. L'autre partie est utilisée dans des domaines plus techniques, on peut citer par exemple, les essuie-glaces, les supports moteurs ou les élastiques. Un pourcentage du latex concentré de 46 % est destiné à la fabrication des gants [74].



**Figure I.32:** Principaux élastomères consommés dans le monde [74].

Les élastomères ne sont jamais utilisés à l'état brut. Les trois principales étapes de cette deuxième transformation sont le mélangeage (mastication et incorporation des additifs: noir de carbone, agents de vulcanisation, etc.), la mise en forme (extrusion, calandrage) et la vulcanisation et chacune de ces trois étapes est décrite ci-dessous:

#### **a) Mastication**

La mastication a été inventée en 1819 par Thomas Hancock. Ce procédé de mastication de la gomme d'élastomère, formée de longues chaînes, sous l'effet de la chaleur (moins de 70°C), d'un cisaillement et d'une oxydation est une étape importante dans la manufacture du caoutchouc qui est réalisé dans des mélangeurs cylindriques externes ou internes. Le caoutchouc malaxé obtenu est constitué de chaînes courtes et possède une plus grande homogénéité optique [2,3,70].

#### **b) Mise en forme**

La mise en forme d'élastomères peut s'effectuer par l'une des trois techniques suivantes:

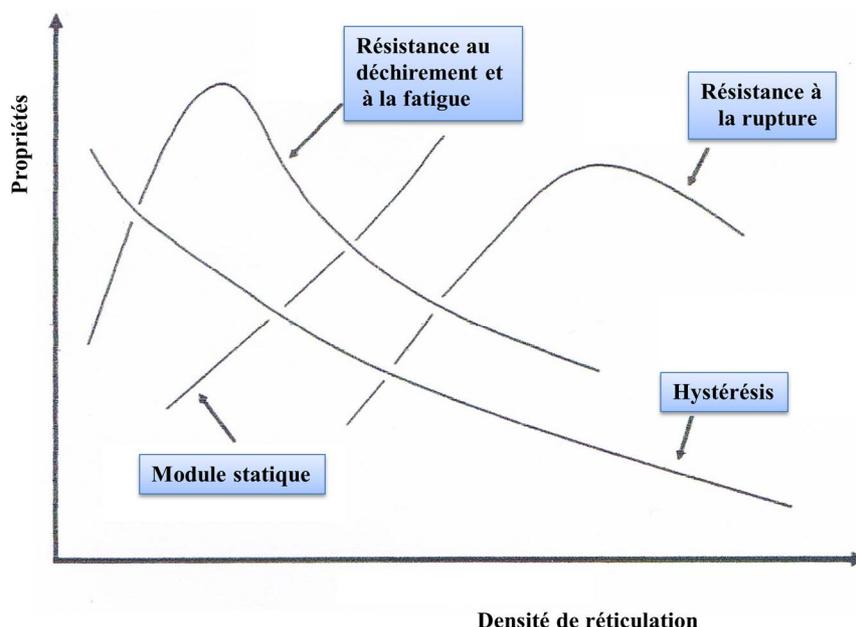
- Moulage: c'est la technique la plus utilisée qui permet d'obtenir à l'aide d'une presse et d'un moule n'importe quelle forme du produit fini et elle se fait de façon continue avec l'opération de vulcanisation.
- Extrusion: elle est adaptée aux profilés de grandes longueurs et peut servir à la confection de pièces plus complexes (pneumatique, tuyaux, courroies...)

- Calandrage: cette technique permet d'obtenir des feuilles minces, par écrasement du mélange entre des cylindres, et de recouvrir le caoutchouc d'un textile ou de fils métalliques.

Ces deux dernières techniques: l'extrusion et le calandrage conduisent à l'obtention de semi produits qui doivent ensuite subir le procédé de vulcanisation [78].

### c) Vulcanisation

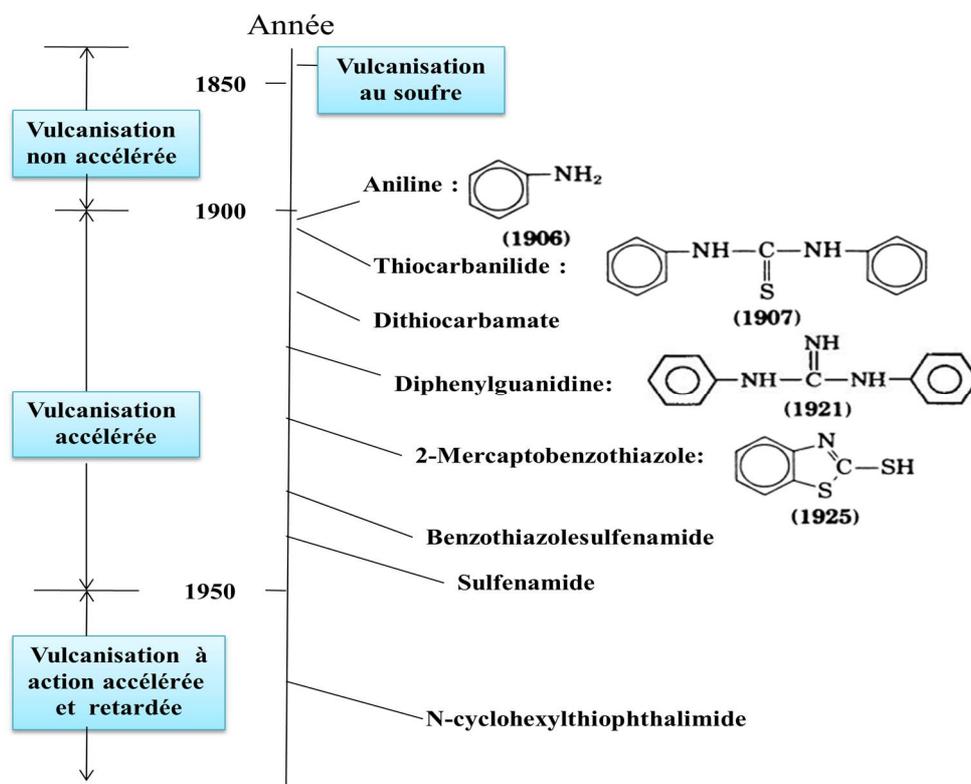
En 1839, Charles Goodyear inventa le procédé de vulcanisation qui consiste à l'insertion de pontages à base de soufre entre les chaînes polymériques adjacentes ce qui permet d'éviter l'écoulement du matériau, sans supprimer la flexibilité des chaînes. Ce processus permet de créer environ un pont entre chaînes, toutes les 60 unités monomères. La vulcanisation par le soufre à des températures de 120 à 180 °C permet la création d'un réseau tridimensionnel et d'améliorer la résistance à la température de ce matériau [3,70,79-82]. Les majeurs effets de la vulcanisation sur les propriétés mécaniques sont montrés sur la figure I.33. On peut constater que la vulcanisation peut augmenter l'élasticité des matériaux mais réduit leurs propriétés à la rupture au-dessus d'un seuil.



**Figure I.33:** Effet de la densité de réticulation sur les propriétés mécaniques d'un caoutchouc vulcanisé [81].

Au début l'utilisation seul d'une teneur de 8 pcr de soufre dure plusieurs heures (5 heures à une température de 140°C) pour accomplir le procédé de vulcanisation et dans ce cas ce

processus ne présente aucun intérêt industriel. Après, l'addition de l'oxyde de zinc a permis de réduire la durée du processus à 3 heures. Ensuite et c'est seulement en 1905, avec la découverte de l'effet de l'aniline sur le soufre, qu'il y a eu l'utilisation des accélérateurs chimiques organiques permettant de limiter le temps de la vulcanisation seulement à quelques minutes. Cette invention a permis le véritable coup d'envoi de l'industrie du caoutchouc de plus en plus intense dans divers secteurs d'activité et particulièrement dans le domaine de pneumatique et de l'automobile [81-83]. Cependant, des produits caoutchoutiques très toxiques ont été obtenus par l'utilisation de l'aniline ce qui a encouragé l'introduction d'autres accélérateurs tels que: les disulfide, les thiocarbanilide, la guanidine et les dithiocarbamate durant les années suivantes. En 1925, le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et le 2-benzothiazole disulfide (ou 2,2-dithiobisbenzothiazole) (MBTS) ont été développés pour la première fois comme accélérateurs à action retardatrice. En 1937 la commercialisation du benzothiazole sulfenamide a permis d'avoir une réaction de cuisson contrôlée (de la retarder ou l'avancer). La figure I.34 montre les différents progrès fournis pour avoir une vulcanisation mieux contrôlée.



**Figure I.34:** Diagramme montrant l'histoire de la vulcanisation par le soufre en présence des accélérateurs [81].

Depuis, il existe de nombreux systèmes de vulcanisation, mais ce sont les systèmes contenant du soufre qui donnent la meilleure résistance mécanique et qui restent le plus largement utilisés pour les élastomères insaturés d'usage général. Des accélérateurs sont utilisés en combinaison avec des activateurs, généralement des oxydes métalliques (dont en particulier l'oxyde de zinc), associés à des acides gras (acide stéarique, laurique ou palmitique), afin de faciliter leur solubilisation dans l'élastomère [76,81]. Enfin, le mélange va être complété par d'autres additifs tels que des antioxydants, des antiozonants, des charges renforçantes (silice, noir de carbone...). Une formulation typique de vulcanisation de l'un des élastomères suivants: le caoutchouc naturel (NR), le polyisoprène synthétique (IR), le copolymère styrène-butadiène (SBR), le caoutchouc nitrile (NBR), le caoutchouc butyle (IIR) et le terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM) contient 2–10 pcr de l'oxyde de zinc, 1–4 pcr d'un acide gras (exemple acide stéarique), 0,5–4 pcr de soufre et de 0,5–2 pcr d'un accélérateur. Fréquemment un mélange d'accélérateurs peut être utilisé par exemple un accélérateur du type benzothiazole peut être ajouté en petite quantité avec un autre du type dithiocarbamate (thiuram) ou amine. En conséquence, l'utilisation d'un mélange de deux accélérateurs de types différents peut améliorer la vitesse de formation des pontages du fait que l'un peut activer l'autre. Par contre, la combinaison d'un mélange de deux accélérateurs de même type donne un résultat intermédiaire entre les deux [81].

Les accélérateurs organiques essentiellement ajoutées à la formulation peuvent être classés suivant leur efficacité en trois catégories:

- Les accélérateurs lents (30 à 60 minutes): guanidines.
- Les accélérateurs modérés (15 à 30 minutes): thiazoles, sulfénamides.
- Les accélérateurs rapides à ultra-rapides (inférieur à 10 minutes): thiurames, carbamates [84].

Selon les différentes proportions soufre/accélérateurs on peut distinguer trois types de système de vulcanisation: les systèmes conventionnels (CV) riches en soufre et pauvres en accélérateur, les systèmes semi-efficaces (SEV) dont la teneur en soufre est équivalente à celle de l'accélérateur et les systèmes efficaces (EV) qui sont pauvres en soufre et riches en accélérateur, voir le tableau I.5.

**Tableau I.5:** Formulation des différents systèmes de vulcanisation [84].

Type	Soufre (pcr)	Accélérateurs (pcr)	Accélérateurs /Soufre)
Conventionnelle (CV)	2,0 – 3,5	0,4 – 1,2	0,1 – 0,6
Semi-efficace (SEV)	1,0 – 1,7	1,2 – 2,5	0,7 – 2,5
Efficace (EV)	0,4 – 0,8	2,0 – 5,0	2,5 - 12

La structure des matériaux obtenue dépend de la formulation utilisée et du rapport soufre/accélérateur (voir le tableau I.6). Les systèmes conventionnels permettent l'obtention d'un grand pourcentage de 90 % de ponts longs de polysulfures. Les systèmes semi-efficaces contiennent une quantité égale de ponts poly et monosulfures. Dans les systèmes dits efficaces, peu de structures cycliques apparaissent et de nombreux ponts mono et di sulfures sont présents à la fin de la réaction.

**Tableau I.6:** Structure des matériaux suivant le type de vulcanisation utilisée [84].

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

Pour obtenir des conditions optimales de la vulcanisation, il est nécessaire de réaliser des essais rhéométriques sur des mélanges d'élastomères à l'état cru. Le principe de ces essais consiste à appliquer au mélange une déformation sinusoïdale et à mesurer le couple transmis correspondant à la résistance du caoutchouc à cette déformation. Lorsque le couple augmente, il se forme un réseau tridimensionnel avec le temps et dans le cas idéal il faut avoir la formation d'un état d'équilibre et éviter l'augmentation ou la diminution du couple qui correspond à une perte dans les propriétés mécaniques [1,85].

### 2.2.3. Propriétés spécifiques du NR

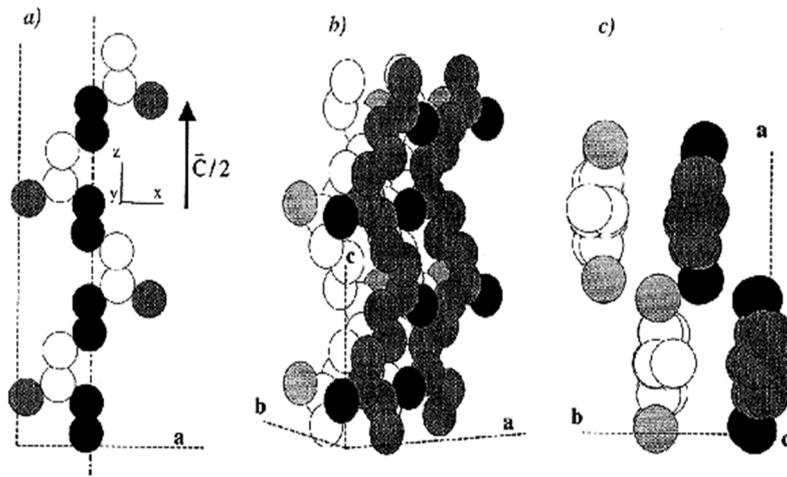
Le caoutchouc naturel a de bonnes propriétés de résilience, de résistance à la traction, au déchirement et à la fatigue dans une large gamme de dureté. La valeur de la température de

transition vitreuse du caoutchouc naturel est située aux alentours de  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  et possède des propriétés encore inégalées à ce jour:

- Un faible échauffement interne sous sollicitation dynamique, propriétés utilisée tout particulièrement dans les pneus d'avion et de camions,
- Une bonne rigidité en mélange non vulcanisé et un fort collant de confection nécessaire pour l'assemblage des différents constituants d'un pneu durant la mise en forme: carcasse, bande de roulement, etc.,
- D'excellentes propriétés dynamiques qui le rendent indispensable pour les liaisons élastiques et la suspension. Il est utilisé dans la fabrication des supports moteurs des véhicules, pour les éléments de suspensions des trains à grande vitesse (TGV), pour les rotors d'hélicoptères en association avec l'acier, pour les joints antisismiques, etc.,
- D'excellentes propriétés adhésives, utilisées pour la composition de colles et rubans adhésifs à usage industriels et commerciaux,
- De haute propriétés dynamométriques en mélange pure gomme, nécessaire pour les élastiques de bureau, le fil élastique, les gants et les préservatifs.
- Les chaînes poly-isopréniques se cristallisent dès 300% d'élongation à partir des segments les plus tendus et le degré de cristallinité peut atteindre des valeurs significatives de 30 à 40 %. Ce phénomène, dû à la très grande régularité de sa microstructure (cis 1,4 poly-isoprène) participe considérablement à l'augmentation de la résistance à la rupture du caoutchouc naturel [2,3,71,74,79,80,86].

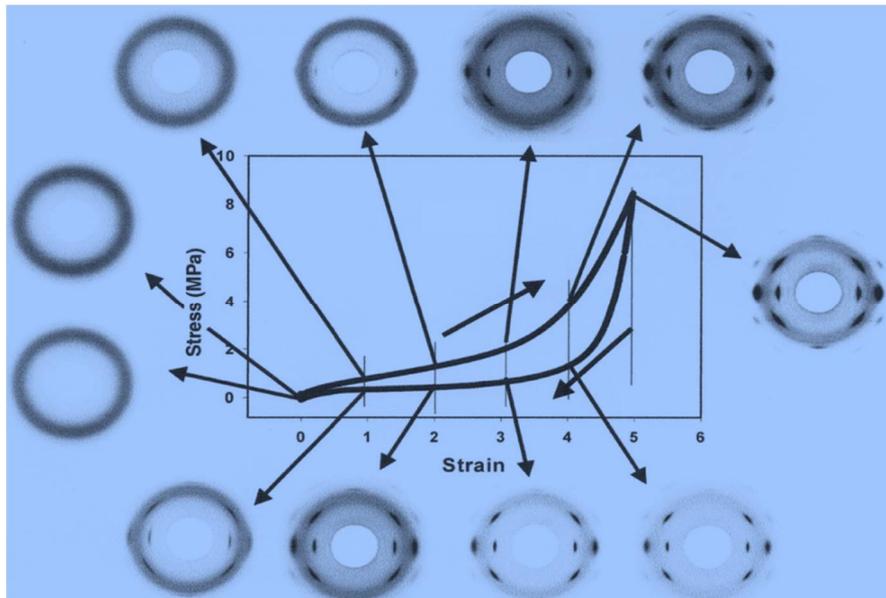
De nombreuses études [87-91] ont examiné l'évolution de la cristallinité d'échantillons de NR vulcanisés soumis à des expériences de traction. Il est possible d'enregistrer simultanément la courbe contrainte-déformation de l'échantillon et les images de diffraction de rayons X aux grands angles.

Un cristal de polyisoprène est composé de quatre chaînes, dont deux ont les groupements méthyles orientés vers le haut et les deux autres ont les groupements méthyles orientés vers le bas voir la figure **I.35**. Les chaînes dans un cristal se présentent comme ci-dessous:



**Figure I.35:** a) Chaîne de polyisoprène (sphère noir: simple liaison entre 2 carbone, sphère blanche: double liaison, sphère grise : groupe méthyle), b) et c) empaquetage des chaînes dans la maille cristalline [87].

Les différentes taches de diffraction connues sont: les taches équatoriales (200) et (120) et la tache de Bragg méridionale (002). La cristallisation sous contrainte est un phénomène complètement réversible, le diagramme final ne comportant plus aucun pic de diffraction. La figure I.36 présente la courbe contrainte-déformation et les diagrammes RX correspondants pour un échantillon de NR vulcanisé par du soufre soumis à un cycle de déformation.



**Figure I.36:** Courbe contrainte-déformation et imageries de diffraction aux rayons X aux grands angles (WAXD) d'un échantillon de NR vulcanisé par du soufre soumis à un cycle de déformation à 0 °C [88].

Des études récentes ont montré que la majorité des molécules (75%) restaient amorphes et isotropes, même à fort taux de déformation [89]. Sur les 25% de chaînes étirées, jusqu'à 20% cristallisent, alors que 5% restent amorphes. Ce phénomène est dû à l'inhomogénéité de la densité de réticulation.

Les propriétés de cristallisation sous traction du caoutchouc naturel ont été comparées à celles d'autres types d'élastomères: le polyisoprène synthétique, le polybutadiène, le polychloroprène et le butyl présentant le phénomène de cristallisation. Il a été trouvé que le polyisoprène synthétique qui ne contient que 92% de conformation cis se cristallise moins sous tension. Le 1,4-trans-polybutadiène (PB) est un thermoplastique dont la température de fusion est 140°C. A basse température, la cristallisation du PB trans et cis est plus rapide que celle du NR; par contre, à haute température (à  $T > 20^\circ\text{C}$ ) et sous tension, la cristallisation du NR est plus rapide. Le butyle est un copolymère de butadiène et d'isoprène, son taux de cristallinité est inférieur à 10%. On obtient une hystérèse à petites déformations. Au contraire à grandes déformations il n'y a pas d'hystérésis et on ne voit pas de cristallisation aux rayons X. Le chloroprène se cristallise mais la contrainte est plus importante par rapport caoutchouc naturel [87].

Des travaux de Duprès [92] dans sa thèse effectués sur une matrice polyisoprène synthétique chargée de trois types différents de noirs de carbone et réticulés par du dicumyl peroxyde indiquent l'apparition d'une cristallisation visible sur les clichés de diffraction des échantillons étirés et que les élastomères renforcés, cristallisant tous pour des taux de déformation beaucoup plus faible.

Le caoutchouc naturel est un produit d'origine biologique. Ceci lui confère une variabilité importante par rapport à ses concurrents synthétiques. Inversement, le caoutchouc naturel présente une faible résistance aux huiles et aux solvants, sa tenue au vieillissement (UV, chaleur, ozone etc.) est médiocre et nécessite une formulation adaptée [71,74].

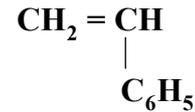
## **2.3. Structure et propriétés du SBR**

### **2.3.1. Composition chimique**

Le copolymère styrène butadiène rubber (SBR) est un élastomère synthétique développé pour pallier l'absence du NR et pour répondre à certain application industrielles qui requiert des propriétés thermomécanique spécifiques. Il est constitué d'un copolymère statistique de butadiène et de styrène (voir la figure I.37). La formule développée du polymère est présentée sur la figure I.38.

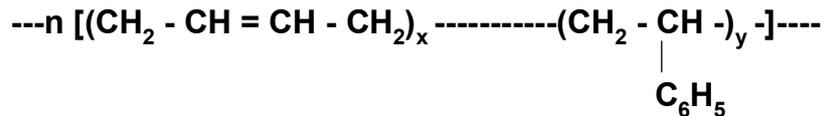


(a)



(b)

**Figure I.37:** Structure des monomère: (a) butadiène et (b) styrène.



**Figure I.38:** Structure du copolymère styrène butadiène rubber (SBR).

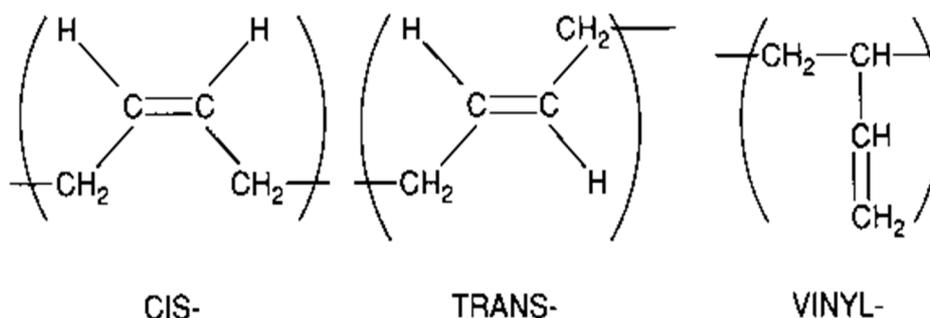
Les valeurs de x et y, représentant les quantités de butadiène et de styrène, sont variables. Le rapport x/y le plus courant est 23,5/76,5 et il existe des produits avec des rapports différents pouvant aller de 84/16 à 60/40.

### 2.3.2. Synthèse et différentes formes commerciales du SBR

Deux méthodes de polymérisation peuvent être utilisées dans la préparation du SBR:

- La polymérisation en émulsion comporte deux procédés, l'un est réalisé à 50-60 °C, le produit obtenu est appelé caoutchouc chaud et l'autre se produit à 5°C et le produit obtenu est appelé caoutchouc froid. Cette dernière méthode est la plus utilisée actuellement et elle permet de donner des molécules à longues chaînes et à poids moléculaire élevé [93].
- La polymérisation en solution conduit à des distributions de poids moléculaires plus contrôlées et à une plus grande pureté de produits que dans le cas de la voie en émulsion, car ce procédé ne contient pas d'agents émulsifiants.

La masse moléculaire présente une moyenne en nombre de  $\overline{M}_n$  égale à 150000g/mole pour un SBR à 23,5%. Le procédé d'émulsion à froid donne une plus grande régularité structurale avec un nombre de branchement beaucoup plus limité et favorise l'obtention d'une majorité de groupes trans 1,4 que de motifs cis 1,4 et de forme vinyle. De même, le procédé en solution permet d'obtenir des motifs de forme vinyle avec une quasi égalité des motifs cis et trans 1,4 [1,69,70,75,82]. La figure I.39 montre que le butadiène dans la chaîne polymérique du SBR peut adopter l'une des trois configurations suivantes:



**Figure I.39:** Configurations possible du butadiène dans la chaîne polymérique du SBR.

Les différents procédés de polymérisation utilisés conduisent à la préparation de différentes catégories de copolymères SBR et ont nécessité la création d'une nomenclature, définie en quatre chiffres:

- Série 1000: SBR obtenus par polymérisation en émulsion à chaud;
- Série 1200: SBR obtenus par polymérisation en solution;
- Série 1500: SBR obtenus par polymérisation en émulsion à froid;
- Série 1600: SBR obtenus par polymérisation en émulsion à froid contenant du noir de carbone et de l'huile (< 15%);
- Série 1700: SBR obtenus par polymérisation en émulsion à froid étendus aux huiles;
- Série 1800: SBR obtenus par polymérisation en émulsion à froid contenant du noir de carbone et de l'huile (> 15%);
- Série 1900: SBR à très haute teneur en styrène;
- Série 2000: latex de SBR obtenus par polymérisation à chaud;
- Série 2100: latex de SBR obtenus par polymérisation à froid.

A l'intérieur de chaque série, il existe des sous-groupes, par exemple:

- Série 1712: SBR obtenus par polymérisation en émulsion à froid, étendus avec 37.5 % d'huile naphthénique;
- Série 1713: SBR obtenus par polymérisation en émulsion à froid, étendus avec 50 % d'huile naphthénique [70, 94].

De même ces différentes formes de SBR vont subir les trois principales transformations telles que la mastication, la mise en forme et la vulcanisation qui sont voisines à celles du caoutchouc naturel.

### 2.3.3. Propriétés du SBR

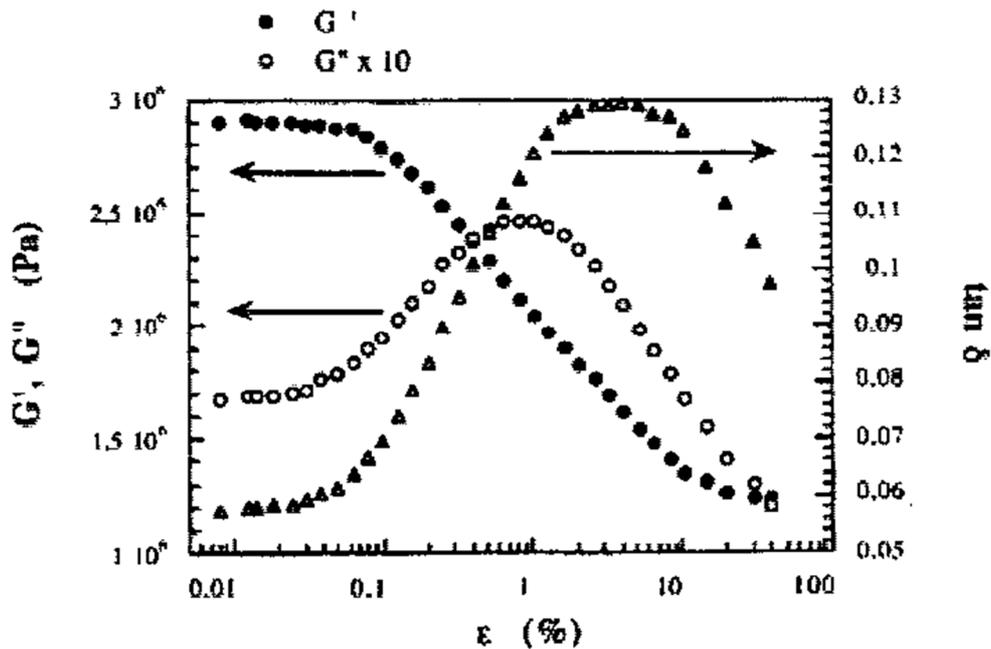
Le SBR a une résistance au déchirement moyenne et une résistance aux flexions répétées bonne. La résilience est assez moyenne et l'échauffement interne est relativement important, ce qui limite son utilisation en régime dynamique. Le SBR est un élastomère amorphe avec une température de transition vitreuse comprise entre  $-54^{\circ}\text{C}$  et  $-64^{\circ}\text{C}$  selon la teneur en styrène [1,69,95]. La tenue aux différents vieillissements est limitée. A l'état cru, en gomme pure, la résistance à la rupture est de l'ordre de 6 MPa à la température ambiante. Un mélange de SBR renforcé avec le noir de carbone permet d'améliorer ses propriétés mécaniques et d'augmenter sa résistance à la rupture à une valeur supérieure à 20 MPa pour un allongement qui peut dépasser 400%. La structure irrégulière des séquences butadiène (motifs cis, trans et vinyle) ne permet pas d'avoir de cristallisation inter-chaînes comme pour le caoutchouc naturel [1,2,69].

### 2.4. Aspects communs du comportement thermomécanique des caoutchoucs

Les élastomères révèlent un comportement thermomécanique particulier mettant en évidence de ces phénomènes majeurs: l'effet Payne, l'effet Mullins et l'effet concerne l'hystérésis mécanique associée aux différences de trajets entre charge et décharge (boucle d'hystérésis).

#### a) Effet Payne

Lorsqu'un échantillon de polymère chargé ou non est soumis à une sollicitation périodique, d'amplitude croissante, à une fréquence donnée, l'effet Payne apparait dans le domaine de déformations inférieures à 100% comme le montre la figure I.40. Aux faibles déformations on observe un plateau correspondant au module initial  $G'_0$  dans le plateau caoutchoutique puis la valeur du module décroît avec la déformation jusqu'à une valeur  $G'_\infty$  où elle se stabilise. Cette chute de  $G'$  s'accompagne alors d'un maximum du module de perte  $G''$ , traduisant une importante dissipation d'énergie, d'autant plus élevée que la chute de  $G'$  est importante. L'angle  $\delta$  de déphasage entre contrainte et déformation est appelé angle de perte [96].



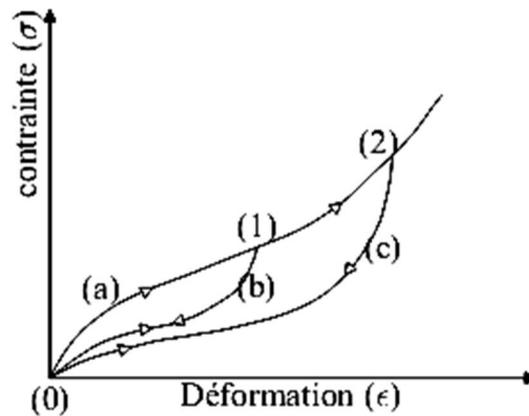
**Figure I.40:** Effet Payne dans un réseau PDMS chargé par 40pcr de silice (module élastique, de perte et facteur de perte [96]).

L'effet Payne diminue avec la température et la fréquence de mesure. Il est influencé par la dispersion de la charge au sein de la matrice et augmente avec la surface spécifique de la charge. Plus le taux de charges est élevé, plus la chute de module est importante. L'effet Payne est interprété par des processus de désagglomération charges ou rupture du réseau de charges ou par des mécanismes mis en jeu à l'interface charge-matrice [97-99].

### b) Effet Mullins

L'effet Mullins, découvert au début du XX<sup>ème</sup> siècle par Bouasse et Carrière(1903) [100], se traduit par un adoucissement des contraintes sous chargement cyclique. Cet effet réside dans le fait que la première déformation de grande amplitude que l'on impose à un caoutchouc ne reproduit pas le même comportement lors de la seconde déformation. Cette extension entraîne une perte de rigidité pour les déformations suivantes et une déformation rémanente expliquant l'adoucissement de la contrainte observée entre deux montées en déformation sous chargement cyclique voir la figure I.41 [101]. Marckmann et al. [102] estiment que le phénomène se caractérise par la chute de raideur entre le premier et second cycle de chargement. Tandis que Diani et al. [103], le caractérise par le nombre de cycles nécessaires, soit 5 à 20 cycles, pour atteindre une hystérésis répétable. Ces auteurs montrent que l'effet Mullins est recouvrable dans le temps, par exemple qu'après un séjour en étuve de 17 jours à 80 °C, un SBR chargé à 50 pcr de noir de carbone retrouve son comportement de

première traction, ce qui tendrait à prouver que l'effet Mullins est réversible mais pourrait également être induit par une modification du matériau lors du recuit. L'effet Mullin, identifié lors de cycles successifs de contrainte-déformation, est interprété par des mécanismes de cassure de ponts vitreux et de réorganisation d'agrégats de noir de carbone [97].



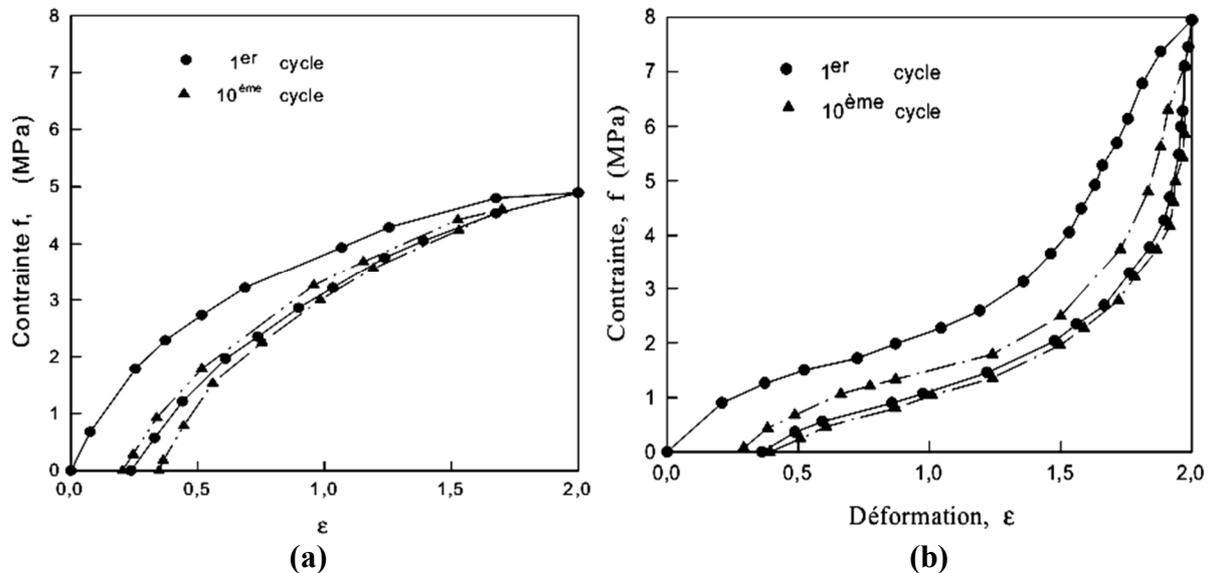
**Figure I.41:** Représentation de l'effet Mullins lors d'un chargement cyclique d'un élastomère en traction [104].

### c) Effet d'hystérésis

Si on trace la courbe représentant la contrainte en fonction de l'allongement à faible vitesse d'une éprouvette en caoutchouc, la courbe de retour ne se superpose pas à la courbe allée. Dans le cas, il y a hystérésis et les temps de relaxation apparaissent beaucoup plus faibles que ceux de la relaxation classique des polymères vitreux. Pour cet effet, le mécanisme principalement invoqué est la viscoélasticité [104]. Peyroux, et al. [105] ont suggéré que les effets dissipatifs de l'énergie associée à une boucle d'hystérésis peuvent avoir trois provenances:

- une dissipation d'énergie mécanique,
- des variations dans l'énergie interne induites par l'évolution microstructurale du matériau,
- des effets de couplage thermomécanique traduisant une thermosensibilité.

Benderdouche et al [106] ont étudié l'hystérésis des matériaux SBR 1502 chargés de 60 pcr de noir de carbone. Les figures I.42 (a) et (b) montrent les boucles expérimentales pour le premier et dixième cycle contrainte – déformation pour le matériau non chargé et chargé à 60 pcr respectivement. Ils ont trouvé que pour le premier cycle, la boucle d'hystérésis pour le matériau non chargé présente une surface assez faible et qu'elle augmente pour le matériau chargé de noir de carbone qui présente une hystérésis très importante.



**Figure I.42:** Première et dixième boucle d’hystérésis pour le SBR 1502 pour: (a) non chargé et (b) chargé à 60 phr de noir de carbone N-330 [106].

## 2.5. Applications

Le caoutchouc naturel possède des propriétés que les caoutchoucs synthétique ne parviennent pas éгалer. Pour cela, il est principalement utilisé dans le secteur du pneumatique(flancs, bandes de roulement) et dans le secteur des pièces techniques en caoutchouc regroupant courroies, tuyaux, joints d’étanchéité, supports antivibratoires, et aussi gants chirurgicaux, tétines, préservatifs, réservoirs souples, etc. [1,2,74]. Le SBR est utilisé presque dans les mêmes domaines d’application que le NR mais il ne pourra être pris pour réaliser des produits demandant une grande résistance au déchirement ou une grande résilience tels que les pneus à poids lourds et courroies [1,2].

## I.3. Renforcement des élastomères par des charges

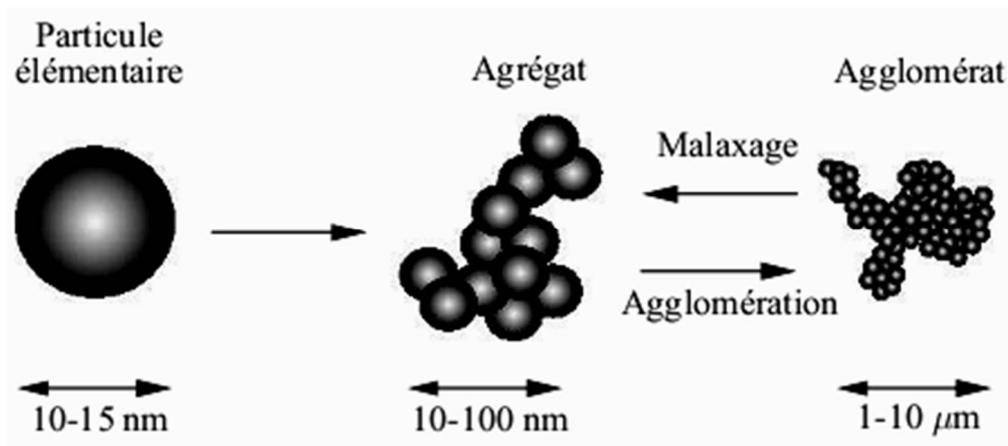
### 3.1. Généralités

L’utilisation des charges dans les caoutchoucs revient à l’époque durant laquelle les Indiens de l’Amérique du Sud utilisent le latex dans la fabrication des chaussures et des vêtements. Ils ajoutaient de la poudre noire, ou encore appelée poudre de canon (gunpowder), contenant du carbone, du soufre et du nitrate de potassium en tant que colorant, pigment et barrière anti-UV. Mais avec le temps et sous l’effet de l’oxydation il apparaît des usés sur la couche de revêtement et pour remédier à ce problème les vêtements ont été saupoudrés par du talc. Quand la mastication a été inventé de la poudre du talc a été incorporée dans le latex pour empêcher le processus de vieillissement. Durant cette période, ils ont remarqué que

l'incorporation d'une grande quantité de poudres telles que l'argile, l'oxyde de zinc dans le caoutchouc naturel augmente la dureté et l'hystérésis sans diminution de la force de tension des matériaux vulcanisés. En 1904, la découverte de l'effet du renforcement par le noir de carbone a lancé sa production mondiale en masse et entre 1911-1912 l'utilisation de cette charge est devenue une nécessité dans le domaine de la fabrication de la bande de roulement des pneus. Durant la deuxième guerre mondiale et avec l'introduction des caoutchoucs synthétiques, en particulier celle du SBR, l'utilisation du noir de carbone a connue un grand développement pour le renforcement de ces matériaux et leur donné une utilité pratique. En même temps, il a été trouvé que l'addition d'un nouveau type de noir de carbone (type fourneau d'huile) aux élastomères synthétiques conduit à l'augmentation de la résistance à l'abrasion par rapport au caoutchouc naturel renforcé par des canaux traditionnels de noir de carbone. Avant que le noir de carbone atteigne une telle position prédominante, plusieurs dizaines de familles de charges de bas prix ont été essayés mais elles n'ont pas porté une importance commerciale sauf quelques avantages concernant la combinaison entre l'obtention d'une couleur clair et une basse densité inférieure à 1,5 au produit final. Durant ces dernières décennies la manufacture de charges minérales telles que la silice et l'argile a vu d'énormes efforts mais leur effet de renforcement reste inférieur à celui obtenu avec le noir de carbone [2,3,107]. Par la suite, l'utilisation de ces charges s'est avérée indispensables pour l'amélioration des propriétés des élastomères synthétiques et augmenter les performances globales du matériau. Récemment, dans le contexte de valorisation de la biomasse, un grand intérêt s'est porté à l'utilisation de l'amidon comme charge dans les élastomères.

### **3.2. Mécanismes de renforcement des élastomères**

Dans l'industrie du plastique, les charges sont largement utilisées pour modifier les propriétés de la résine. Le renforcement des élastomères signifie une amélioration dans la contrainte à la rupture du module d'Young, de la résistance à l'abrasion et à la déchirure selon les applications que l'on envisage pour le produit final [1, 108-111]. En général, le caractère renforçant de la gomme, qui conditionne fortement le comportement du matériau, varie avec la nature de la charge, sa taille (figure I.43), sa fraction volumique dans le mélange, mais aussi ses interactions avec la matrice [108,112,113].



**Figure I.43:** Schéma montrant les différentes échelles de taille des charges.

On peut classer les charges en trois grandes catégories [114]:

- Les charges renforçantes : le noir de carbone et la silice;
- Les charges semi-renforçantes: le kaolin, le noir de carbone sous forme d'agrégats de grande taille, etc.;
- Les charges de dilution (ou charges inertes) : la craie, le talc, etc.

Les paramètres qui permettent de caractériser les charges sont:

**La surface spécifique:** C'est la surface développée de la charge par unité de masse. Plus la taille de la particule est petite, plus la surface spécifique est grande. Elle est de quelques  $m^2/g$  à  $150m^2/g$  pour les noirs de carbone et elle peut atteindre  $400m^2/g$  pour certaines silices. De manière général, plus la surface spécifique est grande, plus le renforcement potentiel est important.

**La structure:** Elle se définit selon les différentes échelles de taille. La structure primaire de la plupart des charges nanométriques découle du regroupement lors de la synthèse de particules élémentaires sous forme d'agrégat indivisible.

**L'activité chimique de la surface:** Elle permet de contrôler la compatibilité (dispersion et formations d'interactions) entre la charge et la matrice. L'énergie de surface détermine les interactions charge-charge et polymère-charge. Les noirs de carbone s'incorporent très facilement dans les élastomères hydrocarbonés du fait de leurs natures chimiques proches, comme la silice dans les silicones. Dans le cas de la silice, son incorporation au sein d'élastomères hydrocarbonés nécessite généralement l'utilisation d'un traitement de surface afin d'améliorer leur compatibilité [115].

### 3.2. 1. Renforcement hydrodynamique

En général, le module global d'une formulation d'élastomère augmente sous l'effet hydrodynamique provenant de l'incorporation de particules de charge rigides dans une matrice flexible. Cet effet se traduit par un accroissement des contraintes dans le matériau suite à une restriction de la mobilité des chaînes d'élastomère dans la phase caoutchoutique [5,116].

Pour décrire le comportement des particules sphériques solides dans un liquide, l'équation d'Einstein est utilisée pour exprimer la variation de la viscosité  $\eta$  d'un mélange à grande dilution en fonction de la fraction volumique de charges  $\Phi$  [116]:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\Phi) \quad (\text{I. 1})$$

Où  $\eta$  et  $\eta_0$  sont les viscosités de la suspension et de la matrice.

Pour les systèmes de fortes fractions de charges, l'équation de Guth et Gold qui est une extension de l'équation d'Einstein est utilisée en ajoutant un terme quadratique et en tenant compte des interactions entre les particules:

$$E = E_0(1 + 2,5\Phi + 14,1\Phi^2) \quad (\text{I. 2})$$

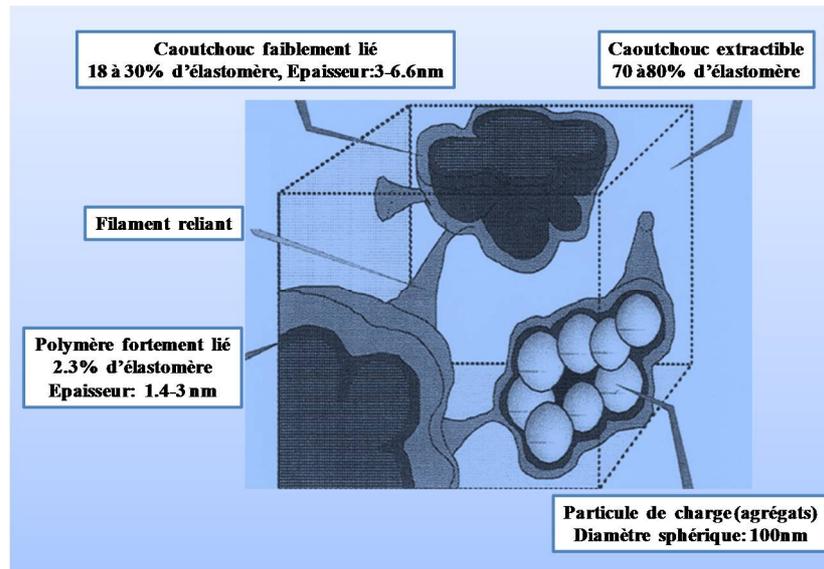
Où  $E$  et  $E_0$  sont respectivement les modules du composite et de l'élastomère non chargé et  $(14,1\Phi^2)$  est un coefficient tenant compte d'une perturbation de second ordre, proportionnelle à  $\Phi^2$ , due à une grande concentration en particules sphériques.

### 3.2. 2. Interaction charge-matrice

Dans les élastomères renforcés, les interactions entre l'élastomère et la charge peuvent être de nature chimiques (des liaisons covalentes de fortes énergies) ou de nature physiques (des liaisons de type Van der Waals ou hydrogène de faible énergie).

Pour des mélanges de caoutchouc chargés de noir de carbone voir la figure I.44, on peut distinguer trois états de mobilité des chaînes macromoléculaires:

- Une première couche de caoutchouc fortement lié qui entoure les particules de charge,
- Une deuxième couche de caoutchouc faiblement liée et aisément déformable qui contribue dans la formation de filaments reliant les entités d'élastomère aux particules de charge et
- La troisième couche constituée du caoutchouc libre, extractible par un bon solvant. Leur mobilité ne dépend que de la nature de la matrice élastomérique et de sa densité de réticulation [85,117].



**Figure I.44:** Morphologie des mélanges caoutchouc chargés [117].

Donc le renforcement mécanique des élastomères ne dépend pas seulement de l'effet hydrodynamique, mais aussi de l'augmentation de la densité effective de nœuds de réticulation due à des interactions charge/matrice [5].

➤ **a) Concept du caoutchouc lié**

Le caoutchouc lié, plus couramment appelé "bound rubber", est défini comme la fraction de polymère dans un mélange noir de carbone-élastomère non-vulcanisé, qui ne peut pas être extraite par dissolution dans un bon solvant de l'élastomère. Ce caoutchouc lié résulte des interactions entre la charge et la matrice et il crée des liens efficaces entre les chaînes de polymère adsorbées et la surface de la charge pour augmenter le renforcement [5, 117,118]. Dans le cas du renforcement du SBR par 50 pcr du noir de carbone du type N220, il a été trouvé qu'une quantité à peu près de 35% du caoutchouc présent initialement s'adhère à la charge et devient insoluble [107]. Quand la température augmente la quantité du polymère lié diminue et au dessus de 80 °C il y aura dissolution complète des échantillons indiquant la disparition du réseau formé par l'interaction entre les chaînes élastomérique et les agrégats du noir de carbone [119].

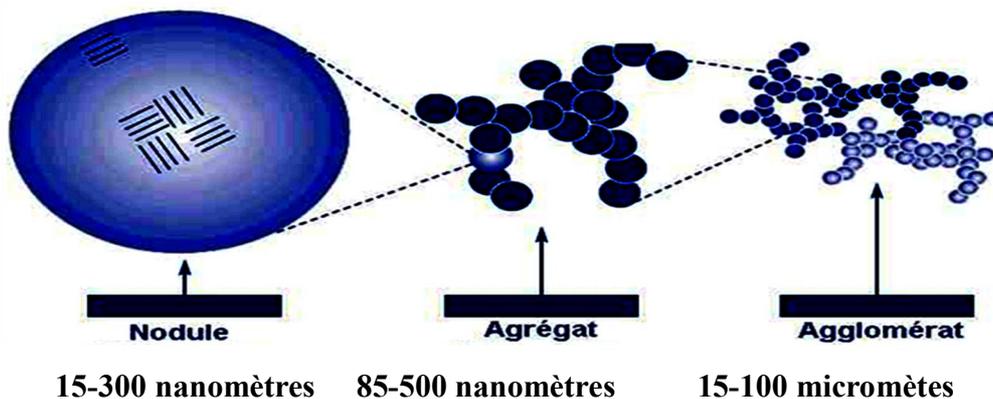
➤ **b) Concept du caoutchouc occlus**

Dans un matériau chargé, une partie de l'élastomère peut être emprisonné dans les espaces vides à l'intérieur des agrégats de charges. Cette fraction de polymère est protégée de toute sollicitation externe. Du fait de son isolement, elle se comporte comme une charge [107]. Ce phénomène induit une augmentation considérable du volume effectif de matière renforçante.

### 3.3. Différents types de charges employées

#### a) Le noir de carbone

Le noir de carbone est la charge de renforcement la plus utilisée, plus de 30 classes de noir de carbone sont fabriqués pour des applications dans le domaine du caoutchouc. Le noir de carbone peut être obtenu par deux voies de production soit par combustion incomplète ou par décomposition thermique d'hydrocarbures. Comme il apparaît sur la figure I.45, les modèles de structure basés sur la diffraction des rayons X montrent que les atomes de carbone dans le nodule sont disposés dans des plans graphitiques orientés de façon aléatoire. Ces nodules forment très rapidement des agrégats dont le diamètre varie de 1 à 100  $\mu\text{m}$ . Ces derniers donnent à leur tour des agglomérats de noir de carbone dont la taille se situe entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ . Le noir de carbone est commercialisé sous forme de granules de taille varie entre 0,1 et 1 mm [109,120].



**Figure I.45:** Structure du noir de carbone [120].

La surface du noir de carbone comporte quelques autres éléments chimiques présents dans la matière première utilisée pour la préparation du noir de carbone, dans les traitements ultérieurs ou pendant le stockage: oxygène, hydrogène, sulfures, chlorures. L'oxygène (3 à 8%) et l'hydrogène (moins de 1%) sont ceux qui influencent le plus sa chimie de surface [120].

Le noir de carbone peut être facilement dispersé dans l'eau, malgré sa nature hydrophobique, due aux agents tensio-actifs de nature hydrophilique adsorbé sur sa surface. La stabilité de la dispersion colloïdale dépend de la quantité de ces agents tensio-actifs adsorbés et de l'épaisseur hydrodynamique de la couche adsorbée [121].

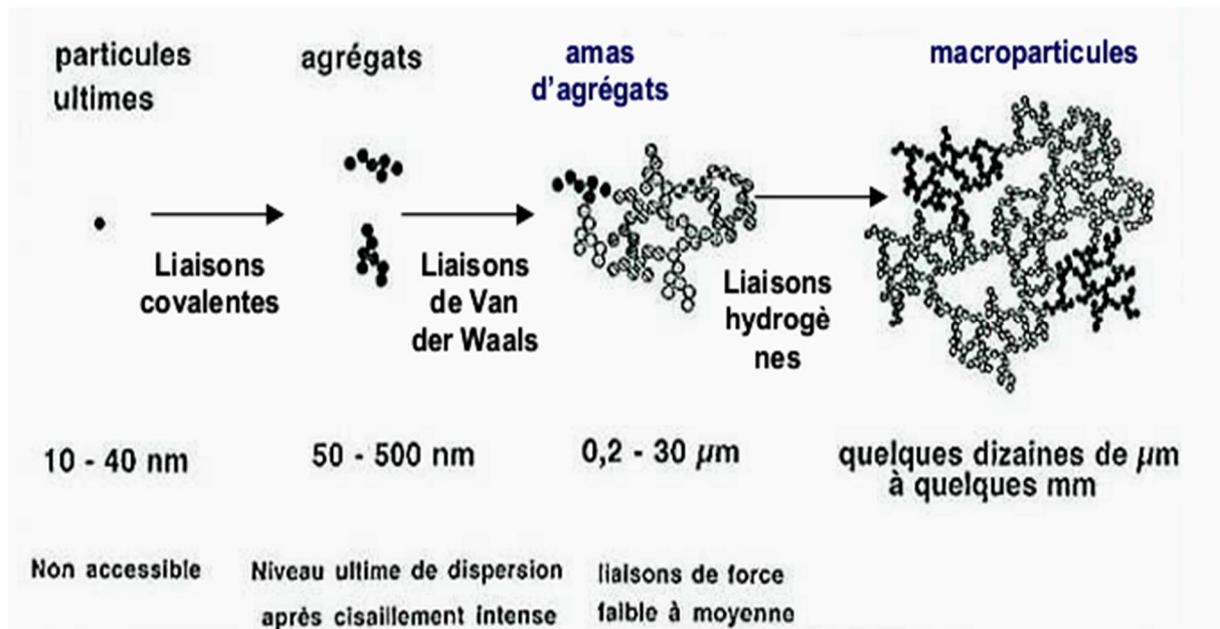
Plusieurs auteurs ont étudiés le renforcement des élastomères par le noir de carbone [107,108, 122-127] et ils ont trouvé que l'ajout de noir de carbone a permis d'améliorer notablement les

propriétés mécaniques surtout des échantillons de caoutchoucs synthétiques. Fröhlich et al. [108] ont montré que d'addition de 50 pcr du noir de carbone au copolymère styrène butadiène augmente la valeur de la contrainte de 2,2 à 30 Mpa. Ce critère n'apparaît pas dans le cas du caoutchouc naturel pour lequel des vulcanisats de la gomme pur peuvent avoir des valeurs de la contrainte de l'ordre de 45-50 MPa et des élongations de 700 %. Cette valeur de la contrainte énorme est due à la structure régulière de la chaîne du polyisoprène qui se cristallise au dessus de 400 % d'élongation.

#### **b) La silice**

Depuis 1990, l'usage de la silice en combinaison ou pas avec le noir de carbone est devenu courant dans le renforcement des pneumatiques pour ses propriétés innovantes. Les silices s'incorporent facilement dans les matrices silicones. Cependant, leur introduction dans des élastomères hydrocarbonés est en général assez difficile en raison du nombre élevé d'agglomérats et de la faible compatibilité chimique des groupements hydroxyles avec les chaînes hydrocarbonées. Le greffage de molécules de type organo-silanol (R-Si-OH) est souvent utilisé. Selon leur nature, ces molécules peuvent jouer le rôle, soit d'agents de recouvrement qui permettent de limiter les interactions entre la silice et la matrice [8], soit d'agents de couplage qui permettent d'établir des liaisons covalentes entre la matrice et la silice [97].

La silice de précipitation est obtenue par une réaction de neutralisation de silicates de sodium par un acide. C'est la charge renforçante la plus largement utilisée après le noir de carbone dans le domaine du caoutchouc. La silice précipitée composée de particules élémentaires présente une structure quadruple dont les dimensions varient entre 5 et 40 nm. La surface de ces particules contient des groupes d'hydroxyles (silanols) dont la concentration est de 8-12,5 groupes par nm<sup>2</sup> qui forment des agrégats dont la taille varie entre 50 et 500 nm. Les agrégats à leur tour s'agglomèrent pour donner des amas d'agregats ou des clusters de taille allant de 0,2 à 30µm (voir la figure I.46) [109, 128]. Le SBR chargé par la silice modifiée par des agents de couplage de type KH-570, KH-590, et KH-792 montre d'excellentes propriétés mécaniques par rapport à la silice non modifiée pour des applications dans le domaine du pneumatique [129]. La préparation par co – coagulation de composites SBR/silice permet d'obtenir des particules de silices, dont les dimensions varient entre 100 et 300 nm, qui exhibent une bonne dispersion dans la matrice et de meilleurs propriétés mécaniques par rapport à ceux préparés par la méthode conventionnelle par mélange direct [130].

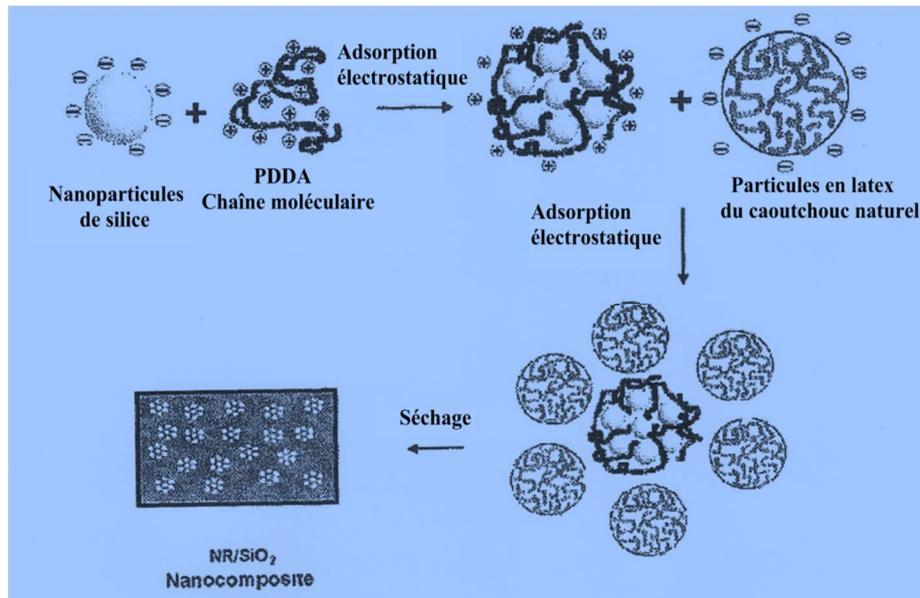


**Figure I.46:** Différentes échelles des particules constituant la silice de précipitation selon [8].

De même la silice fumée peut être utilisée dans le renforcement du caoutchouc naturel. Les résultats obtenus montrent que lorsque la teneur de la charge est inférieure à 4 % en masse, l'amélioration dans les propriétés mécanique et thermique est liée à la distribution uniforme des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> dans la matrice polymérique. Cependant à partir d'une teneur de 6,5 % en masse de SiO<sub>2</sub> il y a apparition des agglomérats [130].

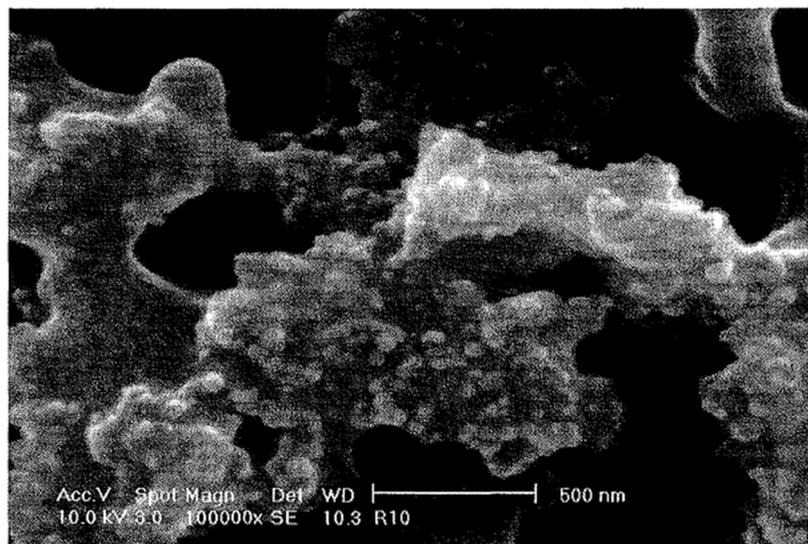
L'addition de différentes teneurs de mica aux compositions à base du SBR renforcés par la silice améliore légèrement le module mais ne contribue pas à la détérioration des propriétés mécaniques telles que la contrainte et l'allongement à la rupture. Cependant la résistance à la fatigue est influencée par l'addition du mica. L'incorporation du silane comme agent de couplage augmente l'interaction entre le caoutchouc et la silice et accroître le module et les valeurs de la contrainte des composites [131].

Li et al. [132] ont introduit une nouvelle méthode synthétique appelée auto-assemblage pour obtenir une bonne dispersion des nanoparticules de silice dans la matrice du caoutchouc naturel (voir figure I.47). Premièrement à un PH égal à 10, un assemblage se forme à partir des particules de SiO<sub>2</sub> chargées négativement entourées par des chaînes polymériques de poly (diallyl diméthyl ammonium chloride) (PDDA) chargées positivement sous l'effet de forces électrostatiques développées entre les deux. Pendant la deuxième étape, de même les particules en latex du NR chargées négativement vont s'associer autour de la surface des assemblages formés pendant la première étape pour former des nanocomposites NR/SiO<sub>2</sub>.



**Figure I.47:** Schéma du processus de l'auto assemblage [132].

La figure I.48 montre que les particules de SiO<sub>2</sub> sont dispersées d'une façon homogène dans les nanocomposite NR/ SiO<sub>2</sub> sous forme d'un clustère ayant une taille moyenne de 75 nm.



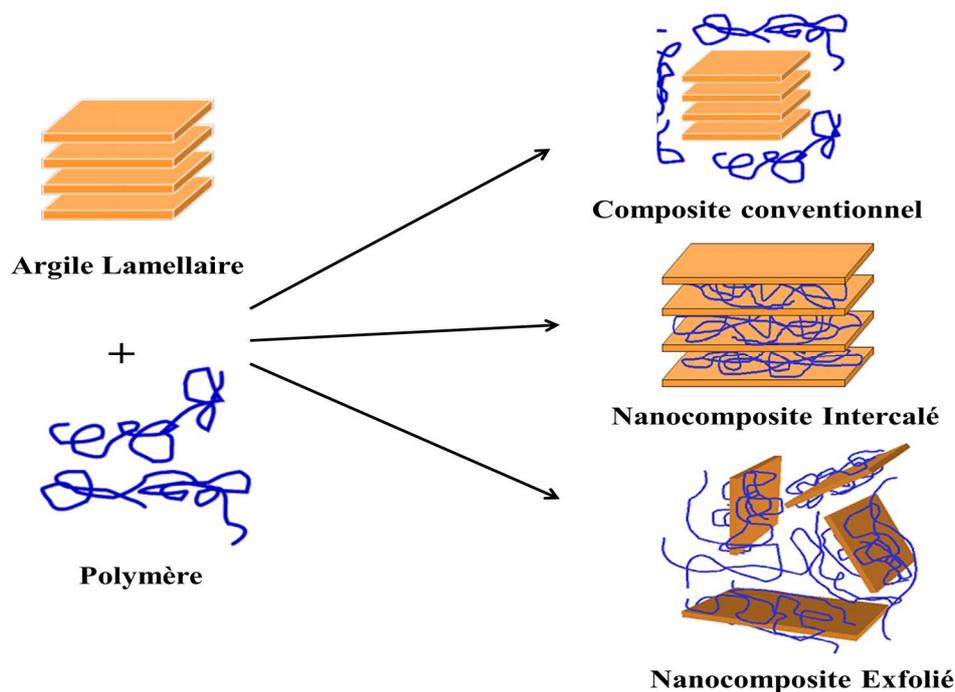
**Figure I.48:** Micrographie SEM du nanocomposite NR/SiO<sub>2</sub>[132].

### c) L'argile

Les nanoparticules d'argile sont des silicates qui consistent en une superposition de feuillets de quelques nanomètres d'épaisseur et dont la largeur dépend de la nature du silicate. La montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort

dans les nanocomposites [133]. Les argiles exfoliées présentent les meilleures propriétés mécaniques et conduit à la formation de nanocomposites présentant des propriétés barrière intéressantes vis à vis de l'eau et des gaz [5].

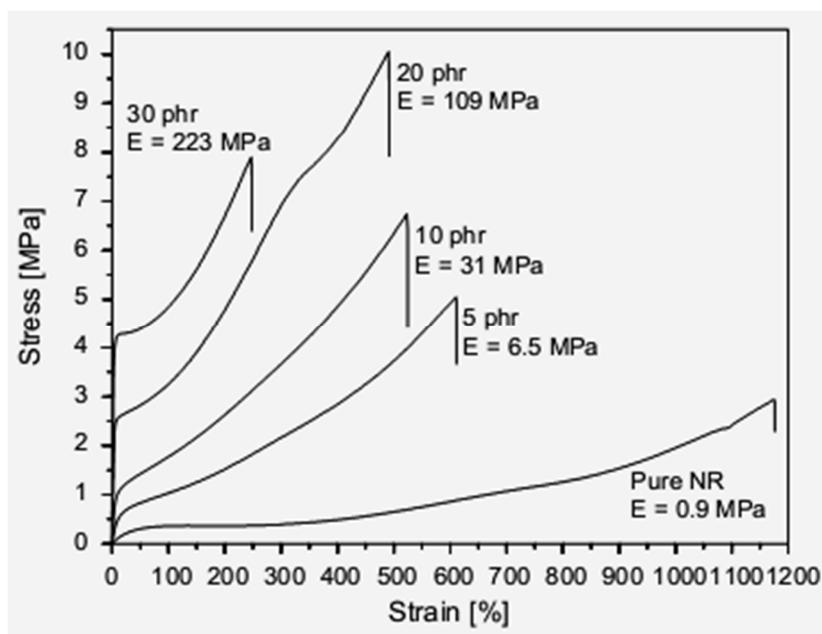
On peut principalement distinguer différents types de nanocomposites selon le mode de dispersion des feuillets d'argile dans la matrice polymère (Figures I.49): les nanocomposites intercalés, d'où l'insertion des chaînes de polymère à l'intérieur de la structure de silicate se produit d'une façon cristallographique régulière, et une distance de répétition de quelques nanomètres, et un nanocomposites exfoliés, dans lesquels les couches silicates individuelles sont dispersées dans la matrice de polymère [134].



**Figure I.49:** Schéma représentant les différents types de systèmes argile/polymère.

De nombreuses études ont porté sur le renforcement des compounds élastomériques par des nanoparticules d'argile [124,135-141]. Le renforcement du NR par l'argile montre l'augmentation de la contrainte du matériau avec l'augmentation de la quantité de l'argile dans la matrice [138]. L'utilisation d'une teneur de la montmorillonite, modifié par octadécylamine, de 10 pcr montre de bonnes propriétés mécaniques comparables à celles obtenues avec 40 pcr de noir de carbone [139]. L'étude comparative entre les propriétés mécaniques du NR et du SBR chargés par 1% de la montmorillonite non modifié (NaMNT) et avec des pourcentages de 2, 3 et 4 % de la montmorillonite modifié par une longue chaîne de

dodécylamine (12C- MNT) montre l'amélioration apporté aux propriétés mécaniques des composites à base du NR due à la bonne dispersion des couches d'argile dans la matrice polymérique et aux interactions du type ionique ou de type Van der Waals qui peuvent développer une certaine cristallinité dans le matériau. L'étude morphologique montre, dans le cas de la montmorillonite non modifiée, l'apparition d'une grande agrégation des particules due à la non compatibilité entre la charge et les deux matrices. Par contre une meilleure dispersion de la montmorillonite intercalée (12C-MNT) est observée avec la matrice du NR par rapport à celle du SBR due à une bonne interaction entre les chaînes de dodécyle aliphatiques et les chaînes du NR [141]. Valadares [142] ont préparé des nanocomposites non vulcanisés par la dispersion aqueuse des plaquettes de la montmorillonite dans la matrice du caoutchouc naturel. Ils ont trouvé que l'augmentation dans les propriétés mécaniques est liée à une forte adhésion à l'interface rubber-argile et aux développements de forces électrostatiques entre la charge et la matrice. Les nanocomposites contenant des teneurs de 20 et 30 pcr de l'argile montrent une augmentation dans la contrainte et du module de Young E et un comportement, concernant la forme de la courbe représentant la variation de la contrainte en fonction de l'allongement, qui ne ressemble plus aux caoutchoucs vulcanisés mais à celui des thermoplastiques semi-cristallin (voir la figure I.50).



**Figure I.50:** Courbe représentant la variation de la contrainte en fonction de l'allongement à la rupture pour des composites de caoutchouc naturel renforcé par l'argile (NaMMT) [142].

### **3.4. L'utilisation de l'amidon dans l'industrie du caoutchouc**

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, il s'est avéré nécessaire de produire des pneumatiques ayant une résistance au roulement, due à la déformation du pneumatique réduite. En effet, le pneu est responsable de 20% de la consommation de carburant d'une voiture et de plus de 30% de celle d'un poids lourd. La charge de renforcement qui est la plus couramment utilisée est le noir de carbone qui confère au matériau final des propriétés mécaniques intéressantes. Par soucis écologique, le noir de carbone avait été en partie remplacé par de la silice ce qui a permis l'apparition du pneu vert Michelin en 1992. A partir de 2001, Goodyear, le plus grand fabricant des pneus dans le monde, utilise la technologie BioTRED permettant de remplacer une partie du noir de carbone et de la silice par une charge de renforcement dérivée de l'amidon de maïs, développée par la société Italienne Novamont, dans la production du pneu GT3. Une voiture équipée d'un pneu révolutionnaire: le pneu GT3 permet de rejeter 9,52 grammes de carbone de moins par kilomètre par rapport à la même voiture équipée de pneus normaux. Ce qui se traduit par une baisse des consommations en carburant de l'ordre de 5%, d'une réduction de la pollution et par un certain nombre d'améliorations dans les propriétés telles que la diminution dans le poids du pneu, dans la résistance de roulement et une augmentation de l'adhérence sur le sol mouillé [143,64-67]

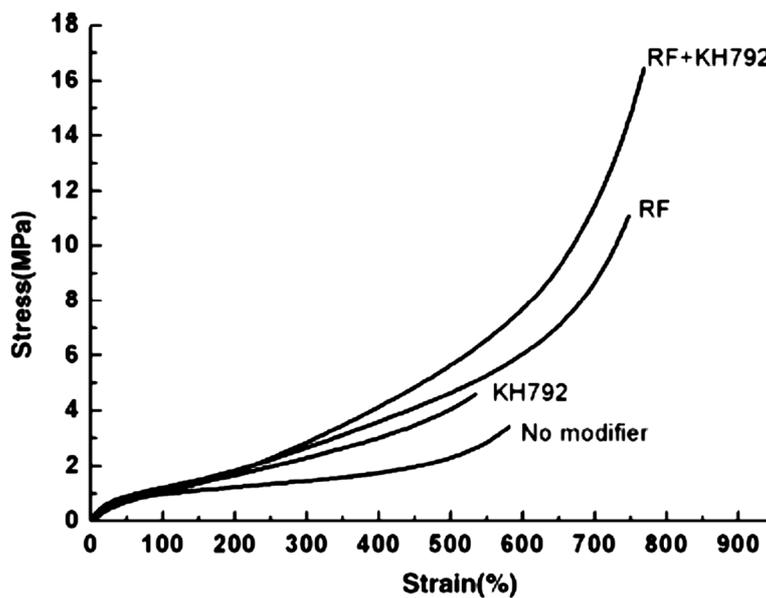
L'amidon constitue une matière première présentant les avantages d'être renouvelable, biodégradable et disponible en grandes quantités à un prix économiquement intéressant par rapport aux charges issues du pétrole et du gaz. Un grand intérêt s'est porté à l'utilisation de l'amidon comme charge dans les élastomères à la fin des années 1960 et au début de 1970 [144]. De nombreux travaux [9,145-151] ont été réalisés sur l'utilisation de l'amidon comme charge de renforcement comme alternatif aux agents de renforcement conventionnellement employés. Des travaux antérieurs [145,147,148,150] ont indiqué l'insatisfaisant de l'incorporation du résorcinol-formaldéhyde dans différents types de xanthates d'amidon (amidon de maïs perlé, amidon de maïs riche en amylose, amidon modifié par l'acide et la farine de blé) dans le renforcement du styrène butadiène rubber (SBR). Le degré optimal de substitution du xanthate d'amidon est de l'ordre de 0,06 groupement xanthate par unité anhydroglucose. Les gommes vulcanisées contenant des dérivées xanthates d'amidon riche en amylose montraient une absorption d'eau plus faible, mais des propriétés physiques inférieures aux autres xanthates d'amidon utilisés. Les méthodes d'extrusion par voie humide pour la production des co-précipités amidon-élastomère sont données de meilleurs résultats par rapport à ceux obtenus par des procédés à moulin humide à chaud ou sèche [145]. Les

vulcanisats du SBR renforcé par addition de xanthide d'amidon, gonflent de façon continue au cours de l'immersion dans l'eau sans atteindre un équilibre. Après séchage les vulcanisats immergés dans l'eau, pendant 90 jours, retrouvent leurs propriétés initiales de gonflement et de résistance à la traction [147]. L'immersion dans l'eau pendant 70 heures des vulcanisats renforcés par l'amidon a faible teneur en amylose conduit à détériorer considérablement la résistance à la traction par contre ceux renforcés par l'amidon à forte teneur en amylose ne changent que très peu ou pas du tout [148]. L'utilisation d'un agent de couplage le  $\gamma$ -aminopropyltriéthoxysilane, avec ou sans résorcinol-formaldéhyde, montrent des différences significatives dans les propriétés mécaniques soit à l'état sèche ou après immersion dans l'eau. Les vulcanisats à base de styrène-butadiène renforcés de xanthides d'amidon à haute teneur en amylose présentent une meilleure résistance à l'absorption d'eau et un degré de détérioration dans les propriétés mécaniques inférieur à celui obtenu avec les xanthides d'amidon à faible teneur en amylose [150].

L'incorporation de l'amidon dans les caoutchoucs par mélange direct donne un micro-composite avec de grandes particules dispersées, qui causent une détérioration significative dans les propriétés mécaniques des vulcanisats, surtout celles de la résistance à l'abrasion et de la résistance à la déchirure. Dans l'ordre d'obtenir une dispersion fine de l'amidon dans la matrice caoutchoutique, la technique nommée LCM (latex compounding method), qui sert à introduire dans un milieu aqueux du caoutchouc sous forme de latex avec une pâte d'amidon et ensuite faire la co-coagulation du mélange, est utilisée par Wu et al [152,153]. Cette stratégie provient du fait que l'eau est un bon milieu chimique pour dissocier les liaisons d'hydrogène, qui se trouve à la surface de l'amidon, et permet l'obtention d'une dispersion homogène avec les particules du latex, dont la taille est inférieure à 100 nm.

De même, le renforcement des élastomères avec de l'amidon non modifié conduit à une mauvaise dispersion des particules de la charge dans la matrice due et à la formation d'agrégats reliés à l'existence de groupes hydroxyles avec de forte polarité à la surface du grain d'amidon et à une haute énergie de cohésion. Dans le but d'obtenir un amidon modifié qui peut être utilisé comme une charge renforçante dans les élastomères, un très grand nombre de travaux ont été faits [11,153-157]. Wu et al. [153] ont préparé des vulcanisats à base du SBR chargés par deux types de pâte d'amidon: une non modifiée et une autre modifiée soit par du formaldéhyde de résorcinol (FR), du N- $\beta$  (aminoéthyl)-  $\gamma$ -aminopropyltriméthoxy silane ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OCH}_3)_3$ , KH792) ou par la combinaison des deux du FR et du KH792. La figure I.51 montre que le RF est plus efficace que KH792 dans l'amélioration des propriétés mécaniques des composites formés, et ceci peut être attribué au

RF qui est capable de créer simultanément des liaisons entre l'amidon et le SBR, et au même temps d'améliorer l'adhésion entre la charge et la matrice, tandis que les liaisons d'hydrogènes créées entre KH792 et l'amidon peuvent seulement perfectionner la force interfaciale entre les deux. Il a été trouvé que la valeur de la contrainte du composite contenant 10 pcr d'amidon modifié peut atteindre 16,4 MPa, cette dernière valeur est plus élevée par rapport à celle obtenue dans le cas du renforcement du SBR par 10 pcr de noir du carbone du type N330, égale à 5,6 MPa, ce qui indique que l'amidon possède le potentiel de l'utiliser comme une charge renforçante du caoutchouc.



**Figure I.51:** Courbes montrant la variation de la contrainte en fonction de la déformation du SBR renforcé par différents modificateurs [153].

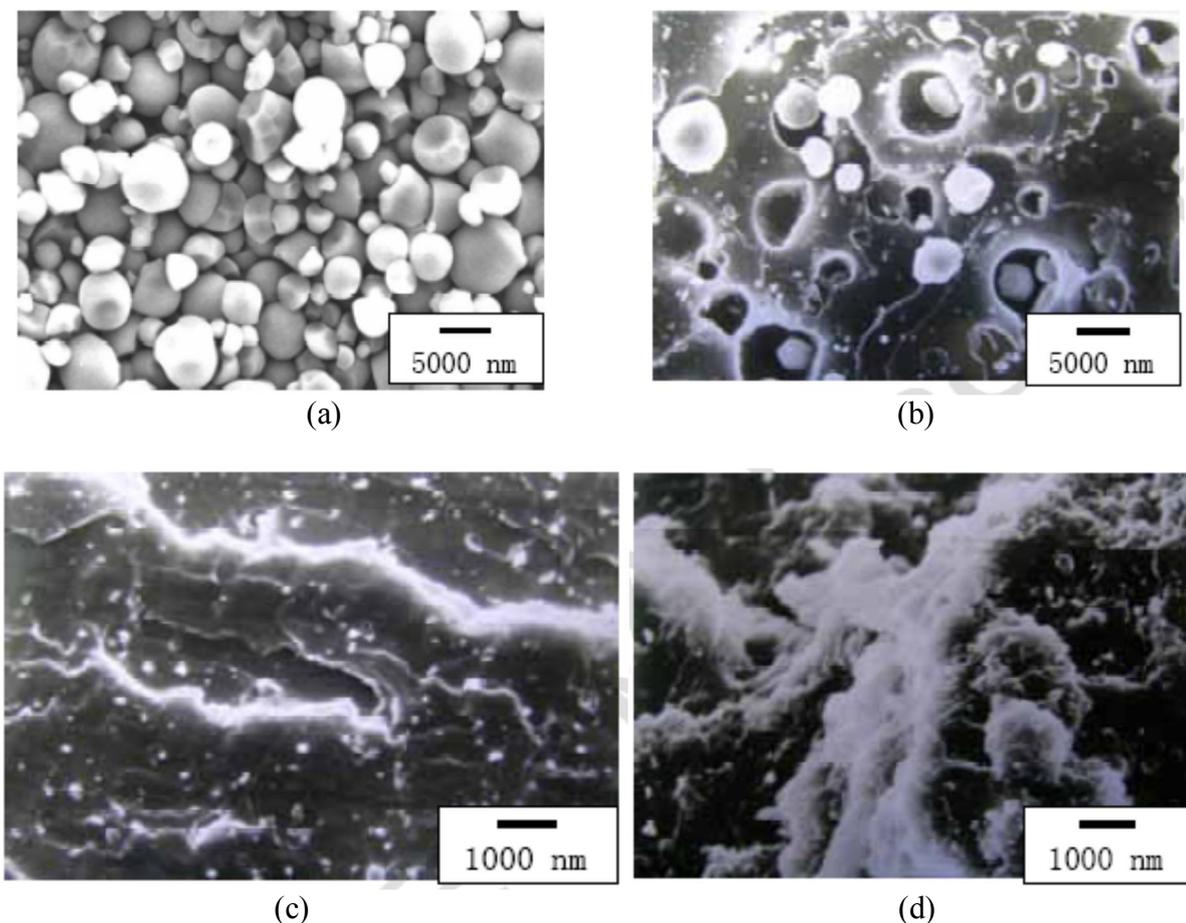
Les résultats obtenus par la DMTA montrent que ce composé exhibe une seule température de transition vitreuse déplacée à une valeur plus élevée par rapport au composé contenant de l'amidon non modifié due à l'amélioration dans l'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice et que la Tg de l'amidon n'est pas apparue [153].

Qi et al. [11] ont utilisé deux types de modificateurs: le formaldéhyde de résorcinol (RF) et le surfactant silane, N  $\alpha$  (aminoethyl)-  $\beta$  -aminopropyltrimethoxy silane, noté, (S). Le RF est désigné pour interagir entre la charge et la matrice pour améliorer l'interface et le S son rôle est l'amélioration d'une part de la dispersion des particules de l'amidon dans la matrice et d'autre part de la compatibilité. Ils ont trouvé que lorsque le polybutadiène styrène est renforcé par l'amidon modifié par les deux, il présente de meilleures propriétés mécaniques

que celles trouvées avec le noir de carbone et l'addition seulement de 10 pcr de l'amidon modifié augmente la contrainte à la rupture de 2,3 à 12,4 MPa.

La modification d'un amidon de cassave par estérification conduit à la disparition de la structure cristalline de l'amidon. Il a été trouvé que les propriétés thermiques et mécaniques du matériau renforcé par 20 pcr de xanthate d'amidon sont améliorées d'une façon significative et les valeurs de la dureté, la contrainte à 500 %, la force de tension et l'allongement à la rupture augmentent respectivement de 24 %, 179 %, 32 % et 12 % due à une dispersion uniforme de la charge dans la matrice.

La caractérisation par MET voir la figure I.52 montre qu'après modification la taille des particules d'amidon dans la matrice de NR diminue d'une façon significative, de l'ordre de 200 nm, ce qui conduit à une bonne dispersion de l'amidon dans la matrice [154].



**Figure I.52:** Micrographes obtenus par MET de: a- amidon non modifié; b-amidon non modifié (15phr) /NR; c- amidon modifié (5phr)/NR; d- amidon modifié (15phr) /NR [154].

L'amidon thermoplastique greffé par des chaînes de polybutylacrylate (PBA) a été utilisé comme une charge renforçante du caoutchouc naturel. Les résultats obtenus montrent une bonne dispersion de la charge dans la matrice et une forte interaction entre les deux. L'effet de renforcement a été interprété en se basant sur l'amélioration apportée aux propriétés mécaniques indiquant une plasticité au niveau de la structure internes des particules d'amidon qui peut être lié au greffage des chaînes flexibles de PBA. Il a été trouvé que l'addition d'une teneur de 15 pcr de l'amidon modifié permet d'augmenter la contrainte à la rupture de 27,5 à 32 MPa et de l'élongation à la rupture de 675 à 710 %. Cependant, l'addition en excès de la charge modifiée, pour une teneur supérieure à 22.5 pcr, cause une diminution dans l'ensemble des propriétés mécaniques étudiées [155].

Mondragón et al. [156] ont préparé deux nanocomposites, l'un contient du caoutchouc naturel modifiée par greffage du poly diméthylaminoéthylméthacrilate (DMAEMA) et l'autre renferme de la gomme non modifiée, les deux formes de latex sont renforcées par une charge obtenue à partir de la dispersion des quantités de 0, 2, 4, et 6% en poids de la montmorillonite ( $\text{Na}^+$  MMT) dans un amidon thermoplastique de maïs. Les résultats obtenus montrent que l'utilisation du NR greffé donne une bonne compatibilité interfaciale entre l'amidon thermoplastique et la matrice polymérique et contribue à l'augmentation de la contrainte de 0,03 à 5 MPa et de la valeur du module élastique E de 1,5 à 43 MPa. La dispersion de la montmorillonite ne donne pas de changement significatifs dans le comportement mécanique à l'exception des mélanges chargés de 2 % de l'argile qui montre de meilleures propriétés mécaniques dues à l'amélioration de l'adhésion interfaciale due aux développements des interactions électrostatiques entre le caoutchouc et l'argile.

La modification de l'amidon thermoplastique par la combinaison entre le formaldéhyde de résorcinol et du silane conduit à une amélioration dans le renforcement du copolymère styrène butadiène qui se manifeste par des propriétés mécaniques comparables à celles obtenues dans le cas de l'utilisation du noir de carbone comme charge. L'étude des propriétés mécaniques montre que les vulcanisats du SBR non chargés présentent une valeur de la contrainte de 2,3 MPa, l'addition de 10 pcr de l'amidon non modifié donne une valeur de 3,4 MPa et l'utilisation de l'amidon modifié augmente la valeur à 11,1 MPa. Par contre l'addition de 30 pcr de l'amidon modifié présente une valeur de la contrainte de 18 MPa supérieure à celle obtenue avec l'incorporation de 30 pcr du noir de carbone égale à 16,8 MPa [157].

Valodkar [158] dans sa thèse a préparé des biocomposites à base du NR renforcés par des nano-charges obtenus à partir de l'hydrolyse acide d'un polysaccharide qui peut être soit de la chitine, de l'amidon ou de la cellulose. Le renforcement des composites par des teneurs de

biocharges qui varient jusqu'à 20 pcr exhibent de bonnes propriétés mécanique supérieures même à celles obtenues avec le noir de carbone. Par contre les composites renforcés par des nanoparticules d'amidon modifiées par acétylation montrent une meilleure compatibilité par rapport à celle obtenue avec le noir de carbone jusqu'à des teneurs de 40 pcr d'amidon modifié.

Des nanocristaux d'amidon de pommes de terre obtenues par hydrolyse acide ont été utilisés dans le renforcement du NR. L'étude morphologique montre une dispersion homogène de la charge dans la matrice pour des composites contenant jusqu'à 15 pcr de charge et que le diamètre des nanocristaux est de l'ordre de 3,45 nm [159]. Des nanocristaux d'amidon de maïs cireux de forme plaquettaire (40-60 nm de long, 15-30 nm de large et 6-8 nm d'épaisseur) ont été préparés par hydrolyse acide par l'acide sulfurique [160]. Puis ils ont subi une modification chimique de surface dans le but de rendre leur surface hydrophobe par deux réactifs: l'alkényl succinique anhydride et le phénylisocyanate [161]. Les micrographes obtenus par SEM montrent une distribution régulière de la charge dans la matrice. Différentes teneurs de 5, 10, 20 et 30% en poids de ces nanocristaux ont été introduites dans le caoutchouc naturel. Les résultats obtenus montrent que l'addition d'une teneur de 20 % en poids de la charge présente l'avantage de renforcer le NR sans une diminution significative dans l'allongement à la rupture du matériau et une augmentation dans le module de relaxation de l'ordre de 75 fois plus grand que celle de la matrice non renforcée. L'étude par spectrométrie mécanique dynamique exhibe pour la courbe représentant la variation de la tangente de l'angle de perte  $\tan \delta$  en fonction de la température une diminution importante dans la température de transition vitreuse de  $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pour le même matériau renforcé par une teneur de 20 % en poids de la charge, et qui peut être lié à la diminution dans le nombre des unités mobiles participant dans le processus de relaxation [162].

**CHAPITRE II**  
**MATERIAUX ET TECHNIQUES**  
**DE CARACTERISATION**

## **II.1. Matériaux, préparation des formulations et vulcanisation**

### **1.1. Matériaux**

Les deux élastomères utilisés ont été choisis pour leurs applications dans divers domaines et particulièrement dans les pneumatiques:

- Le caoutchouc naturel (NR) de type feuille fumée (SMR20) est fourni par l'unité Tricyplast Alger. Sa température de transition vitreuse est égale à  $-62,79^{\circ}\text{C}$ , sa viscosité Mooney: ML (1+4) à  $100^{\circ}\text{C}$  est de l'ordre de 53 M et sa densité est égale à 0,96 à  $20^{\circ}\text{C}$ .

- Le copolymère de styrène - butadiène de type SBR<sub>1712</sub> (Chemische, WERKE HÜLLS, Germany) est obtenue par polymérisation à froid et étendu aux huiles. Ce copolymère contient 23,5 % de styrène et 37,5 pcr d'huile. Sa température de transition vitreuse est égale à  $-48^{\circ}\text{C}$ , sa viscosité Mooney: ML (1+4) à  $100^{\circ}\text{C}$  est égale à 55 M et sa densité est égale à 0,98 à  $20^{\circ}\text{C}$ .

- La charge incorporée à la gomme est l'amidon de blé, fourni par Roquette (France), ayant des teneurs en amylose et en amylopectine de 23 et 77 % respectivement. Les pourcentages en protéine, lipide et en eaux exprimés par rapport à la matière sèche de la fraction d'amidon pur sont respectivement de l'ordre 0,2 ; <1 et 12,5 %.

Les agents de vulcanisation employés sont: le soufre ( $\text{S}_8$ ), l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), l'acide stéarique (AS) et deux accélérateurs à savoir le (2-benzothiazolyl) disulphide (MBTS) et le diphenylguanidine (DPG), tous des produits analytiques.

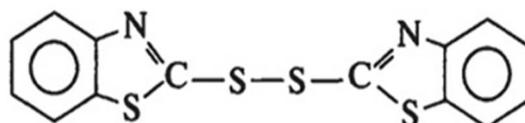
### **1.2. Préparation des formulations**

Pour l'étude des différentes propriétés des deux élastomères, le NR et le SBR, différentes formulations ont été préparées contenant en plus des agents de vulcanisation qui sont maintenus constants, des teneurs de 0, 5, 10, 20, 35 et 50 pcr d'amidon en utilisant un mélangeur ouvert à deux cylindres. Les compositions des différentes formulations préparées respectivement en NR et en SBR sont reportées dans le tableau **II.1**. Les taux incorporés sont donnés usuellement en parties massiques pour cent parties de résine (pcr).

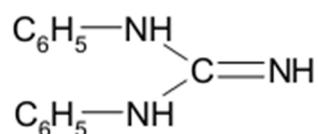
**Tableau II.1:** Compositions des formulations utilisées pour la préparation des échantillons.

Ingrédient	Parties massiques pour cent parties de résine (pcr)
NR ou SBR	100
Soufre	2
Oxyde de zinc	3
Acide stéarique	1
MBTS	1,5
DPG	0,5
Amidon	0-50

Les deux accélérateurs utilisés (figure II.1) dans cette étude sont très courants. Le MBTS est un accélérateur rapide (accélère la réaction de vulcanisation) et donneur du soufre et la DPG, qui a la particularité d'être un accélérateur basique qui est utilisé comme accélérateur secondaire.



**Di-2-benzothiazyl disulfide ou mercaptobenzothiazyl disulfide: MBTS**



**Diphényl guanidine: DPG**

**Figure II.1:** Accélérateurs utilisés.

Dans notre cas le système choisi est considéré comme semi-efficace (rapport Soufre / Accélérateur = 1). Ce type de système de vulcanisation conduit à la formation d'un nombre de ponts courts de mono et disulfures équivalents aux ponts longs de polysulfures [84,163].

Par contre l'étude des propriétés rhéologiques a été menée sur des formulations renfermant seulement la matrice caoutchoutique (soit à base de NR ou SBR) et différentes teneurs de charge qui varient de 0 à 50 pcr, autrement dit les agents de vulcanisation ne sont pas considérés, préparées en utilisant un mélangeur ouvert à deux cylindres et un mélangeur interne du type Banbury:

### **a) Mastication dans un mélangeur externe**

Dans ce cas, un mélangeur ouvert de type polymix à deux cylindres, de diamètre 80 mm chacun et un écart entre les deux cylindres de l'ordre de 1 mm, est adopté pour pétrir une masse de 100 g de la matrice caoutchoutique et les autres ingrédients à la température de 45 °C. Afin de mener une étude des propriétés mécaniques, les formulations citées dans le tableau II.1 ont été préparées en adoptant le protocole de mise en oeuvre suivant:

Au début, on commence par la mastication du caoutchouc seul pendant un temps de deux minutes jusqu'à ce qu'il la matière devient souple puis on ajoute les autres ingrédients de vulcanisation et les différents teneurs de la charge selon l'ordre suivant: l'oxyde de zinc (ZnO), l'acide stéarique (AS), le soufre (S), les deux accélérateurs (DPG et MBTS) et en dernier lieu l'amidon. Les processus de mastication et de mélange durent 10 min.

De même, pour la préparation des formulations destinées à l'étude des propriétés rhéologiques le temps de mastication dure 10 min et on note que pour les formulations chargées les différents teneurs en amidon sont ajoutées après trois minutes de mastication du caoutchouc seul.

### **b) Mastication et mélange dans un mélangeur interne**

L'étude des propriétés de mastication et de dispersion de l'amidon a été réalisée à cru sur mélangeur interne à la température de 40 °C et à la vitesse de 40 tours /min. Dans le cas des formulations en NR, un plastographe Brabender du type GmbH (Allemagne) équipé de rotors spécialement confectionnés aux élastomères a été exploité. Dans le cas des formulations en SBR, un plastographe Brabender du type PL3S (Allemagne) équipé de rotors destiné aux thermoplastiques a été utilisé. Le volume de la chambre de ces deux malaxeurs internes sont respectivement 76 et 24 cm<sup>3</sup>. Du côté pratique on va se mettre dans des conditions semblables à celles qui ont été utilisées lors de la préparation des mélanges sur le mélangeur à deux cylindres.

## **1.3. Vulcanisation**

Pour l'optimisation des conditions de vulcanisation des deux élastomères étudiés à savoir le NR et le SBR, des essais préliminaires de gonflement dans un bon solvant des échantillons non chargés vulcanisés en faisant varier le temps et la température de cuisson ont été réalisés. Le choix du temps et de la température adéquats de cuisson des deux élastomères a été établi selon la valeur de la densité de réticulation des deux vulcanisats non chargés (en NR et en SBR) la plus élevée déterminée à partir de la mesure du gonflement à l'équilibre en se basant sur l'équation de Flory-Rhener [164]. De même, les conditions choisies ont été

confirmées en utilisant un rhéomètre Monsanto de type Moving Die Rheometer (MDR) 2000E. La vulcanisation a été réalisée par cuisson dans une presse hydraulique de type Davenenport 25 Ton. Des échantillons vulcanisés des différentes formulations citées précédemment sont préparés dans deux types de moule, l'un sous forme de disque de dimensions (diamètre égal à 22 mm et l'épaisseur égale à 5 mm), et l'autre sous forme de plaque (longueur égale à 100 mm, largeur égale à 50 mm et l'épaisseur égale à 2 mm).

## **II.2. Techniques de caractérisation physico-chimique des mélanges d'élastomères**

### **2.1. Mesures de gonflement et d'extraction**

#### **a) Gonflement dans l'eau et le toluène**

En présence du solvant, les élastomères réticulés gonflent [75]. Le gonflement dépend d'une part, des interactions entre le solvant et d'autre part, des chaînes et de la longueur des chaînes entre les nœuds de réticulation [114 ,165].

Pour l'étude de gonflement, nous disposons d'une balance de précision et de l'utilisation de deux liquides, le toluène et l'eau (ce dernier est un bon solvant du NR et du SBR). L'eau est un mauvais solvant pour le caoutchouc et bon solvant pour l'amidon surtout à chaud. Des mesures de gonflement sont effectuées à la température de 25 °C sur des échantillons en NR et en SBR vulcanisés. Pour cela, deux échantillons de l'ordre de 0,1 g, coupés sous forme parallélépipédique, sont pesés puis ils sont mis dans des petits flacons contenant le solvant. On pèse régulièrement les échantillons après avoir enlevé à l'aide d'un papier absorbant l'excès du solvant. Pour suivre le taux de gonflement, des pesées des différents échantillons ont été faites à différents intervalles de temps jusqu'à l'équilibre. On définit le taux de gonflement Q par:

$$Q(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{II. 1})$$

où,  $m_0$ : masse initiale de l'échantillon et  $m_t$ : masse de l'échantillon à différents temps.

Dans le cas de l'étude de gonflement dans l'eau de composites en NR et en SBR vulcanisés et vu l'importance du comportement du système amidon/eau élaboré, deux autres températures ont été exploitées à savoir 50 et 80 °C pour étudier l'effet thermique sur le gonflement. Dans le cas de mélanges chargés avec de l'amidon (hydrophile), les molécules d'eau s'adsorbent sur sa surface et ainsi sur l'ensemble du réseau de charge présent au sein de l'élastomère.

Par contre, dans le cas de l'étude de gonflement dans le toluène on a seulement travaillé à la température de 25 °C sur des formulations préparées en NR et en SBR et la prise de masse par l'échantillon donne une indication sur l'état de réticulation des échantillons.

## b) Extraction

L'extraction est un procédé qui sert à enlever des additifs organiques, présentant une masse molaire basse, en quantité importante dans la phase polymérique. En générale, l'extraction peut se faire à chaud ou à froid pour un temps qui varie de quelques secondes à quelques jours [166, 167].

L'étude de la stabilité physique, que nous définissons comme la résistance à l'extraction soit du caoutchouc ou bien d'amidon, des vulcanisats de caoutchouc naturel contenant différentes quantités d'amidon de blé à partir de mesure d'extraction a été réalisé à l'aide d'un extracteur de type Soxhlet et voir la figure II.2. Les deux liquides utilisés pour l'extraction de l'amidon sont l'eau chaude (à la température de 100°C) et le toluène (à la température de 120°C). Le premier est un bon solvant pour l'amidon et le deuxième est un bon solvant pour les caoutchoucs.



**Figure II.2:** Photo montrant le montage de l'extraction par Soxhlet.

Chaque échantillon pris des différentes formulations subit 10 cycles durant l'opération d'extraction maintenue pendant 24 heures. Pour suivre l'opération d'extraction on pèse l'échantillon au début et à la fin après séchage dans une étuve à 50 °C. La quantité de matière extractible est ensuite estimée à partir du rapport  $T_{EX}$  définie par:

$$T_{EX} = \frac{m}{m_0} \quad (II.2)$$

où,  $m_0$ : la masse initiale et  $m$ : la masse après extraction et séchage.

Dans le cas où il y'a extraction de matière (surtout l'amidon) du vulcanisat cela va se traduire par une réduction de la masse de l'échantillon après extraction et séchage et par conséquent diminution du rapport  $m/m_0$ . Il peut être aussi procédé au calcul de la quantité extraite exprimée en %<sub>EX</sub> déterminé par l'équation suivante:

$$\%_{EX} = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (\text{II. 3})$$

## 2.2. Mesure de la densité

Afin de déterminer la densité des différents vulcanisats en NR et en SBR, la technique de la balance a été adoptée. Les mesures de la densité ont été réalisées selon la norme ISO 1183/Methode A, à la température de 23 °C. Premièrement, on commence par peser un échantillon dont le poids ( $w_a$ ) varie de 1 à 5 g. Ensuite, après avoir taré la balance on procède à immerger l'échantillon dans le liquide (eau) et on enregistre la valeur absolue de la poussée hydrostatique  $G$  (afficher avec un signe négatif). La valeur de la masse volumique de l'échantillon est obtenue selon la formule suivante:

$$\rho = \frac{w(a) \times p(f)}{0,99983 \times G} + 0,0012 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{II. 4})$$

où,  $\rho$ : la masse volumique de l'échantillon,  $p(f)$ : la masse volumique du liquide d'immersion qui est l'eau en  $\text{g/cm}^3$  et  $0,0012 \text{ g/cm}^3$ : masse volumique de l'air dans les conditions normales.

## 2.3. Mesure de la densité de réticulation

La méthode de mesure de gonflement est utilisée pour suivre la vulcanisation des élastomères. En présence d'un bon solvant, l'élastomère cru est totalement soluble. Par contre un élastomère vulcanisé va se gonfler, il y a création de pontages qui rendent le vulcanisat insoluble, et une force élastique se développe en opposition au processus de gonflement. A un certain point, les deux forces opposées deviennent égales et un état de gonflement à l'équilibre est alors atteint [168,169]. L'exploitation des mesures de gonflement dans un bon solvant permet de déterminer la densité de pontage  $\overline{CLD}$ , définie par le nombre des moles des ponts par unité de volume du caoutchouc, en se basant sur l'équation de Flory-Rehner [164], et on peut écrire que:

$$\overline{\text{CLD}} = -\frac{1}{\Phi_1} \left[ \frac{\ln(1 - \Phi_2) + \Phi_2 + \chi\Phi_2^2}{\Phi_1^{1/3} - \frac{\Phi_2}{2}} \right] \quad (\text{II. 5})$$

où, les variables sont:

$\chi$  est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre l'élastomère et le solvant et ce paramètre vaut 0,39 pour le système NR-toluène [170] et 0,44 pour celui du SBR-toluène [171],  $\Phi_1$  est le volume molaire du solvant ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) et  $\Phi_2$  est la fraction volumique du polymère dans le réseau gonflé défini par la relation suivante:

$$\Phi_2 = \frac{\frac{m_r}{\rho_r}}{\frac{m_r}{\rho_r} + \frac{m_s}{\rho_s}} \quad (\text{II. 6})$$

où,  $\rho_r$  et  $\rho_s$  sont les masses volumiques respectivement de l'élastomère et du solvant et  $m_r$  et  $m_s$  sont les fractions massique de l'élastomère et du solvant calculées respectivement à partir des deux relations suivantes

$$m_r = \frac{1}{1 + \text{TG}} \quad (\text{II. 7})$$

$$m_s = 1 - m_r \quad (\text{II. 8})$$

Q correspond aux valeurs de taux de gonflement calculé dans le toluène précédemment.

La théorie de Flory-Rehner est couramment utilisée pour les réseaux élastomères non chargés. Dans ce cas, des réseaux chargés, le calcul de la densité de réticulation peut être suivi à partir de l'équation de Flory-Rehner modifiée par Kraus [172] déterminée par la relation suivante:

$$\overline{\text{CLD}} = -\frac{\Phi_2}{\Phi_1} \left[ \frac{\ln(1 - \Phi_f) + \Phi_f + \chi\Phi_f^2}{\Phi_f^{1/3} \Phi_2^{2/3} - \frac{\Phi_2}{2}} \right] \quad (\text{II. 9})$$

où,  $\Phi_f$  est la fraction volumique de polymère dans le réseau chargé gonflé.

#### 2.4. Tests de mesure de mouillabilité

La mesure d'angle de contact détermine l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. Cette méthode permet de calculer l'énergie libre de surface des solides et de déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface [173-175]. L'appareil utilisé est du type Krüss FM 40 Easy – Drop. Il s'agit d'un système de distribution de liquide couplé à une caméra vidéo et à un logiciel d'analyse d'image qui permet de calculer l'angle que forme une goutte de liquide posée sur la surface d'un solide (voir figure II.3).



**Figure II.3:** Photo montrant le montage de l'appareil du type Krüss FM 40 Easy – Drop.

La forme de la goutte (voir figure II.4) est régie par 3 paramètres: la tension interfaciale solide-liquide  $\gamma_{SL}$ , la tension interfaciale solide-vapeur  $\gamma_{SV}$  (ou  $\gamma_S$ ) et la tension interfaciale liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$  (ou  $\gamma_L$ ). Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young:

$$-\gamma_S + \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta = 0 \quad (\text{II. 10})$$

De plus, le travail d'adhésion entre un solide et un liquide  $W_a$ , peut être exprimé par l'équation de Dupré:

$$W_a = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (\text{II. 11})$$

D'après les équations (II.10) et (II.11), on peut obtenir l'équation de Young-Dupré:

$$W_a = \gamma_L (\cos \theta + 1) \quad (\text{II. 12})$$

De plus:

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (\text{II. 13})$$

avec,  $\gamma_s$ , l'énergie de surface du solide,  $\gamma_s^d$ , la composante dispersive de l'énergie de surface et  $\gamma_s^p$  et la composante polaire (non-dispersive) de l'énergie de surface.

En connaissant l'angle de contact  $\theta$  entre le substrat et au moins deux liquides dont les composantes dispersive et polaire sont bien connues, il est possible, en utilisant le modèle d'Owens et Wendt de calculer les composantes polaire, dispersive et l'énergie de surface.

Le travail d'adhésion s'exprime sous la forme:

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_s^d}\sqrt{\gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p}\sqrt{\gamma_L^p} \quad (\text{II. 14})$$

En combinant les équations **I.12** et **I.14**, on obtient l'équation suivante:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d}\sqrt{\gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p}\sqrt{\gamma_L^p} \quad (\text{II. 15})$$

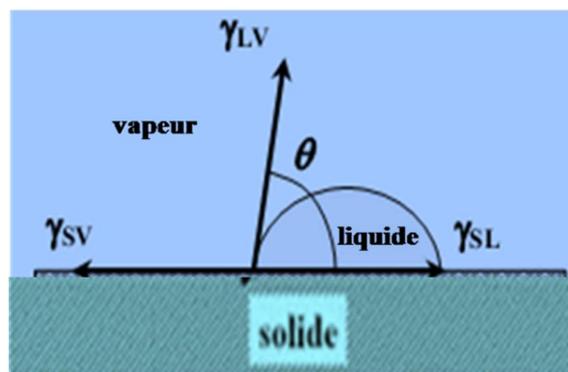
A partir de l'équation **I.15** on peut écrire que

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \frac{2\sqrt{\gamma_s^d}\sqrt{\gamma_L^d}}{2\sqrt{\gamma_L^d}} + \frac{2\sqrt{\gamma_s^p}\sqrt{\gamma_L^p}}{2\sqrt{\gamma_L^d}} \Rightarrow \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \frac{\sqrt{\gamma_s^p}\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} \quad (\text{II. 16})$$

On trace

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = f \left( \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} \right) \quad (\text{II. 17})$$

où,  $(\gamma_s^d)^{1/2}$  et  $(\gamma_s^p)^{1/2}$  sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue.



**Figure II.4:** Illustration de l'angle de contact.

Pour observer l'effet de la charge sur la mouillabilité des mesures de l'angle de contact ont été réalisées en présence de l'eau sur des vulcanisats contenant des teneurs en amidon variant de 0 à 50 pcr. Par contre, afin d'évaluer l'énergie de tension, quatre liquides ont été utilisés qui sont l'eau ultra pure (Milli-Q), le diiodométhane, l'éthylène glycol et le formamide dont les composantes dispersives et polaires mesurées sont résumées dans le tableau **II.2**.

**Tableau II.2:** Valeurs des tensions: interfaciale  $\gamma_L$ , dispersive  $\gamma_L^P$  et polaire  $\gamma_L^d$  des liquides utilisés.

Paramètre Liquide	$\gamma_L$ ( $mJ.m^{-2}$ )	$\gamma_L^P$ ( $mJ.m^{-2}$ )	$\gamma_L^d$ ( $mJ.m^{-2}$ )
Eau	72,8	51	21,8
Diiodométhane	50,8	2,3	48,5
Ethylène Glycol	47,7	21,3	26,4
Formamide	58,2	18,7	39,5

Pour la réalisation de la mesure de l'angle de contact, une goutte de volume de 1  $\mu L$  est déposée sur surface à caractériser, puis l'angle est mesuré à température ambiante après un temps de stabilisation de 30 secondes. Ce temps permet aux gouttes du solvant d'atteindre leur forme d'équilibre avant d'être absorbée par l'échantillon.

### II.3. Tests d'évaluation des propriétés morphologiques

Pour la caractérisation morphologique de la poudre d'amidon et la dispersion de la charge dans les différents vulcanisats, deux types de microscopie ont été utilisées: la microscopie optique et la microscopie électronique à transmission.

## **1. Microscopie optique**

Les observations en microscopie optique ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique du type Motic 2000 équipé d'une caméra numérique. Les observations sont faites soit sur des suspensions aqueuses d'amidon (0,5g/5ml) soit sur des films de caoutchouc vulcanisé en NR et en SBR. Le contraste a été amélioré en utilisant une technique de coloration de l'amidon par une solution de Lugol préparée à partir de dissolution de 0,5 g de I<sub>2</sub> (Iode bisulblimé) et 1,7 g de KI (Potassium d'iodure) dans 100ml de l'eau distillée.

Pour les suspensions d'amidon, quelques gouttes de la solution de Lugol sont ajoutées à la suspension qui sera agitée pour quelques minutes. En suite par l'intermédiaire de la seringue, une goutte de la suspension est déposée entre lame et lamelle et observée sous microscope.

Pour les films à observer, ils sont trempés pour quelques minutes dans la solution de Lugol, puis retirés et rincés à l'eau distillée et en suite placés entre lame et lamelles et observés au microscope à différents agrandissements.

## **2. Microscopie électronique à transmission (MET)**

Les observations par microscopie électronique en transmission de la poudre d'amidon et des coupes de vulcanisats en NR et en SBR non chargés et chargés de 5, 20 et 35 pcr d'amidon ont été effectuées sur un microscope de type Philips XL30. La tension d'accélération pour les observations est de 1 kV. Les coupes observées ont été obtenues par fragmentation des échantillons vulcanisés après leur immersion dans l'azote liquide.

### **II.4. Tests d'évaluation des propriétés rhéologique**

La rhéologie est l'étude de l'écoulement de la matière (relations entre la déformation et les contraintes appliquées). Elle consiste à mesurer la résistance des chaînes macromoléculaires à quitter leur configuration pour glisser les unes par rapport aux autres lors de leurs écoulements [176]. Ceci permet de mieux comprendre le comportement de la matière lors de sa mise en forme. La rhéologie du NR et du SBR est étudiée pour différentes formulations chargées et non chargées dans les deux cas suivants:

#### **1. Comportement rhéologique des mélanges d'élastomères chargés d'amidon**

Dans ce cas les formulations sont non activées, c'est-à-dire qu'elles ne contiennent pas les ingrédients utiles à la réaction de vulcanisation: ni soufre, ni activateurs, ni accélérateurs. En conséquence, aucune vulcanisation n'est possible quelles que soient les conditions d'essai. L'étude des caractéristiques rhéologiques a été basée sur l'utilisation de quatre techniques: d'un plastographe Brabender, d'un fluidimètre, d'un rhéomètre capillaire et d'un rhéomètre dynamique. Ces deux dernières techniques consistent soit à soumettre le matériau à une contrainte créée par l'action d'une pression obligeant le matériau à s'écouler à travers une

géométrie (rhéomètre capillaire) ou par le mouvement de deux surfaces l'une par rapport à l'autre entre lesquelles le matériau est enfermé (rhéomètre dynamique oscillant). Le comportement rhéologique des composites en NR et en SBR a été déterminé respectivement aux températures de 130 et 150°C correspondant aux valeurs de températures de vulcanisation choisis pour chaque élastomère.

#### **a) Etude rhéométrique sur plastographe Brabender**

Le plastographe Brabender est un rhéomètre à couple de torsion très utile pour le suivi de la fusion des polymères, leur gélification ainsi que leur dégradation. Il joue le rôle d'appareil de base qui permet de faire de nombreux et différents essais sur les propriétés de transformation des thermoplastiques, des thermodurcissables et des caoutchoucs.

Dans ce travail, l'utilisation de cette étude complémentaire est utilisée pour voir comment la présence de l'amidon comme charge va-t-il affecter les propriétés de transformation des deux élastomères. L'instrument permet de suivre l'évolution du matériau soumis à un cisaillement par enregistrement du couple nécessaire à la rotation des pales des différents mélanges. A partir de l'allure de chaque courbe obtenue, deux paramètres peuvent être relevés, à savoir le couple de rotation maximal à partir du chargement de la matière dans la chambre ainsi que le temps qui lui correspond et aussi la valeur du couple stationnaire après un temps de mastication de 10 min qui caractérise la phase plastique du mélange où le couple reste constant.

#### **b) Détermination de l'indice de fluidité (Melt Flow Index (MFI))**

L'objectif de cet essai est de déterminer l'indice de fluidité à chaud des polymères, dans les conditions définies de température et de pression, et il est utile pour contrôler la qualité des matériaux et connaître les caractéristiques de leur écoulement. Plus la valeur est élevée, plus le grade est fluide.

Le fluidimètre utilisé est de marque Controlab (suivant la norme NF T 510/6). Le principe de ce test consiste à mesurer la masse de la matière traversant une filière de diamètre 2,09 mm et de longueur 8 mm sous l'action d'une pression exercée par une force définie appliquée sur le piston. L'essai a été effectué à des températures de 130°C, 140°C, 150°C et 160°C sous une charge de 5 kg. Avant l'extrusion de la matière, un préchauffage de 25 minutes est toujours effectué. Cette étape permet de ramollir le matériau afin de l'écouler. L'indice de fluidité à chaud en masse (MFI) est obtenu en grammes pour 10 minutes, selon la formule:

$$\text{MFI} = 600 \times m/10 \quad (\text{II. 18})$$

avec, m: la masse moyenne des extrudât, en grammes (5 extrudas) et t: l'intervalle de temps, en secondes, entre les deux coupes de l'extrudât.

### c) Le rhéomètre capillaire

Un rhéomètre capillaire permet d'obtenir les caractéristiques d'écoulement des polymères à différentes vitesses de déformations. Ces mesures sont directement reliées aux phénomènes observés lors de la mise en œuvre. Il est basé sur le principe de l'écoulement de Poiseuille dans un capillaire et consiste à imposer un débit de matière dans un capillaire de géométrie donnée et à mesurer la perte de charge nécessaire pour obtenir ce débit. Dans cette étude les mesures ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre à capillaire type Controlab, modèle: LO2COPLO. Un capillaire de longueur  $L_C=40$  mm, de diamètre  $D_C= 1,9$  mm avec un rapport  $L_C/D_C=21,05$  (dans ces conditions  $L_C/D_C > 20$  et la correction de Bagley est négligeable pour le calcul de la tension de cisaillement réelle) et un piston de diamètre  $D_P =20$  mm sont utilisés. De même que précédemment un préchauffage de 25 minutes est effectué facilitant l'écoulement de la matière extrudée. Les vitesses linéaires du piston appliquées varient de 20 à 60 mm/min. Les essais ont été effectués à des températures de 130 °C, 140 °C, 150 °C et 160 °C.

Le tracer des courbes d'écoulement qui peuvent gérer les processus d'extrusion des mélanges étudiés est obtenus à partir des formules de base en rhéologie [177-179] pour le calcul des paramètres expérimentaux suivants:

La vitesse de cisaillement apparente à la paroi est exprimée par l'expression suivante:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4V_P R_P^2}{R_C^3} \quad (\text{II. 19})$$

avec,  $R_P$ : rayon du piston,  $V_P$ : vitesse de déplacement du piston et  $R_C$ : rayon du capillaire. A partir des mesures de pression, une tension du cisaillement apparente est estimée:

$$\tau_a = \frac{\Delta P \times R_C}{2L_C} \quad (\text{II. 20})$$

où,  $L_C$ : longueur du capillaire et  $\Delta P$ : pression appliquée en Pa.

De ces deux paramètres, on peut aussi calculer la viscosité apparente à la paroi qui correspond à la capacité d'un fluide à s'écouler et correspond au rapport entre contrainte et taux de cisaillement donnée par la formule suivante:

$$\eta_a = \frac{\tau_a}{\dot{\gamma}_a} \quad (\text{II. 21})$$

Selon la loi de puissance on a:

$$\tau = K \dot{\gamma}_a^n \quad (\text{II. 22})$$

D'où:

$$\log \tau = \log K + n \log \dot{\gamma}_a \quad (\text{II. 23})$$

$$n = d \log \tau / d \log \dot{\gamma}_a \quad (\text{II. 24})$$

où, n représente l'indice d'écoulement et K est la consistance. Dans le domaine non Newtonien, le gradient de vitesse de cisaillement subit la correction de Rabinovitch exprimée de la façon suivante:

$$\dot{\gamma}_c = \frac{3n + 1}{4n} \dot{\gamma}_a \quad (\text{II. 25})$$

$(3n+1)/4n$  est le terme de correction de Rabinowitsch. La viscosité corrigée est donnée par la relation:

$$\eta_c = \tau / \dot{\gamma}_c \quad (\text{II. 26})$$

#### **d) Le rhéomètre dynamique**

Un rhéomètre de type Haake RheoWin 322 en configuration plan-plan a été utilisé pour réaliser des mesures en rhéomètre dynamique sur des mélanges en NR et en SBR non vulcanisés contenant des teneurs en amidon de 0, 5 et 50 pcr. Une masse de 1 g des échantillons est confiné entre les deux plateaux et on l'écrase jusqu'à avoir un entrefer de 1 mm à une gamme de pulsation varie de 62,83 à 0,428 rad/s. L'échantillon ainsi que les deux plateaux sont placés dans une chambre réglée en température et les deux températures employées sont égales à 130 °C et à 150 °C correspondant respectivement à la température de cuisson de chacune des deux matrices caoutchoutique en NR et en SBR. Ce protocole expérimental a été établi sur la base des premiers essais qui visaient à étudier la stabilité

thermique et le domaine de déformation linéaire permettant de rester dans le domaine de déformation réversible et éviter les ruptures de chaînes.

Dans cette situation, si on applique une déformation sinusoïdale  $\varepsilon$  de fréquence  $\omega$  à un matériau viscoélastique, la contrainte résultant  $\sigma$  sera donc sinusoïdale, mais déphasée par rapport à la déformation imposée. Selon la théorie de viscoélasticité linéaire [180], les expressions des signaux de déformation  $\varepsilon$  et de contrainte  $\sigma$  peuvent s'écrire comme suit:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (\text{II. 27})$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{II. 28})$$

avec,  $\delta$  l'angle de déphasage entre la déformation et la contrainte. Il a une valeur comprise entre  $0^\circ$  dans le cas d'un solide élastique et  $90^\circ$  dans le cas d'un liquide visqueux. Cette méthode conduit à la détermination des modules dynamique  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fréquence angulaire. Le module complexe  $G^*$  est le rapport entre la contrainte et la déformation appliquée.

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \exp(i\omega t) \quad (\text{II. 29})$$

avec,  $G'$  le module élastique, caractéristique de l'énergie stockée et restituée à chaque cycle et  $G''$  le module de perte du matériau, caractéristique de la dissipation visqueuse. Le facteur de perte est défini par:

$$\tan \delta = G''/G' \quad (\text{II. 30})$$

La viscosité complexe  $\eta^*$  peut être définie par:

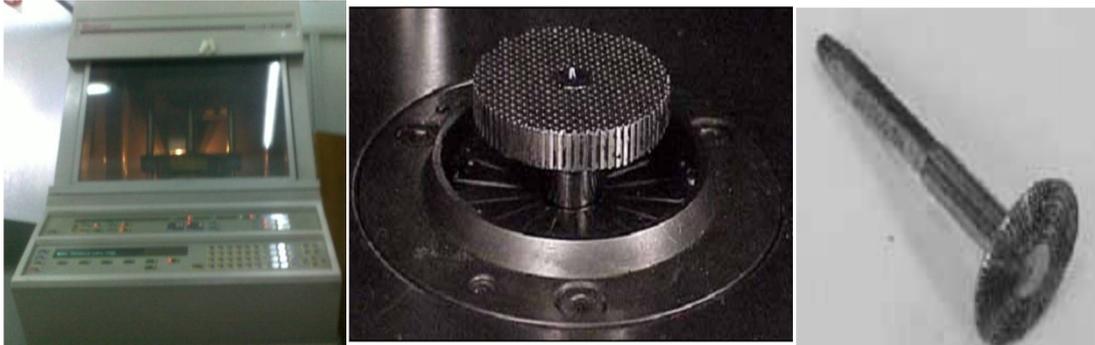
$$\eta^*(\omega) = \frac{1}{\omega} \left[ (G'(\omega))^2 + (G''(\omega))^2 \right]^{1/2} \quad (\text{II. 31})$$

## 2. Comportement rhéologique des mélanges contenant les agents de vulcanisation

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux mesures rhéologiques sur des formulations renfermant les agents de vulcanisation utilisés dans le cadre de ce travail. Dans ce cas, l'étude rhéologique a été menée au moyen d'un viscosimètre de Mooney et aussi d'un rhéométrie Monsanto à disque oscillant plan-plan.

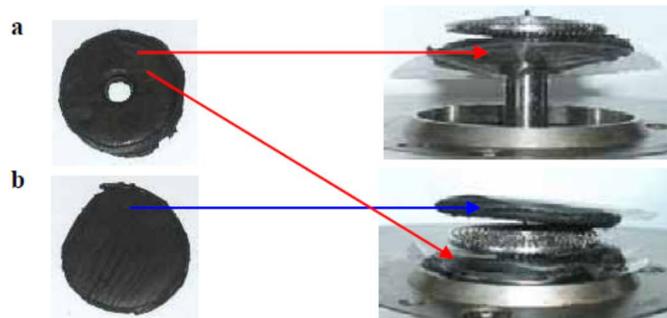
### a) Viscosimètre Mooney

Un viscosimètre Mooney MV 2000E (figure II.5), équipé d'un rotor biconique afin d'obtenir un cisaillement homogène, a été employé pour déterminer la consistance Mooney à 100°C. Les parois de la chambre et du rotor sont striées de façon à limiter un éventuel glissement en paroi. La mesure de la consistance Mooney est proportionnelle à la valeur du couple exercé par l'élastomère sur le rotor.



**Figure II.5:** Rhéomètre Mooney MV 2000E et son rotor strié.

Afin d'effectuer les mesures de la consistance Mooney des différentes formulations préparées, un échantillon de 27 g est découpé à l'aide d'un emporte-pièce puis on le découpe en deux disques dont l'un est percé d'un trou pour le passage de l'axe du rotor. Ces deux disques sont mis en place dans une chambre cylindrique, chauffé à la température de 100°C (figure II.6), dans laquelle un rotor de dimensions variables (grand: L ou petit: S) tourne de façon continue, dans cette étude on utilise celui de grand dimension (L). La chambre du Mooney est ensuite fermée pour compacter le tout, puis active la rotation du rotor (2 tr/min). La terminologie ML (1+4) à 100°C signifie que la viscosité Mooney (M) a été déterminée à 100°C au bout de 4 minutes en utilisant le grand rotor (L) et après une minute de préchauffage.



**Figure II.6:** Mise en place: (a) du disque inférieur (b) du disque supérieur.

## b) Rhéomètre Monsanto

Dans cette étude, un rhéomètre Monsanto du type MDR 2000 (rhéomètre à disque oscillant) est utilisé pour suivre la cinétique de vulcanisation et déterminer les temps de cuisson optimum de vulcanisation de deux séries de formulations préparées à base de NR et de SBR. Ce dispositif permet de suivre le couple résultant de la déformation imposée en fonction du temps. Des pastilles de masse de 4 g provenant des différentes formulations élaborées contenant l'amidon et les agents de vulcanisation sont prélevées des mélanges crus avant vulcanisation puis elles sont placées dans une chambre thermiquement régulée. Cette température correspond à la température choisie pour la vulcanisation des mélanges. Le principe de ces essais consiste à appliquer au mélange à l'état cru une déformation sinusoïdale et à mesurer le couple transmis correspondant à la résistance du caoutchouc à cette déformation. Dans notre cas, la durée optimale de réticulation est déterminée pour 90% du couple maximum, obtenu à partir des deux courbes rhéométriques, exprimant la variation du couple mesuré en fonction du temps pour les composites en NR à deux températures égales à 130 et à 150 °C et pour les composites en SBR à la température de 150 °C. La figure II.7 présente ainsi le comportement rhéologique typique d'un élastomère mesuré sur un rhéomètre Monsanto. De cette façon, les différents paramètres de cuisson qui peuvent être tirés des courbes sont les suivants:

- Le moment du couple minimal,  $C_{\min}$ , traduit la consistance, à faible vitesse de cisaillement, du mélange non vulcanisé à la température considérée, et
- Le moment du couple maximal,  $C_{\max}$ , traduit l'élasticité du mélange complètement réticulé (propriétés mécaniques du matériau). Tous les ponts inter-chaînes sont formés au niveau de  $C_{\max}$ ,
- Le temps d'induction de la vulcanisation,  $t_{s1}$ , ou encore appelé temps de grillage (ou sécurité de mise en œuvre) correspondant au temps pendant lequel il est possible de mettre en œuvre les mélanges crus et les rendre plus malléables sans aucun risque d'initier la réaction de vulcanisation. Ce temps est conventionnellement choisi comme le temps de démarrage de la réaction de réticulation et il indique le seuil irréversible du début de vulcanisation (le mélange commence à durcir à partir de  $t_{s1}$ ) et
- Le temps optimum de vulcanisation  $t_{s90}$  correspondant au temps nécessaire pour atteindre 90% de variation entre le couple maximal et le couple minimal sur la courbe rhéométrique. Le couple  $C_{90}$  est donc défini par l'équation II.32:

$$C_{90} = 0,90 \times (C_{\max} - C_{\min}) + C_{\min} \quad (\text{II.32})$$

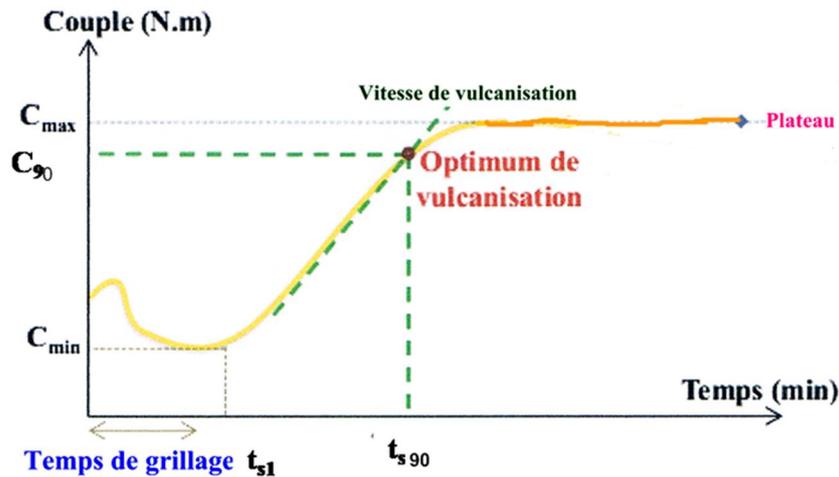


Figure II.7: Courbe de cuisson typique d'un élastomère [85].

L'indice de la vitesse de cuisson (curing rate index), CRI, qui correspond à la vitesse de réticulation atteinte pendant la réaction de vulcanisation est défini comme suit:

$$\text{CRI} = \frac{100}{t_{90} - t_{s1}} \quad (\text{II. 33})$$

où,  $t_{s1}$  et  $t_{s90}$  correspondent respectivement au temps d'induction et au temps optimum de vulcanisation des différents vulcanisats.

## II.5. Tests d'évaluation des propriétés mécaniques

Le comportement mécanique est caractérisé aux grandes déformations par des mesures de traction et aux petites déformations par des mesures dynamiques en fonction de la température.

### 1. Traction uni axiale

Un essai de traction consiste à soumettre un échantillon à un allongement longitudinal à vitesse constante. Ces essais de traction uniaxiale ont été réalisés à température de 23°C selon la norme to ISO 53510 sur une machine de traction de marque RPA 2000. Les tests sont réalisés avec une vitesse de traverse de 500 mm . min<sup>-1</sup>, jusqu'à la rupture de l'échantillon. Un minimum de 4 éprouvettes par échantillon est testé afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Les courbes représentant la contrainte en fonction de la déformation sont obtenues pour chaque formulation. La contrainte à la rupture,  $\sigma_r$  (MPa), la déformation à la rupture,  $\epsilon_r$  (%), le module d'Young, E (MPa) défini comme la pente à l'origine de ces courbes et l'énergie à la rupture relative,  $E_r$ , ont été reportées pour chaque échantillon.

## **2. Analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA)**

La DMTA (de l'anglais Dynamic Mechanical Thermal Analysis) est utilisée pour l'analyse des propriétés mécaniques des matériaux viscoélastiques. La viscoélasticité est un comportement qui résulte de la combinaison d'un comportement élastique (Hookéen) et d'un comportement visqueux (Newtonien). Un essai mécanique dynamique consiste à soumettre un échantillon dans le domaine de viscoélasticité linéaire (déformation faible) à une déformation oscillatoire (généralement sinusoïdale) et de suivre la contrainte résultante de l'échantillon. Les mesures DMTA des différentes formulations ont été réalisées par l'application d'une déformation dynamique de 15 $\mu$ m en utilisant un thermo-analyseur mécanique (DMTA MK II). Les mesures ont été effectuées à des valeurs de fréquences de 1, 3, 10 et 30 Hz sur une gamme de température allant de -100 à 25 °C et une vitesse de chauffe de 10°C /min. Ces essais mécaniques ont été réalisés selon le mode de sollicitation en traction. Les éprouvettes testées ont une forme parallélépipédique, de longueur 30 mm, de largeur 5 mm et d'épaisseur 2 mm.

L'analyse DMTA permet d'accéder à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et au module complexe d'Young  $E^*$ . En pratique, la  $T_g$  est déterminée soit à la chute du module élastique, soit au maximum du facteur de perte. Dans cette partie du travail, elle sera prise au maximum du facteur de perte.

## **3. Mesure de la dureté (SHORE A)**

Il existe différentes échelles qui permettent de mesurer la dureté Shore. Pour les élastomères souples, on travaille en dureté Shore A. Elle consiste en un essai d'indentation standardisé, la valeur mesurée variant de 0 (très mou) à 100 (très dur). Dans cette étude, un Duromètre de type Zwick 74026 est utilisé selon la norme Härteprüfer: DIN53505, ISO 868 ASTM D2240. Au cours de l'expérience, un indenteur, de forme normalisée, est mis en contact avec le matériau sous charge constante. A la température ambiante et au bout d'un temps donné (3 ou 15 sec en général), on mesure la profondeur de pénétration de la sonde dans l'échantillon.

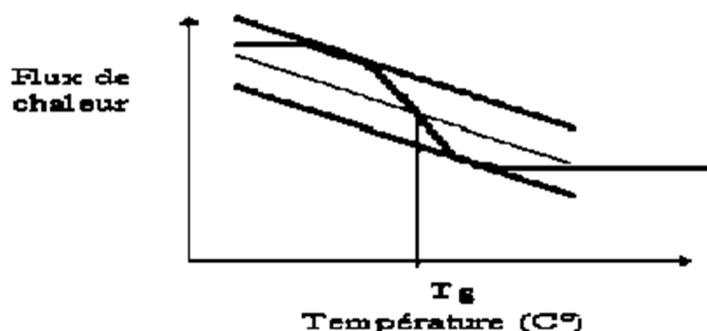
## **II.6. Tests d'évaluation des propriétés thermiques**

Les deux techniques d'analyse thermique utilisées dans cette étude sont:

### **1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)**

L'Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) (de l'anglais Differential Scanning Calorimetry) permet de mesurer le flux de chaleur différentiel dissipé ou absorbé par un échantillon lors d'une transition nécessaire pour maintenir à la même température

l'échantillon à étudier et une référence inerte. Dans cette étude les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre de type Q100 de la société TA Instruments. Les mesures ont été faites sous atmosphère inerte (sous flux d'azote de 30 mL/min) sur des échantillons de masse comprise entre 10 et 15 mg placés dans des capsules hermétiques en aluminium. Le programme utilisé est une rampe sur une plage de température comprise entre -90 et +25°C avec une vitesse de chauffe fixées à 10 °C/min. Les valeurs expérimentales de Tg déterminées dans ce manuscrit correspondent au point d'inflexion du changement de pente de la courbe représentant la variation du flux de chaleur en fonction de la température (voir la figure II.8).



**Figure II.8:** Schéma montrant la valeur de la température de transition vitreuse Tg.

## 2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie (ATG) est une technique d'analyse qui consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Ainsi, le calcul de la dérivée de la masse par rapport à la température permet de déterminer le nombre de processus de perte de masse et de définir précisément le domaine de température dans lequel ils se produisent. L'appareil utilisé est la TGA Q500 V-20. 6 Build 31, TA Instruments. Les analyses sont réalisées sous atmosphère inerte (sous flux d'azote de 90 mL.min<sup>-1</sup>) sur des échantillons de masse comprise entre 10 et 15 mg. Les échantillons caractérisés sont chauffés de -100 à 800°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

**CHAPITRE III**  
**RESULTATS ET DISCUSSION**

### **III.1. Caractérisation physico-chimique des mélanges d'élastomères**

#### **1.1. Comportement au test de gonflement et d'extraction**

##### **1.1.1. Etude du gonflement des vulcanisats**

Des expériences de cinétique d'absorption du toluène et de l'eau ont été menées sur des vulcanisats préparés à base des deux élastomères en NR et en SBR sans et avec l'amidon:

##### **a) Dans le toluène**

Ces expériences nous permettent de suivre l'évolution de la prise en toluène (Q) en fonction du temps d'immersion dans le solvant dans le cas du NR et du SBR tous les deux chargés avec différents taux d'amidon. Les mesures de gonflement ont été réalisées à température ambiante pendant plus de 4 jours afin d'atteindre l'état d'équilibre. On observe que les différentes formulations présentent une évolution identique mais avec des valeurs légèrement décalées. Nous constatons que la cinétique d'absorption du toluène de toutes les formulations pendant le temps de l'expérience se caractérise par l'apparition de deux zones distinctes (figures III.1):

La première zone se caractérise par une vitesse d'absorption élevée, pour des durées d'immersion inférieures à 300 min et qui varie en fonction de la teneur en amidon. Cette absorption rapide et importante qui a pu atteindre des taux de gonflement de l'ordre de 240 et 200 % respectivement pour toutes les formulations en NR et en SBR est associée au fait que le toluène est considéré comme un bon solvant pour le caoutchouc naturel. On observe que dans cette partie la diffusion du toluène se fait de la même manière dans toutes les formulations préparées, mais elle sera gênée par la présence de l'amidon.

La deuxième zone est associée aux temps d'absorption prolongés. Elle se caractérise par une prise en toluène qui augmente plus lentement jusqu'à atteindre un plateau. Ceci laisse dire que les deux systèmes en NR et en SBR chargés d'amidon sont stables et la quantité de toluène absorbée peut atteindre des pourcentages de l'ordre de 318% et 323 % respectivement pour les vulcanisats en NR et en SBR après 4 jours ( $t=6000$  min). On observe que l'addition d'un taux de charge de 50 pcr permet de diminuer la prise en toluène après quatre jours de plus de 12 et 25 % respectivement pour les deux matériaux en NR et en SBR. L'augmentation de la résistance au gonflement avec l'augmentation de la teneur en amidon peut être expliquée par l'adsorption des chaînes d'amidon sur la surface des charges qui a pour effet d'augmenter le nombre total de points de réticulation. Lorsque le taux de réticulation augmente les mailles de réseau se resserrent (enchevêtrement des chaînes), la rigidité du caoutchouc augmente et le taux à l'équilibre diminue. Cette augmentation de la résistance au gonflement est due aussi au fait que les charges se comportent comme des agents d'extension inertes et diminuent le

gonflement. Il peut être conclu que le toluène gonfle les deux types de caoutchouc vulcanisés ainsi que leurs vulcanisats chargés de la même manière et la quantité du toluène absorbé diminue avec l'augmentation de la teneur en amidon additionnée à l'élastomère et on note que les vulcanisats en SBR chargés de différentes teneurs d'amidon absorbent le toluène d'une façon moins significative par rapport à ceux en NR. La diminution de la prise en toluène peut être liée à l'augmentation du nombre de pontage et à l'efficacité du système de vulcanisat et de la température de vulcanisation utilisés dans chaque cas.

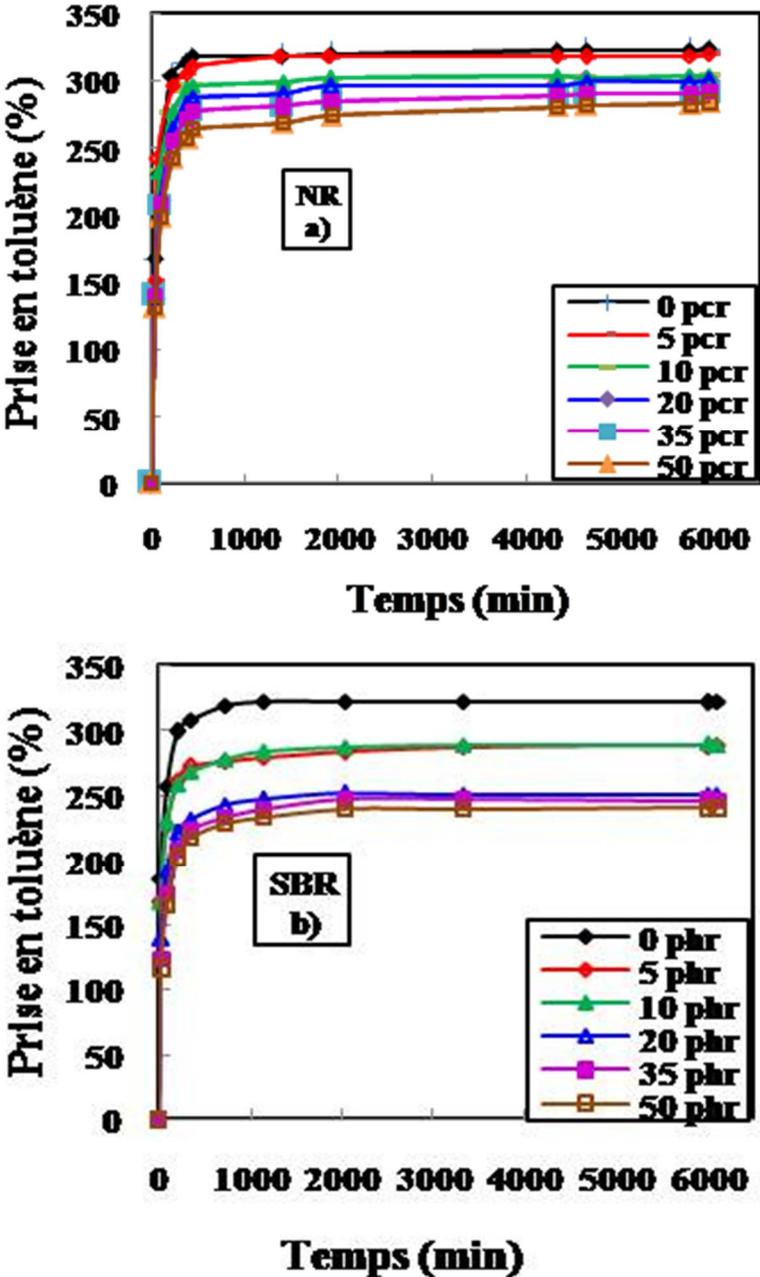


Figure III.1: Graphes montrant la cinétique de gonflement des vulcanisats en: (a) NR et (b) SBR chargés avec différentes teneur d'amidon dans le toluène.

Les mesures de gonflement des élastomères dans un bon solvant permettent d'accéder directement à l'évaluation expérimentale de l'état de réticulation de la matrice. Il existe une relation de proportionnalité entre le taux de gonflement et la masse moléculaire entre nœuds de réticulation [83].

#### **b) Dans l'eau**

La prise en eau (Q) des vulcanisats en NR et en SBR contenant différents teneurs en amidon aux températures de 20, 50 et 80 °C a été obtenue en fonction du temps d'immersion (figures III.2 et III.3). L'eau distillée est un mauvais solvant pour le caoutchouc naturel et le copolymère de styrène - butadiène mais ayant une bonne affinité avec l'amidon. On observe que toutes les compositions absorbent l'eau au cours de l'immersion, même la matrice non chargée. Par comparaison avec l'absorption dans le toluène, on remarque que la situation est complètement différente lorsqu'il s'agit du cas de l'eau. Trois différences majeures sont évidentes, la première est qu'on n'observe pas les deux zones d'une façon très distincte, la deuxième c'est la quantité d'eau absorbée est faible et la troisième est qu'aucun plateau correspondant à la quantité d'eau absorbée à l'équilibre n'a été observé dans l'intervalle de temps utilisé et les valeurs de Q continuent à augmenter régulièrement. On observe que Q augmente rapidement pendant les 2 à 3 premières heures de l'expérience, puis continue à augmenter régulièrement pendant toute la durée de l'immersion. Pour l'effet de la teneur en amidon sur le taux de gonflement, on observe que pour de faibles teneurs en amidon, l'absorption de l'eau n'est pas affectée mais elle augmente durant toute la durée de l'expérience pour des teneurs élevées. Ce phénomène peut être attribué d'une part aux faibles interactions entre la matrice et la charge et d'autre part à l'augmentation de la quantité d'amidon sur la surface de l'échantillon en contact direct avec le milieu liquide. Même si l'amidon est insoluble dans l'eau à température ambiante, on peut dire que ces augmentations dans le taux de gonflement résultent en effet de l'exposition des domaines d'amidon gonflés à l'eau. Donc, l'addition de l'amidon conduit à augmenter la sensibilité à l'eau des matériaux. Le même comportement a été observé dans le cas de composites en caoutchouc naturel chargés de cristaux d'amidon de pomme de terre [181]. Cette augmentation dans l'absorption de l'eau avec l'augmentation de la teneur en l'amidon peut être reliée à la formation d'un réseau polaire continue entre la charge et la matrice qui favorise l'absorption de l'eau. Pour la solubilité de l'amidon dans l'eau à des températures élevées, des tests de gonflement ont été réalisés à deux températures plus élevées que celle utilisée dans le test précédent à savoir 50 et 80 °C. On doit noter que l'effet de la température sur le gonflement s'est bien manifesté

avec la température de 80°C où le taux de gonflement pour les formulations en NR et en SBR chargées toutes les deux de 50 pcr, peuvent atteindre des valeurs respectivement de 30 % et 45 %, ces deux valeurs sont supérieures à celles observées aux températures de 25 et 50°C.

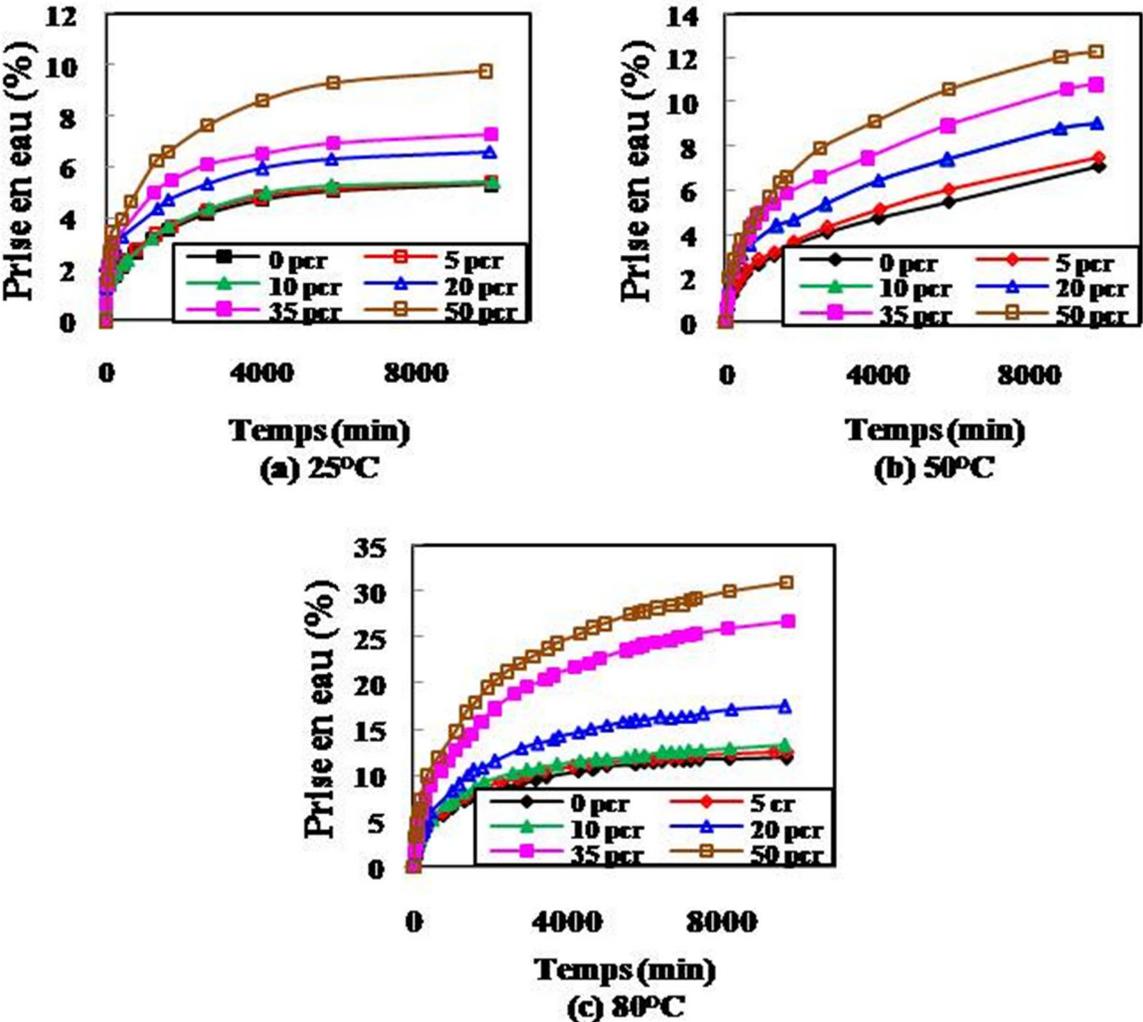
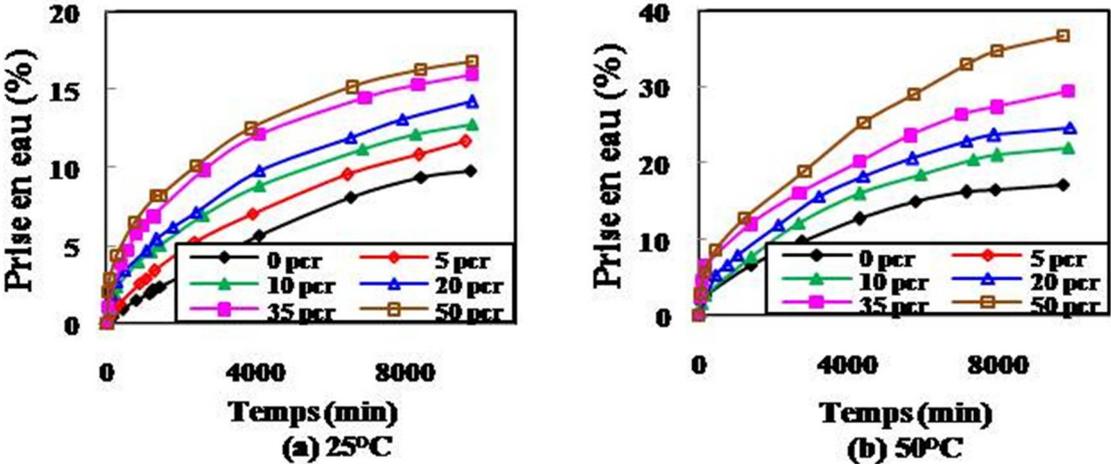
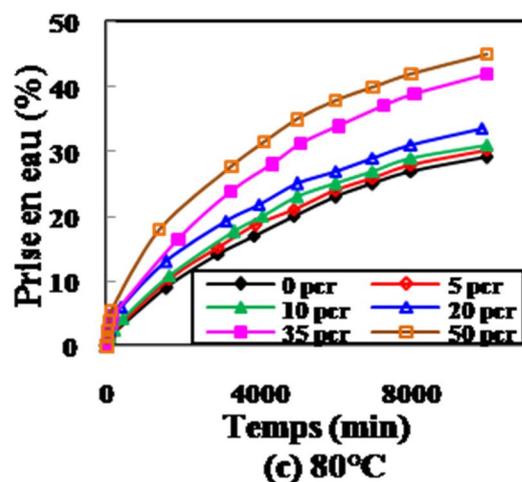


Figure III.2: Graphes montrant la cinétique de gonflement des vulcanisats en NR à: (a) 25 °C, (b) 50 °C et (c) 80 °C chargés avec différentes teneurs d’amidon dans l’eau.





**Figure III.3:** Graphes montrant la cinétique de gonflement des vulcanisats en SBR à: (a) 25 °C, (b) 50 °C et (c) 80 °C chargés avec différents teneurs d'amidon dans l'eau.

La comparaison entre les deux figures III.2 et III.3 montre que la capacité d'absorption en eau des vulcanisats préparés à base du SBR est nettement supérieure à ceux préparés à base du NR. Par exemple, on observe que les vulcanisats en NR non chargés et ceux chargés à des teneurs en amidon de 50 pcr présentent des valeurs de  $Q$  à 25; 50 et 80 °C qui augmentent de 5,4; 7,1 et 13,2% à 9,7; 12,2 et 30,9% respectivement. De même, dans le cas des vulcanisats en SBR non chargés et ceux chargés à des teneurs en amidon de 50 pcr présentent des valeurs de  $Q$  à 25; 50 et 80 °C qui augmentent de 9,7; 17,1 et 29,1% à 16,7; 36,7 et 45,1% respectivement. Cette augmentation dans les valeurs de  $Q$  de ces deux types d'élastomères chargés est observée même après des périodes prolongées, on n'obtient pas une bonne stabilité.

### 1.1.2. Comportement au test d'extraction

Les figures III.4 et III.5 représentent les courbes d'extraction au Soxhlet des différents vulcanisats préparés à base du NR et du SBR en utilisant respectivement le toluène et l'eau chaude. Dans le cas de l'extraction au toluène, on observe que les valeurs de la fraction extractable  $m/m_0$  des vulcanisats en NR ne varient pratiquement pas en fonction de la teneur en amidon ajoutées mais pour les vulcanisats en SBR on note l'apparition d'une certaine perte en masse qui varie de 0,67 à 0,76% pour respectivement l'échantillon non chargé et celui chargé de 50 pcr d'amidon. Cette perte en masse révélée, dans le cas des vulcanisats en SBR, peut être liée à la quantité de l'huile entrant dans la composition de la matrice. On ajoute aussi que le pourcentage de la perte en masse diminue pour des vulcanisats chargés des teneurs en amidon supérieure à 20 pcr ce qui peut être attribué à établissement des

interactions charge – charge très stable entre les groupes hydroxyles polaire à la surface des vulcanisats. Dans le cas, de l'extraction à l'eau chaude qui est normalement le solvant en mesure de solubiliser l'amidon n'a pu le faire et aucune matière et précisément d'amidon n'a été extrait lors de cette opération. Cette constance soit dans le cas des vulcanisats en NR ou en SBR est une indication de la bonne stabilité des vulcanisats préparés. On peut prévoir qu'il y a formation entre les particules d'amidon d'agrégats ou agglomérats d'une taille supérieure à celle de la taille des mailles dans le réseau réticulé alors les agrégats ne diffusent pas [182].

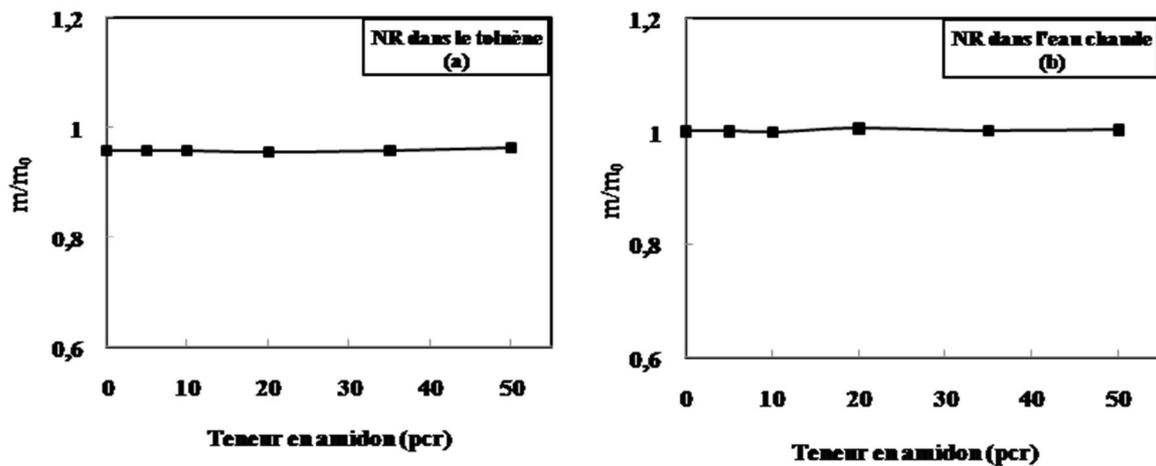


Figure III.4: Graphes montrant les variations de  $m/m_0$  des vulcanisats en NR en fonction de la teneur en amidon lors de l'extraction avec: (a) le toluène et (b) l'eau chaude.

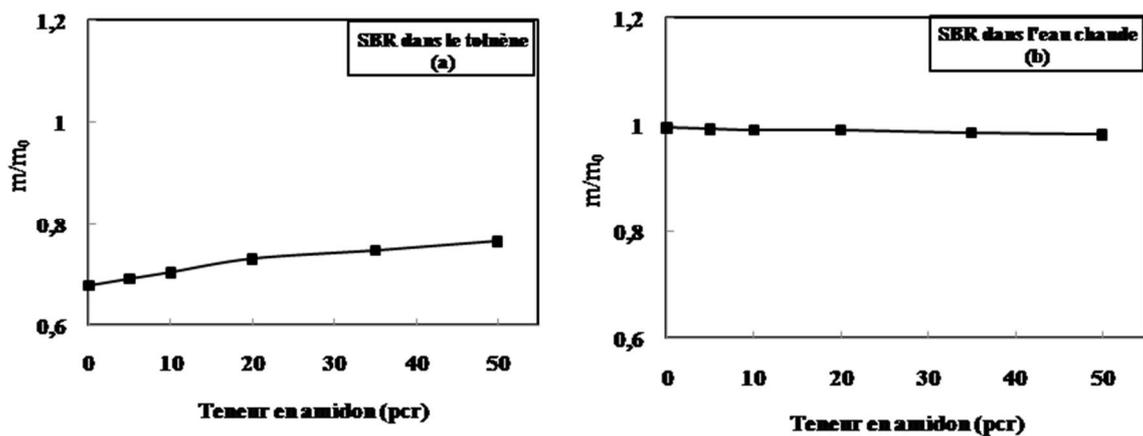
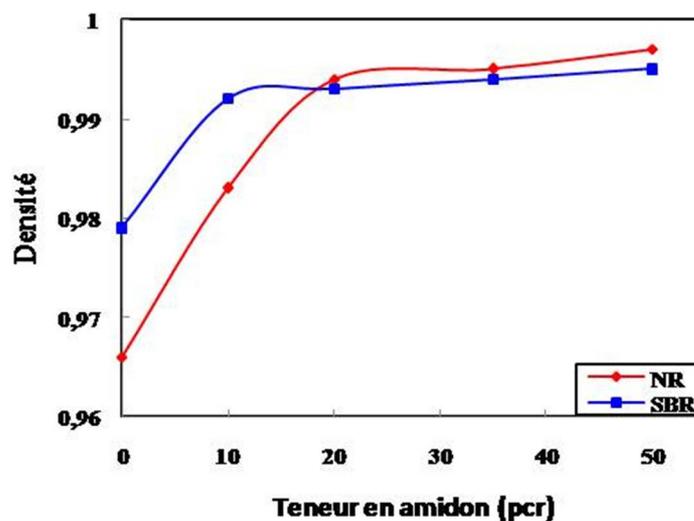


Figure III.5: Graphes montrant les variations de  $m/m_0$  des vulcanisats en SBR en fonction de la teneur en amidon lors de l'extraction avec: (a) le toluène et (b) l'eau chaude.

## 1.2. Mesure de la densité

La figure III.6 représente les valeurs de la densité mesurées expérimentalement par la technique de la balance pour des formulations vulcanisées en NR et en SBR contenant

différentes quantités en amidon. Pour les deux vulcanisats non chargé, on observe que la valeur de la densité du NR est égale à 0,966 et elle est inférieure à celle du SBR égale à 0,979. On constate que les valeurs des vulcanisats augmentent clairement avec l'augmentation de la teneur en amidon jusqu'à 20 pcr puis elles continuent à augmenter d'une façon moins significative pour atteindre presque les mêmes valeurs de l'ordre de 0,9997 et 0,9995 respectivement pour les vulcanisat en NR et en SBR chargés de 50 pcr d'amidon. Cette augmentation dans la densité peut être expliquée par l'apparition d'un volume libre supplémentaire dans le composite, résultant d'une faible adhésion entre le polymère et la charge d'une part et de l'effet d'association des grains d'amidon d'une autre part.



**Figure III.6:** Graphe représentant les valeurs de la densité des vulcanisats en NR et en SBR en fonction de la teneur en amidon.

### 1.3. Mesure de la densité de réticulation

D'après les résultats obtenus précédemment, les conditions optimales de vulcanisation choisies pour les différentes formulations à base des deux élastomères en NR et en SBR correspondent respectivement à des températures de cuisson de 130 et 150°C et à des temps de cuisson de 20 et 30 min. L'application de la loi de Flory-Rehner pour les vulcanisats en NR et en SBR non chargée et de l'équation de Flory-Rehner, corrigée par Kraus pour les vulcanisats chargés de différentes teneurs en amidon, a donné les valeurs de densité de réticulation résumées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1:** Valeurs de la densité de réticulation  $\overline{CLD}$  des vulcanisats en NR et en SBR chargés de différentes teneur d'amidon.

Echantillon	densité de réticulation $\times 10^{-4}$ (mol/cm <sup>3</sup> )	Echantillon	densité de réticulation $\times 10^{-4}$ (mol/cm <sup>3</sup> )
NR0	2,3085	SBR0	1,59543
NR5	2,2467	SBR5	2,17781
NR10	2,9397	SBR10	2,28437
NR20	2,91462	SBR20	3,44056
NR35	3,40012	SBR35	3,88218
NR50	5,2021	SBR50	4,6739

D'après le tableau **III.1**, on note que les valeurs de la densité de réticulation  $\overline{CLD}$  des vulcanisats non chargés en NR obtenues dans cette étude sont supérieures à celles du SBR avec le même système vulcanisant. Une telle observation suggère que la possibilité du NR à créer des points de pontage est plus grande. De même, on observe que les vulcanisats soit en NR ou en SBR chargés de différentes teneurs en amidon montrent des valeurs de la densité de réticulation qui sont supérieures à ceux des vulcanisats non chargés à l'exception du vulcanisat en NR chargé de 5 pcr d'amidon qui montre une valeur de la densité de réticulation qui est légèrement inférieure à celle du NR non chargé.

Les figures **III.7** (a et b) montrent la comparaison entre la variation de la densité de réticulation  $\overline{CLD}$  et de la cinétique de gonflement des vulcanisats en NR et en SBR dans le toluène en fonction de la teneur en amidon. On observe que les propriétés de gonflement dans le toluène sont affectées par la présence de ces particules d'amidon qui ont entraîné une diminution du gonflement à l'équilibre. Cette restriction du gonflement de la phase élastomère par rapport au réseau non chargé peut générer de nouveaux nœuds de réticulation (interaction charge/chaînes) et conduit à l'augmentation de la densité de réticulation apparente dans les élastomères chargés. Mais dans l'ensemble les valeurs du degré de réticulation restent acceptables en assurant une grande flexibilité au niveau des vulcanisats soit à base de NR ou à base de SBR.

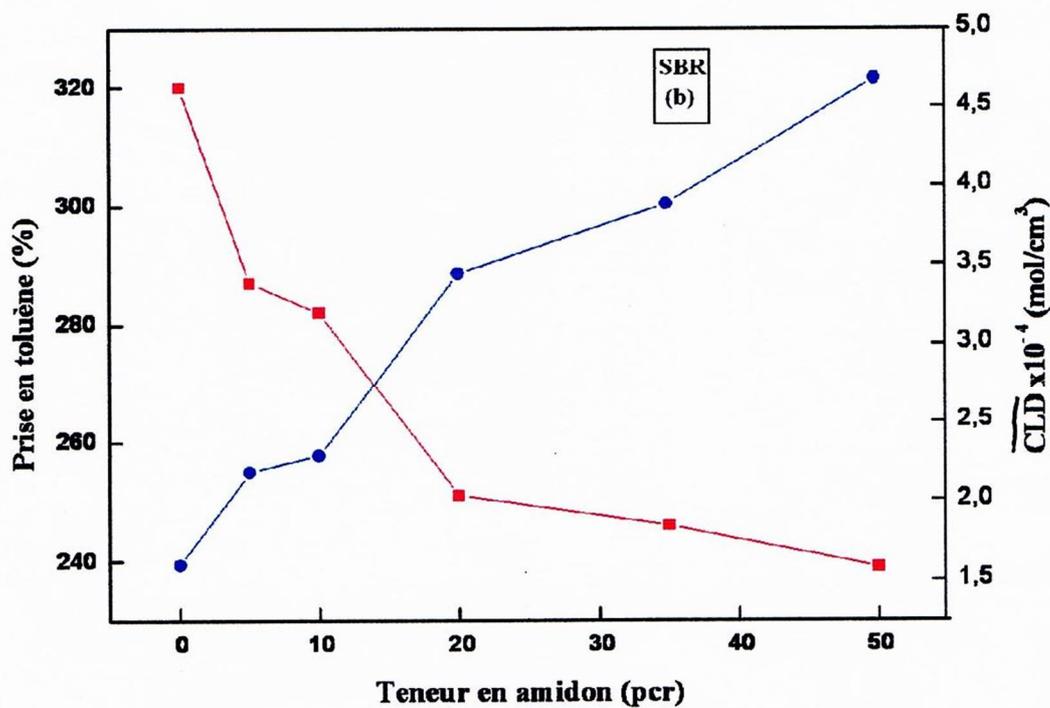
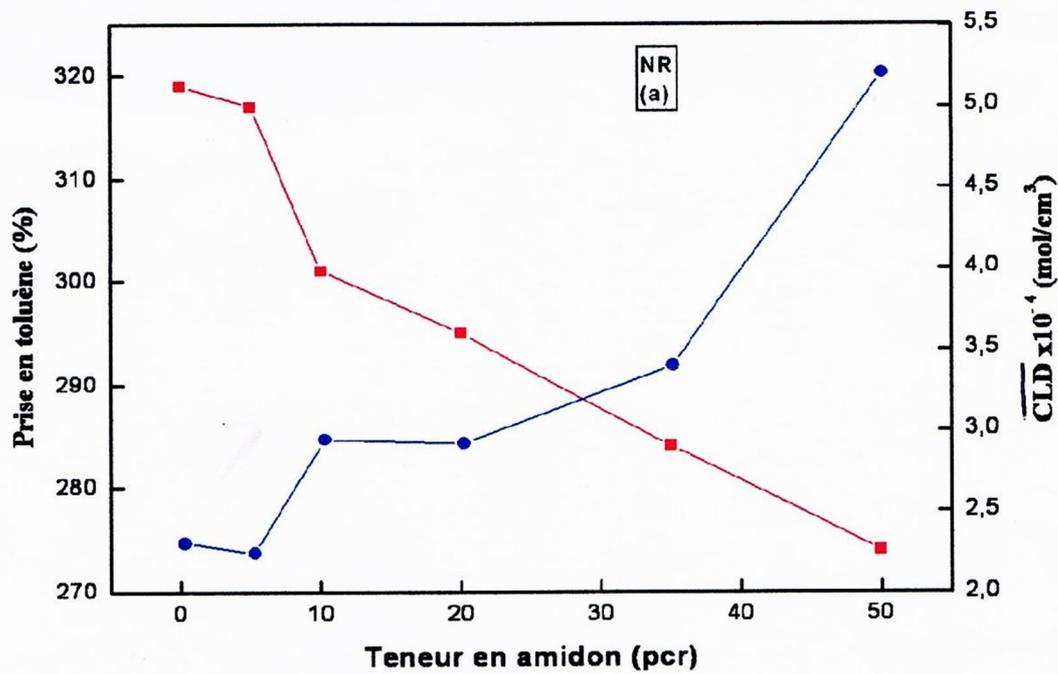


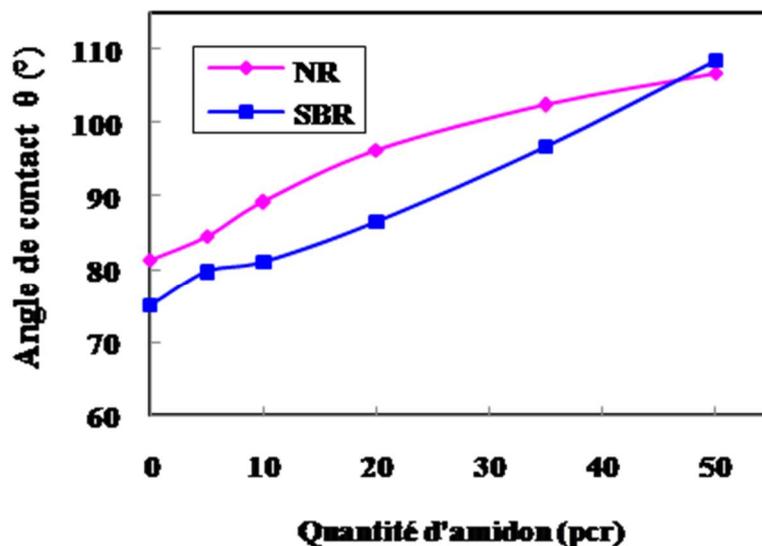
Figure III.7: Prise en toluène  $Q$  (■) et densité de réticulation  $\overline{CLD}$  (●) des vulcanisats en: (a) NR et (b) SBR chargés de différentes teneur d'amidon.

#### 1.4. Mesure de l'angle de contact et de l'énergie de surface

De façon générale, dans le cas du mouillage de la surface par l'eau, on parle de surface hydrophobe lorsque l'angle de contact  $\theta \geq 90^\circ$  et de surface hydrophile pour  $\theta < 90^\circ$ . Plus particulièrement, quand  $\theta = 0^\circ$ , la surface est totalement mouillée et quand  $\theta > 150^\circ$ , la surface du solide est dite super-hydrophobe.

Afin d'évaluer l'influence de l'amidon sur l'angle de contact, différentes valeurs ont été prises sur des vulcanisats en NR et en SBR contenant 0, 5, 10, 20, 35 et 50 pcr d'amidon. La figure **III.8** montre la variation de l'angle de contact en fonction de la teneur en amidon. Dans le cas du mouillage de la surface par l'eau, on observe que les valeurs des angles de contact augmentent régulièrement avec l'augmentation de la teneur en amidon et que les valeurs obtenues dans le cas des vulcanisats en NR sont supérieures à celles du SBR. Les vulcanisats préparés avec 0, 5 et 10 pcr d'amidon conduisent à des valeurs d'angle de contact inférieures à  $90^\circ$ , c'est-à-dire à des surfaces hydrophiles.

Par contre, on observe que ceux chargés de grande teneur en amidon à savoir 20, 35 et 50 pcr présentent un caractère hydrophobe et des valeurs d'angle de contact supérieures à  $90^\circ$ . Dans une étude faite par Oleyaei et al. [183] sur des films d'amidon de pomme de terre plastifiés par le glycérol, les mesures de l'angle de contact avec l'eau ont donné des valeurs comprises entre  $32,50-46,34^\circ$ , ainsi montrant le caractère hydrophile des films. Dans cette étude on a utilisé l'amidon natif sans apporté aucune modification à sa structure et on peut donc juger que le caractère hydrophobant apparait avec l'augmentation de la teneur en amidon. Etonnamment, l'utilisation de l'amidon a permis de diminuer la mouillabilité des matériaux jusqu'à atteindre des valeurs d'angle de contact supérieures à  $100^\circ$ . Cet effet hydrophobant se manifeste aussi bien dans la matrice en NR que dans la matrice en SBR, à partir des taux d'incorporation de 35 pcr de charge. De même les deux élastomères chargés de 50 pcr d'amidon montrent des valeurs importantes de l'angle de contact et égales respectivement à  $102,4$  et  $106,8^\circ$ , le liquide est considéré comme non mouillant.



**Figure III.8:** Variation de l'angle de contact en fonction de la teneur en amidon pour des vulcanisats en NR et en SBR.

Pour mieux cerner l'effet de l'amidon et sa teneur sur les propriétés de la surface des vulcanisats, il a été jugé nécessaire de calculer les composantes de la tension superficielle. Il existe plusieurs méthodes de calcul de l'énergie de surface à partir des valeurs de l'angle de contact. Ces méthodes reposent sur différents modèles de description de la surface et de ses interactions avec le liquide. Dans cette étude en utilisant le modèle d'Owens et Wendt, il est possible d'exploiter les mesures d'angle de contact dans différents solvants pour calculer l'énergie de surface des substrats étudiés et éventuellement ses différentes composantes (polaires et apolaires). En plus, pour mieux cerner l'effet de l'amidon et sa teneur sur les propriétés de la surface des vulcanisats, il a été jugé nécessaire de calculer les composantes de la tension superficielle. Des tests de mouillabilité avec différents solvants ont été effectués sur tous les vulcanisats en SBR contenant différentes teneurs en amidon et dans le cas des vulcanisats en NR les mesures ont été effectuées seulement sur des vulcanisats non chargés et ceux contenant 50 pcr d'amidon. Les résultats obtenus sont récapitulés dans les tableaux **III.2** et **III.3**.

**Tableau III.2:** Angles de contact ( $\theta$ ), composantes polaires ( $\gamma_s^p$ ) et non polaires ( $\gamma_s^d$ ) et l'énergie de surface ( $\gamma_s$ ) des différents vulcanisats en SBR chargés avec différentes teneurs d'amidon.

Vulcanisat	Angle de contact $\theta$ (°)				$\gamma_s^p$ ( $mJ.m^{-2}$ )	$\gamma_s^d$ ( $mJ.m^{-2}$ )	$\gamma_s$ ( $mJ.m^{-2}$ )
	Eau	Diiodométhane	Ethylène Glycol	Formamide			
SBR0	75,11	15,27	70,34	90,27	15,27	9,906	25,176
SBR5	79,67	11,48	74,51	89,42	11,48	11,35	22,83
SBR10	81,11	10,37	77,27	87,13	10,37	11,86	22,23
SBR15	84,25	8,401	79,37	85,87	8,401	12,784	21,185
SBR20	86,52	7,1684	79,78	85,13	7,1684	13,525	20,690
SBR35	96,73	2,5523	80,38	84,81	2,5523	17,8109	20,363
SBR50	108,43	0,2566	81,07	93,75	0,2566	20,6379	20,89

**Tableau III.3:** Angles de contact ( $\theta$ ), composantes polaires ( $\gamma_s^p$ ) et non polaires ( $\gamma_s^d$ ) et l'énergies de surface ( $\gamma_s$ ) des vulcanisats en NR non chargé et chargé de 50 pcr d'amidon.

Vulcanisat	Angle de contact $\theta$ (°)				$\gamma_s^p$ ( $mJ.m^{-2}$ )	$\gamma_s^d$ ( $mJ.m^{-2}$ )	$\gamma_s$ ( $mJ.m^{-2}$ )
	Eau	Diiodométhane	Ethylène Glycol	Formamide			
NR0	79,97	68,51	61,98	65,06	10,92	17,06	27,98
NR50	109,20	78,77	74,09	83,45	0,77	20,85	21,62

D'après les résultats obtenus dans les tableaux III.2 et III.3, on constate une augmentation considérable des valeurs de l'angle de contact des vulcanisats, ce qui se traduit par une augmentation d'hydrophobation avec l'augmentation de la teneur en amidon. Cette diminution de la mouillabilité est associée à une diminution de la composante polaire et de l'énergie de surface des deux élastomères pour chaque série d'élastomère étudiée. Les valeurs de l'énergie de surface trouvées sont respectivement de l'ordre de 27,98 et 25,176  $mJ.m^{-2}$  pour les vulcanisats non chargés en NR et en SBR et elles se réduisent à 21,62 et 20,89  $mJ.m^{-2}$  pour les deux types de vulcanisats fortement chargés (50 pcr d'amidon).

Le calcul de la polarité, en prenant le rapport entre la composante polaire de l'énergie de surface et l'énergie libre du solide, permet d'obtenir des valeurs égales à 39 et 60 % des deux vulcanisats en NR et en SBR non chargés. Carvalho et al. [61] ont trouvé que la composante polaire d'un film d'épaisseur 1 mm préparé à base d'un amidon thermoplastique de maïs est égale à 36,6  $mJ m^{-2}$  et que sa polarité est de l'ordre de 6,31%. Zheng [184] a trouvé que la polarité d'une bande d'épaisseur supérieure à 200  $\mu m$  préparé à base d'un amidon

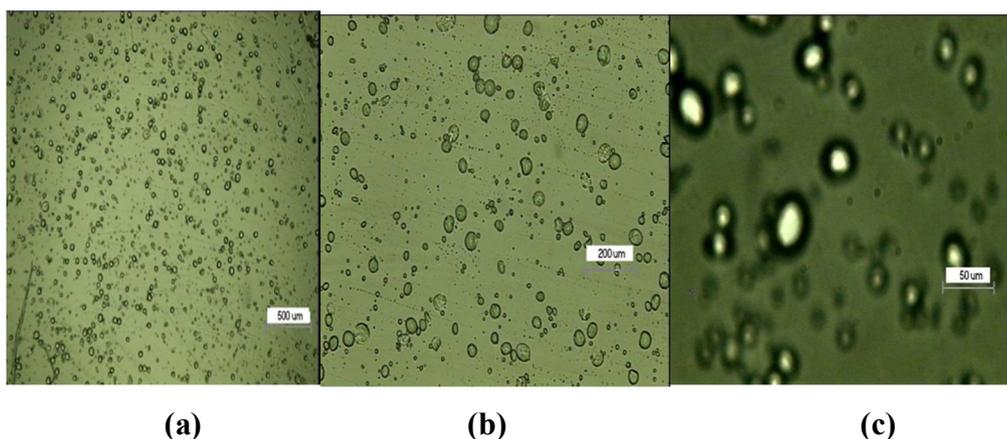
thermoplastique de blé est égale à 9 %. Il apparaît donc que la polarité de la bande d'amidon est nettement plus faible que celle des deux vulcanisats non chargés. De même les vulcanisats en NR et en SBR chargés de 50 pcr d'amidon montrent des valeurs de polarité égales à 3,5 et 1,23 %. Donc on assiste à une diminution de la polarité de surface des vulcanisats préparés par l'incorporation de l'amidon au sein de l'élastomère. Nous n'avons pas trouvé de données équivalentes sur l'énergie de surface ( $\gamma_s$ ) dans la littérature pour pouvoir effectuer le même type de comparaison.

Au vu des résultats obtenus sur le gonflement des vulcanisats immergés dans l'eau distillée, où il a été constaté que l'absorption en eau augmente avec la teneur en amidon justifiant ainsi une augmentation dans la polarité du matériau. Ceci n'a pas été en accord avec les résultats de la mesure de la composante polaire qui diminue continuellement avec l'addition de l'amidon. Cela signifie que le caractère hydrophile de l'amidon n'affecte pas la prise en eau des vulcanisats. Nous pensons donc que les particules en amidon, grâce à leur morphologie plaquettaire, seraient à l'origine de ce phénomène.

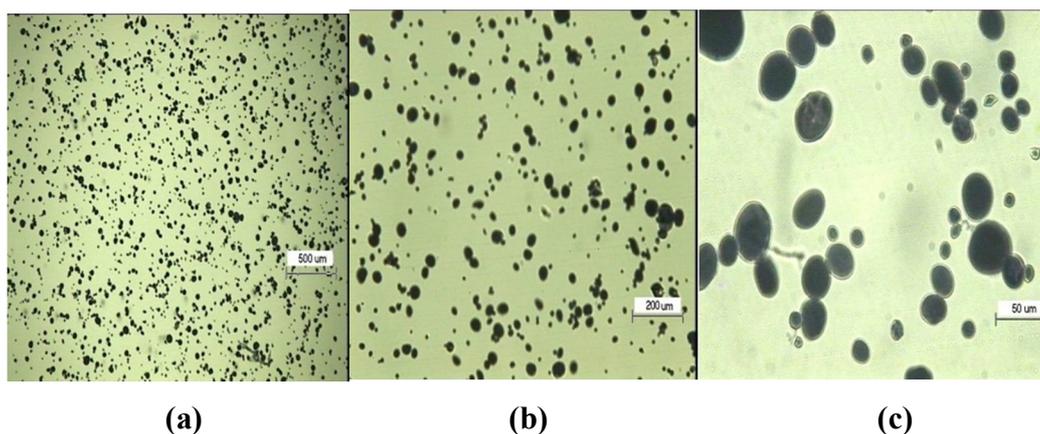
## III.2.Morphologie

### 2.1. Microscopie optique

La microscopie optique a été réalisée sur de l'amidon de blé et sur des films vulcanisés en NR et en SBR non traités et traités par une solution de Lugol. Les micrographies obtenues par analyse microscopique de l'amidon en suspension dans l'eau et dans la solution de Lugols sont représentées respectivement dans les figures III.9 et III.10 (a-c):



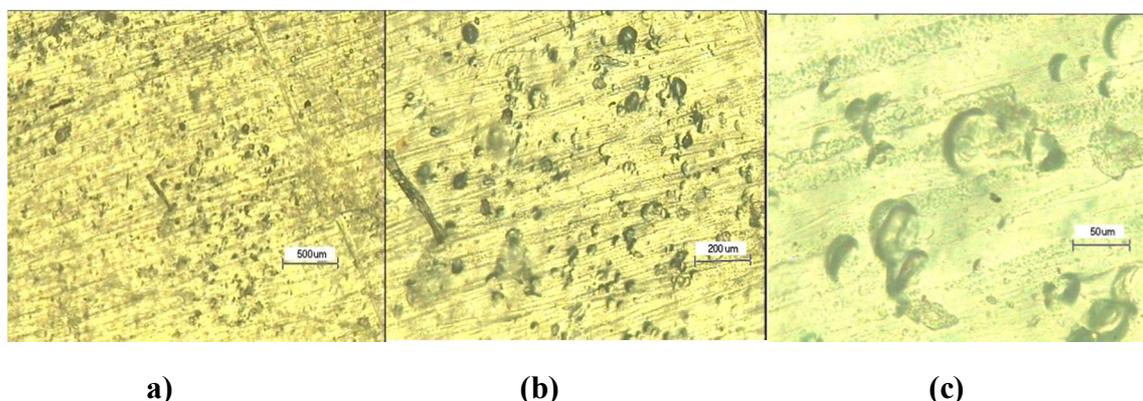
**Figure III.9:** Micrographies optiques de l'amidon de blé en suspension dans l'eau avec différents agrandissements.



**Figure III.10:** Micrographies optiques de l'amidon de blé en suspension dans la solution de Lugol avec différents agrandissements.

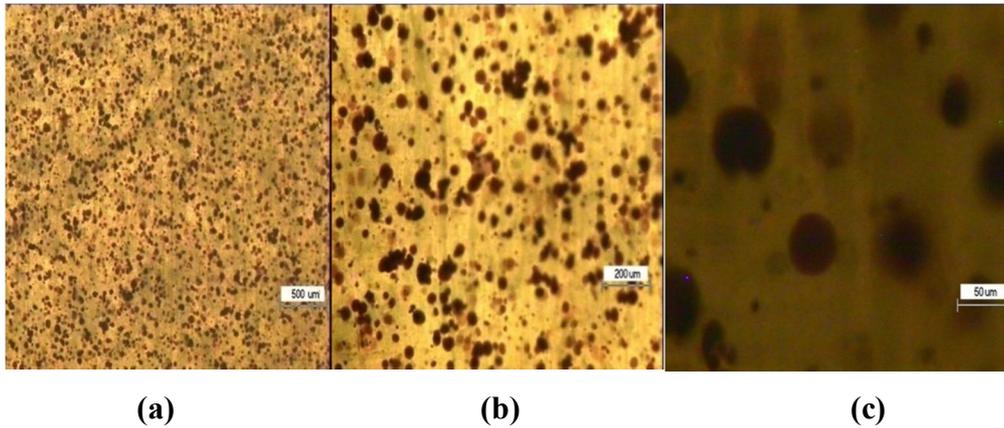
L'observation au microscope optique des grains de l'amidon de blé aux différents agrandissements montre que la solution de Lugol est capable de colorer nettement les particules de l'amidon et on observe l'apparition de particule individuelle et la formation d'agglomérats dus à la nature hydrophile des grains d'amidon.

L'analyse par microscopie optique sur des films en NR chargés de 20 pcr d'amidon non traités par une solution de Lugol sont représentées dans la figure III.11 (a-c).

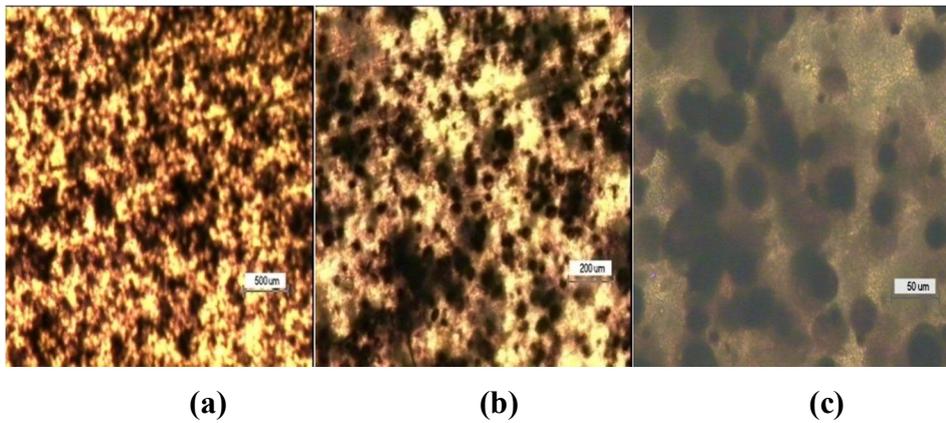


**Figure III.11:** Micrographies optiques des films en NR vulcanisés contenant 20 pcr de l'amidon de blé, non traités par la solution de Lygol, avec différents agrandissements.

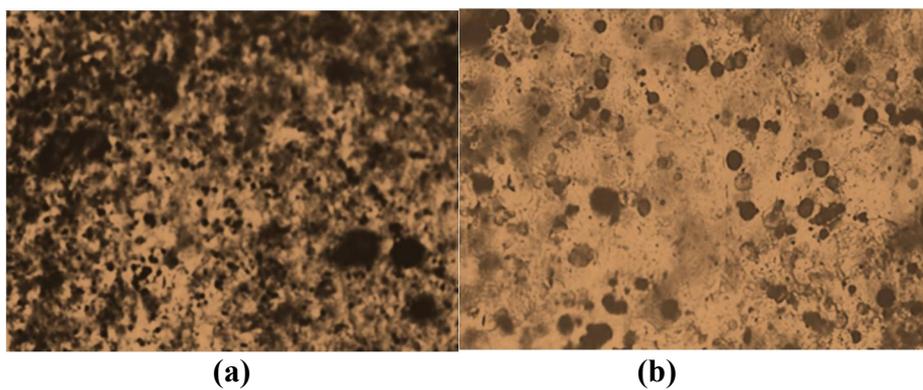
On observe des particules d'amidon, mais le contraste entre les deux phases n'est pas bien développé, ce qui ne permet pas une meilleure visualisation de la structure. Pour obtenir une amélioration du contraste entre la matrice et la charge, des films en NR chargés de 20 et 35 pcr d'amidon et d'autres en SBR chargés de 10 pcr d'amidon ont été colorés par une solution de Lugol et les micrographies obtenues sont présentées dans les figures III.12-13 (a-c) et dans les figure III.14 (a-b).



**Figure III.12:** Micrographies optiques de films en NR vulcanisés contenant 20 pcr de l'amidon de blé, traités par la solution de Lygol, avec différents agrandissements.



**Figure III.13:** Micrographies optiques de films en NR vulcanisés contenant 35 pcr de l'amidon de blé, traités par la solution de Lygol, avec différents agrandissements.



**Figure III.14:** Micrographies optiques de films en SBR vulcanisés contenant 10 pcr de l'amidon de blé, traités par la solution de Lygol, avec différents agrandissements.

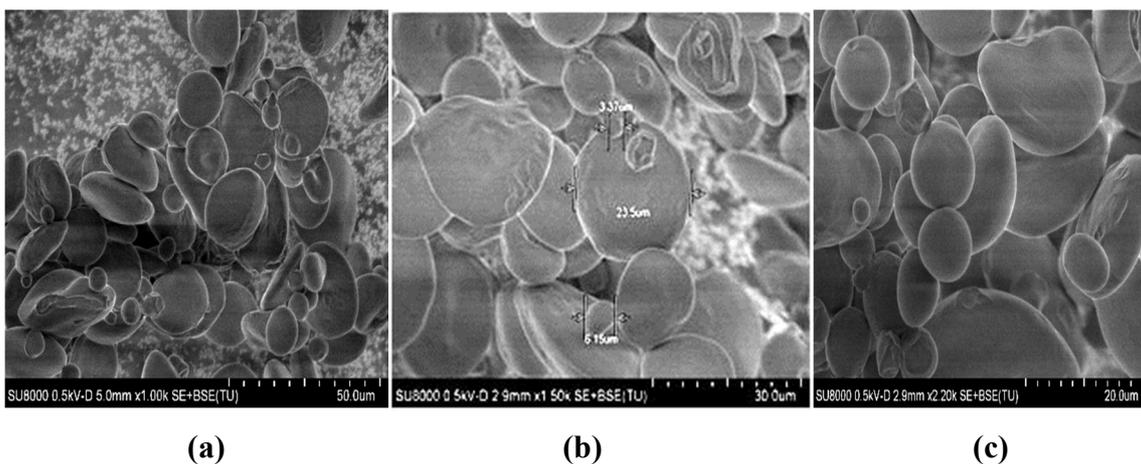
De même, les images de microscopie optique des films en NR et en SBR après traitement par une solution de Lugol montrent que les grains d'amidon incorporés dans la matrice sont bien

visibles et pour les films en NR chargés d'une teneur en amidon de 35 pcr l'apparition d'agglomérat est visiblement observée par rapport à ceux chargés de 20 pcr. Visiblement, ces microscopies montrent aussi que les grains d'amidon n'ont pas été affectés dans leur structure par les opérations de mélange et de cuisson.

## 2.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

Des observations en microscopie électronique en transmission ont été réalisées pour étudier les morphologies résultant de l'incorporation de l'amidon au sein de l'élastomère. Les figures III.15-17 présentent les images MET des grains d'amidon de blé et des vulcanisats en NR et en SBR chargés de 5, 20 et 35 d'amidon. D'après la figure III.15, on observe que les particules de la poudre d'amidon sont de formes sphériques et lenticulaires de différentes tailles qui sont regroupées en agglomérats.

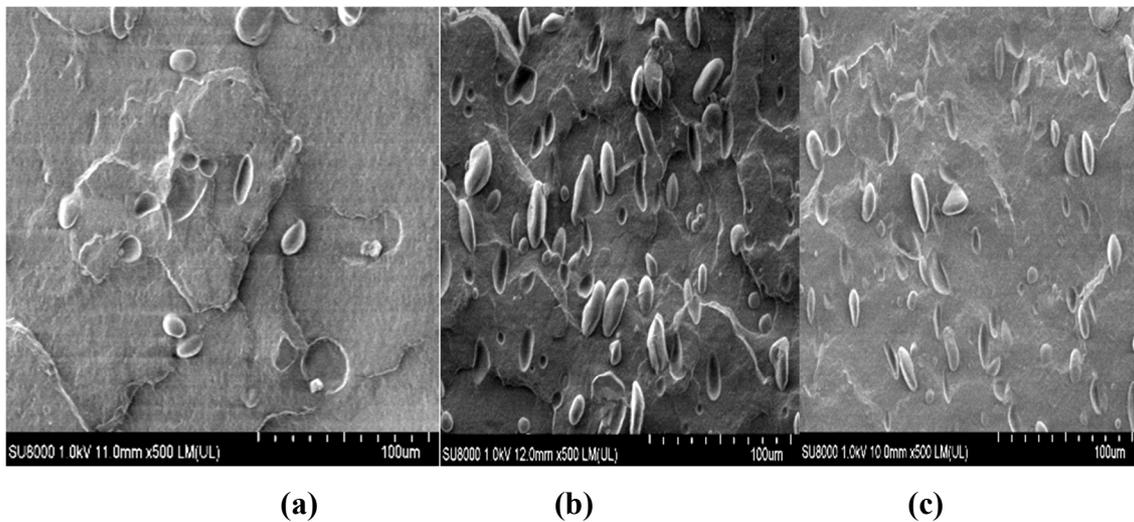
Dans les deux études morphologiques établies par Evers [185,186] sur des grains d'amidon de blé natifs, les résultats obtenus ont montré l'apparition d'une distribution de taille bimodale: une large distribution de type A des grains lenticulaires et une petite distribution de type B des grains sphériques. En utilisant un logiciel d'analyse d'image, on constate que les valeurs de la distribution des diamètres des deux types A et B varient respectivement de 10 à 35  $\mu\text{m}$  et de 1 à 10  $\mu\text{m}$ . De même, Choi et al. [187] ont estimé que les valeurs des diamètres moyens des grains d'amidon de blé sont de l'ordre de 20,4 et 2,3  $\mu\text{m}$  respectivement pour le type A et le type B.



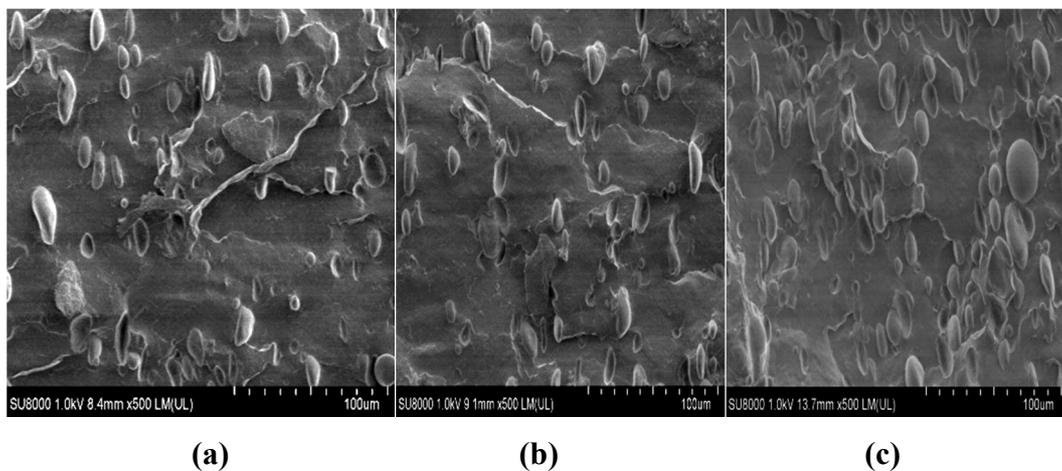
**Figure III.15:** Images MET des grains natifs d'amidon de blé à différentes barres d'échelle: 50, 30 et 20  $\mu\text{m}$ .

Les observations morphologiques des vulcanisats en NR et en SBR (figures III.16 et III.17) à l'échelle microscopique, nous permettent de distinguer:

- une matrice élastomérique dense (Gomme),
- des inclusions constituées d'agrégats/agglomérats de particules de charges,



**Figure III.16:** Images MET des vulcanisats en NR contenant:  
(a) 5, (b) 20 et (c) 35 pcr d'amidon de blé.



**Figure III.17:** Images MET des vulcanisats en SBR contenant:  
(a) 5, (b) 20 et (c) 35 pcr d'amidon de blé.

L'observation des images montrent une dispersion uniforme des particules d'amidon dans la matrice en NR ou en SBR et la formation de trous certainement créés par le départ des charges, montrant ainsi de faibles interactions charge-matrice. Les vulcanisats contenant de grandes teneurs en charge montrent la formation d'agrégats de charges de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  répartis de façon homogène dans le matériau et qui forment une structure complexe.

### III.3. Analyse du comportement rhéologique

#### 3.1. Comportement rhéologique des mélanges sans agents de vulcanisation

Bien que les propriétés d'écoulement des caoutchoucs ne sont pas aussi importantes que celles des thermoplastiques parce que les caoutchoucs sont surtout sujet de processus de vulcanisation en statique. Mais comme, il y a un écoulement limité lors du remplissage des moules, la connaissance de leurs propriétés d'écoulement reste nécessaire pour la compréhension des phénomènes physiques et chimiques qui gèrent leur comportement lors de leur transformation. L'approche rhéologique de ces deux matériaux est très semblable et conduit à deux études presque identiques. Le plastographe Brabender a été utilisé pour suivre l'évolution de l'opération de mastication et de mélange de l'amidon dans le cas des formulations préparées en NR et en SBR chargées de différents teneurs d'amidon. Ces résultats ainsi que d'autres obtenus par le rhéomètre à capillaire et dynamique sur des composites à base des deux élastomères en NR et en SBR sont présentés ci-dessous:

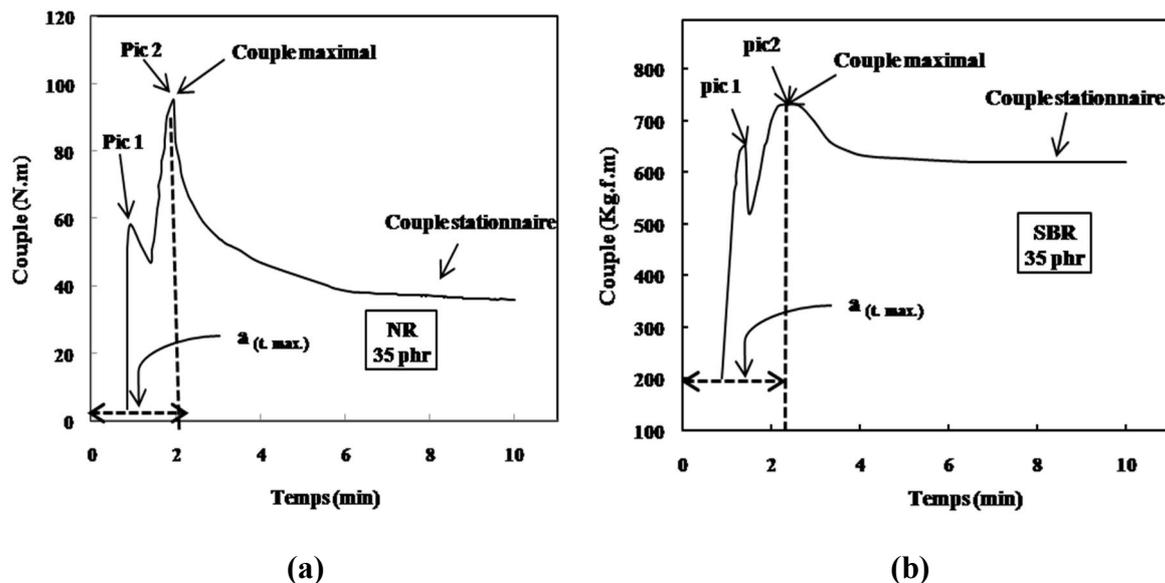
##### 3.1.1. Test de plastographe Brabender

Le plastographe Brabender a été utilisé pour suivre l'évolution du couple de mélange engendré lors de l'opération de mastication des différentes formulations préparées. Les rhéogrammes des composites en NR et en SBR contenant différents teneurs en amidon obtenus sont de formes proches. On limite le temps de résidence dans la chambre de mélange à 10 minutes ce qui correspond au temps nécessaire pour la mastication des différentes formulations sur mélangeur à deux cylindres. A titre d'exemple les figures **III.18 (a et b)** présentent la forme de courbe typique obtenue par plastographe Brabender pour les deux formulations en NR et en SBR contenant 35 pcr d'amidon. On note que le processus de mastication peut être divisé en trois étapes:

- Première étape correspond à une augmentation rapide du couple après chargement de la matière dans la chambre et à l'apparition du premier pic, puis on assiste à une diminution du couple sous l'action de la force appliquée et les écoulements entre les rotors et les parois de la chambre permettant de réduire rapidement le volume du mélange lors du mouillage de la charge par la matrice [188,189],
- Deuxième étape durant laquelle on observe de nouveau une augmentation du couple et l'apparition d'un second pic plus prononcée correspondant à la fin des mécanismes d'incorporation et de mouillage de l'amidon par la matrice. Dans cette partie du rhéogramme le couple représente la phase d'homogénéisation de la matière avec une mastication intense dont laquelle le nerf du caoutchouc est réduit par effet de cisaillement. Dans le cas du noir de

carbone Cotten [188] attribue ce second pic appelé BIT (Black Incorporation Time) à deux évènements simultanés, d'une part l'augmentation du couple due à l'incorporation de la charge et d'autre part la diminution de viscosité au fur et à mesure que le noir est dispersé. Pourtant ce BIT n'est pas une donnée universelle et il est observé seulement pour certains élastomères [189].

- Troisième étape qui apparaît après le sommet où on assiste à une diminution graduelle du couple jusqu'à un état quasi-stationnaire du couple qui se manifeste sous la forme d'un plateau. Ceci résulte du fait que le caoutchouc va perdre de sa consistance en fonction du temps de mastication jusqu'à ce que cette dernière ne soit plus efficace. On ajoute aussi que le couple commence à se stabiliser dans l'ensemble après 5 minutes de temps de mastication, ce qui laisse dire qu'après cette période le mélange peut être considéré comme homogène. Ceci est d'une importance capitale, parce que dans la préparation des mélanges sur mélangeur à deux cylindres, le temps total de mastication et de mélange a été de 10 min.



**Figure III.18:** Courbes typique représentant la variation du couple en fonction du temps pour les deux formulations chargées de 35 pcr d'amidon: (a) NR et (b) SBR.

D'après la figure III.18, on observe que les deux rhéogrammes (NR et SBR) présentent l'apparition de deux pics et le premier est moins prononcé par rapport au deuxième suivi d'une diminution du couple plus significative après un temps de 2 min dans le cas de la formulation en NR par rapport à celle en SBR pour se stabiliser après un temps de 10 min. On note aussi que les valeurs du couple tout au long du traitement sont fortes, lorsqu'elles sont comparées à celles de certains thermoplastiques dans l'état fluide. Par exemple, Chandra et al.

[190] ont trouvé que la valeur du couple stationnaire du polyéthylène à base densité (PEBD) est égale à 11,8N.met celle du mélange PEBD/amidon contenant des pourcentages de 90/10 est égale à 10,3 N.m et ces deux valeurs sont inférieures à celles obtenues dans cet étude pour les deux formulations en NR et en SBR non chargées et celles chargées avec différentes teneurs d'amidon.

Pour mieux cerner l'effet de l'amidon sur les propriétés de la mise en œuvre, on a prélevé des propriétés très importantes qui caractérisent le temps de plastification et la facilité d'écoulement à savoir le couple maximum, le couple stationnaire obtenu après 10 min de mastication ainsi que le temps  $a_{(t_{max.})}$  auquel le couple maximum a été observé.

Les figures III.19 (a et b) représentent le couple maximum aussi que le couple stationnaire en fonction de la teneur en amidon de chacune des deux série d'élastomères. Pour faire une comparaison entre les résultats obtenus de la formulation non chargés et celles chargées de différentes teneur en amidon de chacune de ces deux séries, on a pris des valeurs relatives par rapport à la valeur de la formulation non chargé.

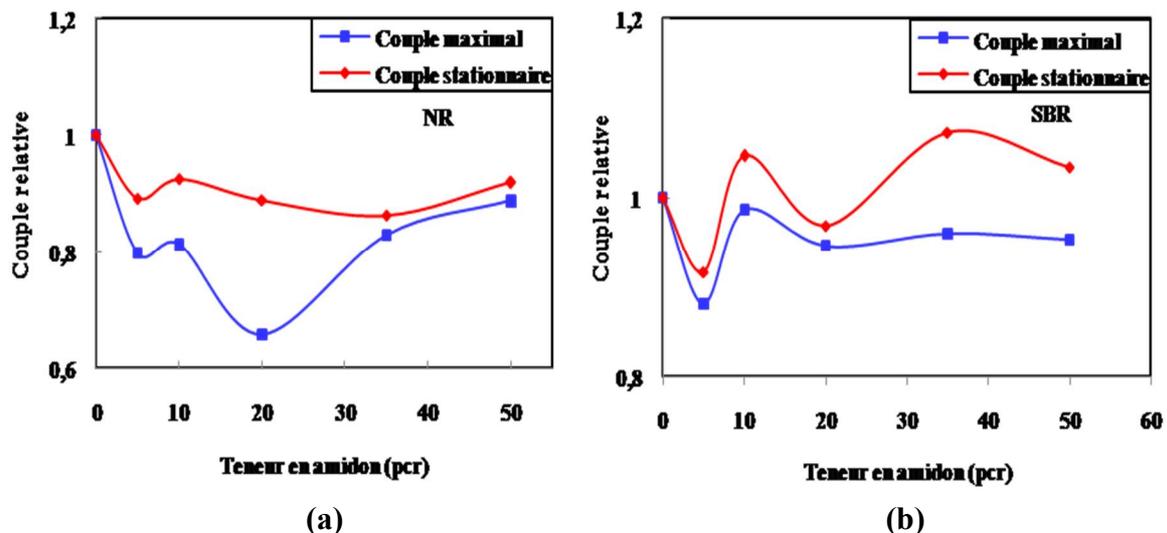


Figure III.19: Variation des deux couples maximal et stationnaire relatifs en fonction de la teneur en amidon des formulations en: (a) NR et (b) SBR.

Dans le cas des formulations en NR, on observe que les valeurs des deux couples (maximal et stationnaire) les plus élevées sont observées avec la formulation en NR0, qui ne contient pas d'amidon. On note également que les valeurs des deux couples diminuent avec l'augmentation de la teneur en amidon. Cette diminution du couple maximal avec l'incorporation de l'amidon montre ainsi un phénomène de réduction du coefficient de friction. Au même temps, on observe que le couple stationnaire, indiquant la consistance du

mélange après que cette dernière soit stable, diminue avec l'incorporation des différents teneurs en amidon. La valeur la plus basse du couple maximal correspond à la formulation chargée de 20 pcr d'amidon. Dans le cas des formulations préparées à base du SBR, on observe que la formulation non chargée présente la valeur du couple maximal la plus élevée et que l'addition de faible quantité d'amidon, de 5 pcr, conduit à une chute dans les deux couples (maximal et stationnaire). De même, lorsque des quantités plus importantes en amidon sont introduites dans le SBR les valeurs des deux couples seront soulevées par rapport à la formulation chargée de 5 pcr d'amidon. Dans le cas du couple maximal, les valeurs obtenues vont se stabiliser en plateau pour les formulations fortement chargées en amidon. Cependant, l'effet de l'addition de l'amidon sur le couple stationnaire n'est pas bien prononcé et l'augmentation du couple stationnaire avec l'introduction des quantités de l'amidon de 10 et 35 pcr d'amidon montre des viscosités très élevées pour les mélanges.

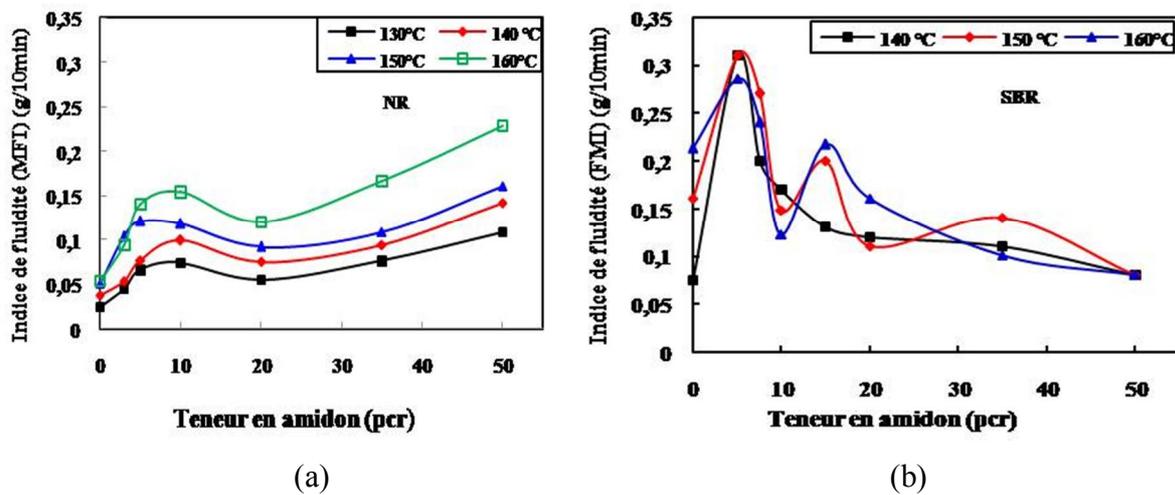
Les valeurs du temps  $a_{(t,max)}$  obtenues sont récapitulées dans le tableau III.4. D'après les résultats obtenus, on observe dans le cas des formulations en NR que la valeur de  $a_{(t,max)}$  la plus petite est égale à 1,2 min et elle correspond à la formulation non chargée ce qui permet de conclure que le temps de plastification augmentent avec l'addition des teneur en amidon plus importante. De même, pour les formulations en SBR on note que la formulation non chargée présente la valeur de  $a_{(t,max)}$  la plus petite égale à 1,5 min et que cette valeur augmente pour les autres formulations chargées de différentes teneur en amidon.

**Tableau III.4:** Valeurs du temps  $a_{(t,max)}$  des formulations en NR et en SBR chargées avec différents teneurs d'amidon.

Formulation (pcr)	$a_{(t,max)}$ (min)	Formulation (pcr)	$a_{(t,max)}$ (min)
NR0	1,2	SBR0	1,5
NR5	2,7	SBR5	2,5
NR10	3,3	SBR10	2,3
NR20	2,7	SBR20	2,0
NR35	1,9	SBR35	2,2
NR50	2,6	SBR50	2,1

### 3.1.2. Mesure de l'indice de fluidité

La variation de l'indice de fluidité (IF ou MFI) des mélanges caoutchoucs-amidon en fonction de sa teneur a été étudiée à quatre températures à savoir 130, 140, 150 et 160°C pour les formulations préparées à partir du NR et à trois températures à savoir 140, 150 et 160°C pour les formulations basées sur le SBR. Cet intervalle de température a été choisi en se basant sur le fait qu'elles correspondent à celles qui sont utilisées dans la vulcanisation des formulations préparées à base de NR et de SBR où l'écoulement facile est désiré dans des formulations destinées à être vulcanisées. Les résultats de la variation de l'indice de fluidité exprimé en g/10min en fonction du taux d'amidon sont représentés dans les figures III.20 (a et b).



**Figure III.20:** Variation de l'indice de fluidité en fonction du taux d'amidon pour des formulations en: (a) NR et (b) SBR à différentes températures.

Comme première évidence expérimentale, on note que l'indice de fluidité pour ce genre de matériaux varie pour les formulations en NR et en SBR respectivement entre 0,025 et 0,24 et entre 0,075 et 0,3 en fonction de la quantité de l'amidon ajoutée donc un comportement rhéologique différent. On peut aussi constater que ces valeurs de l'IF sont faibles en les comparant à celles des thermoplastiques montrant ainsi un écoulement plus difficile. A titre d'exemple, on note le cas du polypropylène, qui a une valeur de 25 (230°C-2,16 kg) [191]. Ceci peut être justifié par la nature viscoélastique des caoutchoucs ainsi que leurs masses moléculaires élevées.

En ce qui concerne l'effet de l'amidon comme charge, il est très visible que pour les deux élastomères, la formulation qui ne contient pas d'amidon a l'indice de fluidité le plus faible.

Dans le cas des formulations en NR, on peut constater que l'indice de fluidité augmente avec l'augmentation de la teneur en amidon et de la température à l'exception de la formulation chargée de 20 pcr qui montre une légère diminution par rapport à celles chargées de 5 et 10 pcr d'amidon. Dans le cas des formulations en SBR, ce qui est très évident et intéressant s'observe surtout avec la formulation contenant 5 pcr d'amidon qui montre une valeur de l'indice de fluidité multipliée par un facteur de quatre lorsqu'elle est comparée à celle de SBR seul indiquant ainsi une fluidité meilleure. On observa qu'au-delà de 5 pcr, l'indice de fluidité va connaître une décroissance au fur et à mesure que la formulation devient riche en amidon. A partir de 20 pcr en amidon la variation en indice de fluidité n'est plus significative et les valeurs ont tendance à se stabiliser lorsque la teneur en amidon est autour de 35 et 50 pcr. Donc, l'ajout de l'amidon à l'élastomère peut soit jouer le rôle d'un lubrifiant qui peut réduire le coefficient de friction existant dans l'interface entre la matière et les parois du fluidimètre soit le rôle d'une charge proprement dite en augmentant la viscosité de la formulation et ce qui va se traduire par une viscosité élevée et une fluidité moindre.

Une synthèse sur l'effet de la température a été faite en considérant les trois points remarquables caractérisant chacune des courbes dans le domaine de températures utilisées. Il s'agit donc de l'indice de fluidité, pour chacun des deux élastomères, des formulations contenant 0, 5 et 50 pcr d'amidon. Les résultats sont regroupés dans les figures III.21 (a et b), d'où il peut être conclu, pour les formulations en NR, que l'indice de fluidité augmente d'une façon presque linéaire en fonction de la température dans l'intervalle étudié. Dans le cas des formulations en SBR, le même comportement a été observé pour la formulation non chargée, par contre on constate que les formulations en SBR qui contiennent soit 5 ou 50 pcr d'amidon semblent ne pas être affectées par l'effet de la température.

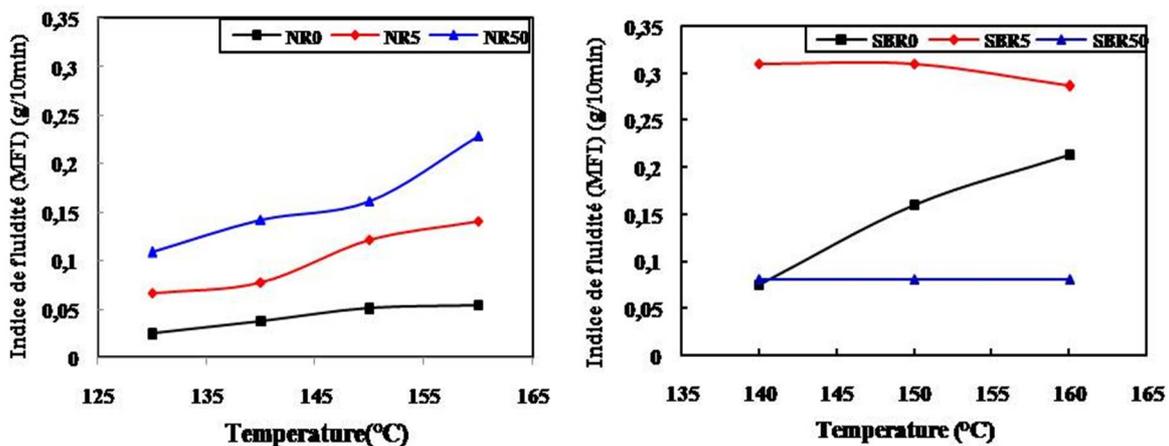


Figure III.21: Variation de l'indice de fluidité en fonction de la température.

### 3.1.3. Effet du stockage sur l'indice de fluidité

Dans l'industrie du caoutchouc, le stockage de la matière première est important, parce que souvent on prépare des mélanges maîtres en grandes quantités et que souvent consommés en fonction du temps. Donc, on a étudié l'effet de stockage sur l'indice de fluidité de nos formulations à base de SBR contenant différentes teneur en amidon dans les mêmes conditions après un mois en faisant recours à l'indice de fluidité en vue d'estimer la stabilité des mélanges préparés., bien qu'il est connu que au cours du stockage, la consistance d'un caoutchouc augmente spontanément au cours du temps suivant les conditions de stockage. Le durcissement, résultant de réactions chimiques dont certains groupes réactifs carboxyles sont le siège, ne doit pas être confondu avec la cristallisation au froid qui se manifeste rapidement à basse température ( $-26^{\circ}\text{C}$ ), mais peut déjà être appréciable après un certain temps de séjour à  $5^{\circ}\text{C}$ , le phénomène étant physique et réversible. En faisant intervenir des amines, il est possible de bloquer le processus. A cette fin, on utilise couramment le sulfate ou le chlorohydrate d'hydroxylamine à raison de 0,15% par rapport au caoutchouc sec; et on obtient ainsi le caoutchouc à viscosité stabilisée [192].

Ce même phénomène de durcissement peut être affecté par la présence de l'amidon dans le caoutchouc, sachant bien que ce grade SBR contient une grande quantité d'huile. On note que les mesures ont été faites en utilisant quatre températures à savoir 130, 140, 150 et  $160^{\circ}\text{C}$ . On observe dans la figure III.22 la variation de l'indice de fluidité en fonction de la teneur en amidon pour les températures citées.

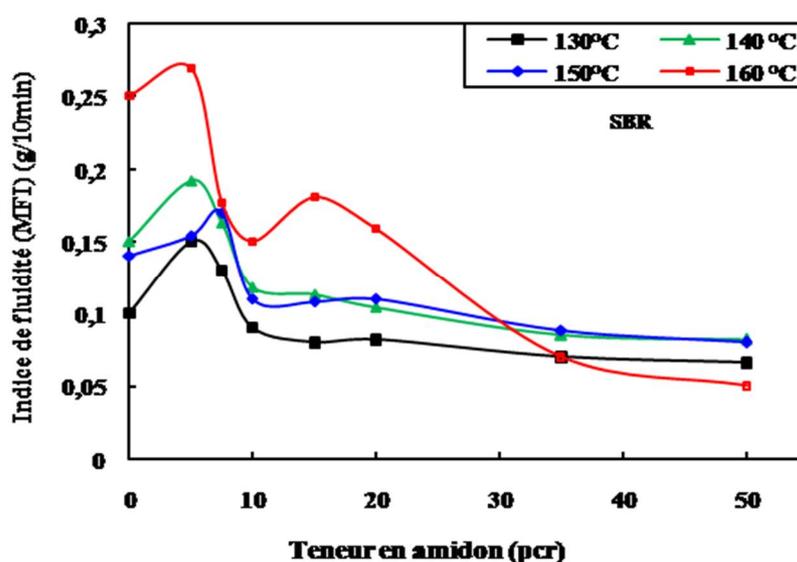
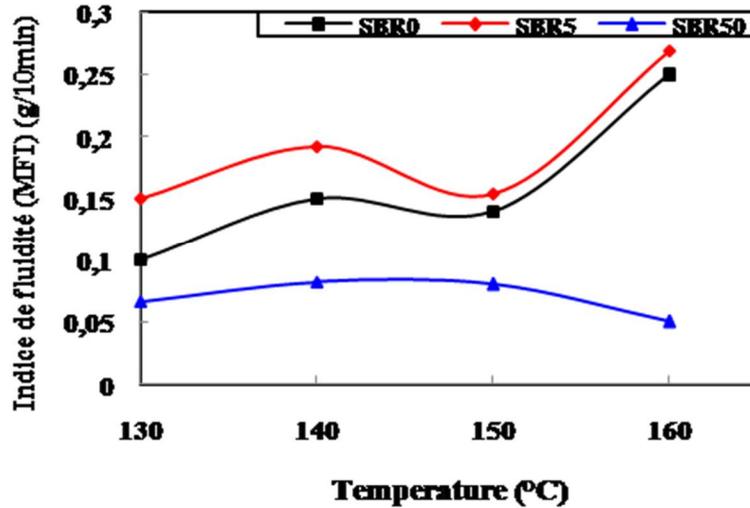


Figure III.22: Variation de l'indice de fluidité, mesuré après un mois du stockage, en fonction du taux d'amidon.

L'analyse de cette figure et en se basant le plus sur la forme des courbes montre que le comportement de l'indice de fluidité en fonction de la teneur en amidon garde presque les mêmes allures et dans ce cas les indices de fluidité augmente avec l'introduction de faibles teneurs en amidon puis diminuent par rapport à la formulation non chargée en augmentant la teneur en amidon ajoutée. Cette diminution graduelle de l'indice de fluidité en fonction de la teneur en amidon peut être interprétée par le fait qu'au fur et à mesure la quantité de la charge augmente, la viscosité augmente et l'indice de fluidité diminue.

Dans la figure **III.23** sont représentées les variations de l'indice de fluidité, après un mois du stockage, pour les trois points caractéristiques de la courbe en fonction de la température. L'effet du stockage a été mis en évidence en comparant les valeurs des indices de fluidité pour les mêmes formulations aux mêmes températures. Et de cette comparaison il découle que l'effet de la température est presque comparable à celui observé pour les mêmes formulations lorsqu'elles étaient fraîchement testées. Aussi, on constate que les indices de fluidité obtenus sont nettement inférieurs à leurs homologues obtenus juste après l'opération de mélange. On observe que la formulation chargée de 5 pcr d'amidon, après un mois de stockage montre les valeurs de l'indice de fluidité les plus élevées. Donc, on note que l'addition de petite quantité d'amidon peut agir comme agent de lubrification qui permet de réduire le coefficient de friction existant dans l'interface entre la matière et les parois du fluidimètre. D'une façon générale, ce sont les formulations chargées d'amidon qui présentent des valeurs de l'IF qui sont affectées par le temps de stockage. Ceci laisse dire que le changement de la consistance d'une part peut être relié à la présence de l'amidon dans la formulation et d'autre part peut être causé par la migration de l'huile de la matrice vers les particules de l'amidon augmentant ainsi la viscosité du mélange.



**Figure III.23:** Variation de l'indice de fluidité, mesuré après un mois du stockage, en fonction de la température.

### 3.1.4. La rhéométrie à capillaire

Les propriétés rhéologiques en régime stationnaire des différentes formulations préparées en NR et en SBR chargées de différents teneurs en amidon ont été étudiées pour les mêmes valeurs de températures utilisées dans les mesures de l'indice de fluidité. Dans les figures III.24 (a-d) et III.25 (a-d), tracé en échelle logarithmique, sont représentées les variations de la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) en fonction de la vitesse de cisaillement apparent ( $\dot{\gamma}_a$ ) déterminées à quatre températures: 130, 140, 150 et 160°C. Comme le sujet de l'amidon dans les caoutchoucs est relativement nouveau, notre étude va nous renseigner sur les propriétés de la résistance à l'écoulement de ces deux élastomères chargés tous les deux d'amidon de blé.

L'analyse des courbes obtenues aux différentes températures montrent que les valeurs des tensions de cisaillement obtenues d'une façon générale en faisant varier la vitesse de cisaillement sont élevées, ce qui est considéré comme évidence d'un écoulement difficile. En ce qui concerne les deux élastomères étudiés, dans les conditions expérimentales utilisées, il apparaît que tous les deux présentent un caractère rhéofluidifiant dérivant de la loi de puissance décrite précédemment dans l'équation II.23, où K est la consistance du matériau correspondant à la viscosité  $\eta_0$  dans le cas d'un fluide Newtonien et n est l'indice d'écoulement représentant la pente de droites. Ces deux derniers paramètres ont été calculés pour tous les cas considérés et dans l'ensemble des formulations étudiées aux différentes températures où on trouve les valeurs suivantes:

- Dans le cas de NR, K varie de 234422,88 à 263026,79 Pa.s<sup>n</sup> et n est compris entre 0,16 et 0,26,
- Dans le cas de SBR, K varie 147910,83 à 229086,76 Pa.s<sup>n</sup> et n est compris entre 0,30 et 0,41.

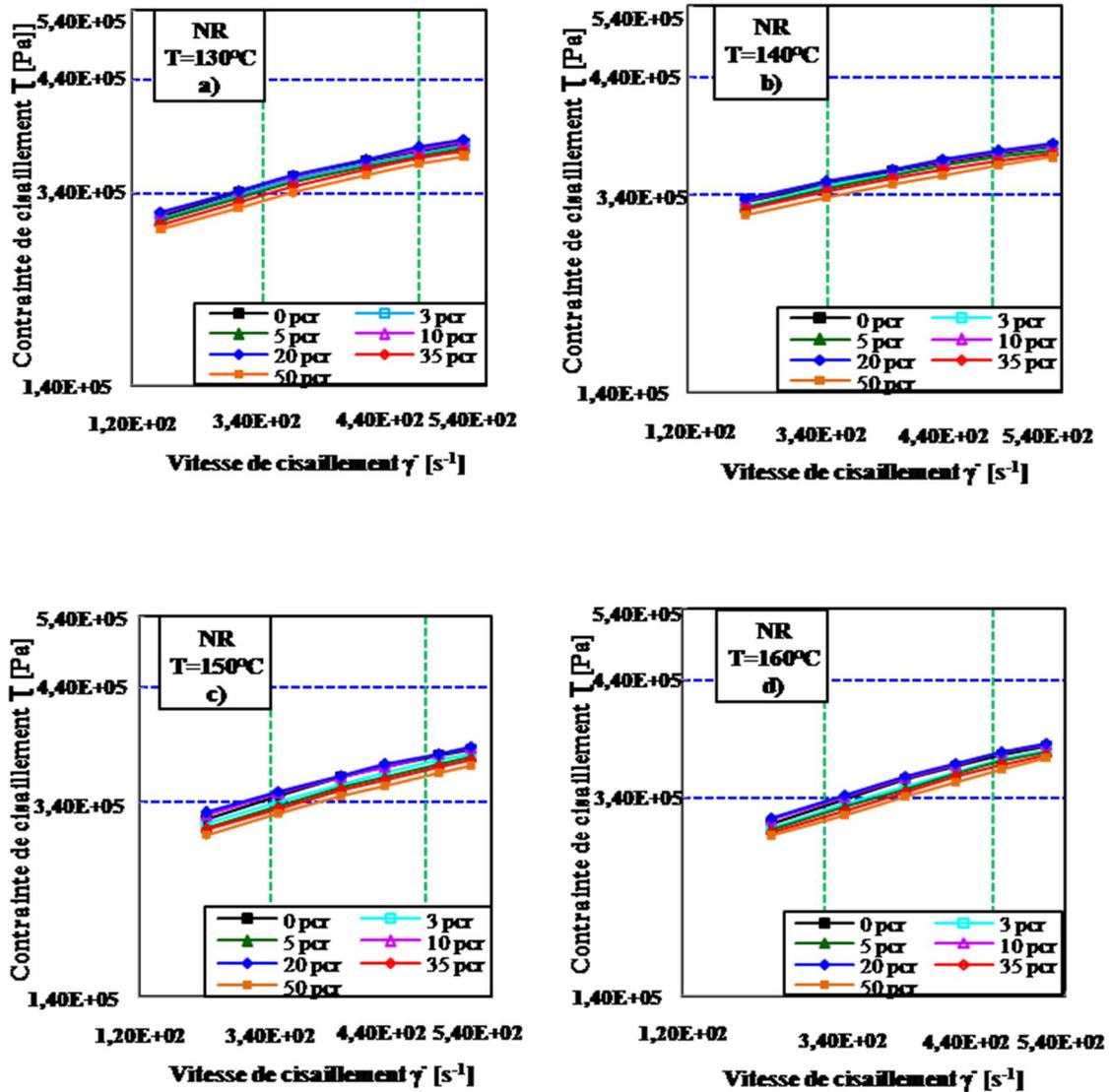


Figure III.24: Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des formulations en NR chargées avec différentes teneurs d'amidon à: (a) 130, (b) 140, (c) 150 et (d) 160 °C.

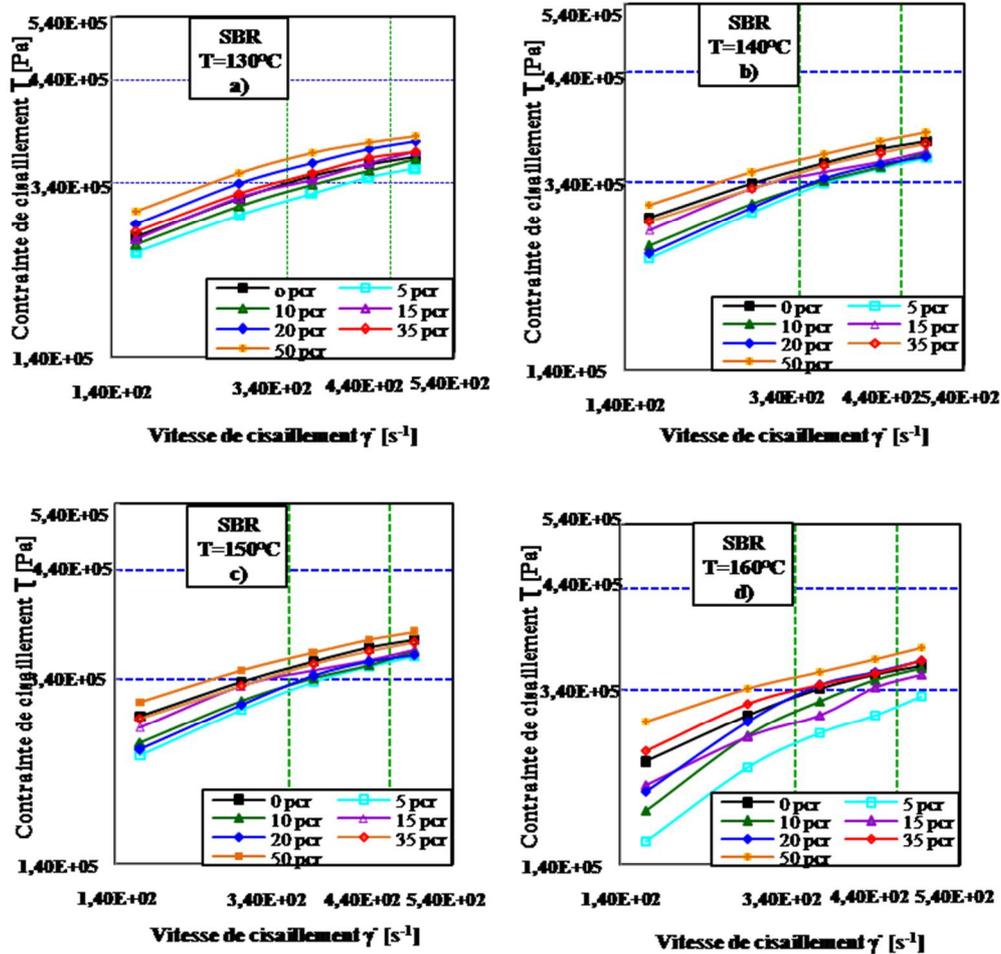


Figure III.25: Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des formulations en SBR chargées avec différents teneurs d'amidon à: (a) 130, (b) 140, (c) 150 et (d) 160 °C.

Ces résultats obtenus de l'indice d'écoulement  $n$  sont en accord avec ceux de la littérature. On peut citer que dans le cas de l'utilisation du noir de carbone comme charge, il a été trouvé que l'indice d'écoulement  $n$  prend des valeurs respectivement de 0,12 [193,194] et 0,2 [195] pour des mélanges en NR et des valeurs respectivement de 0,17 [194], 0,19 [195] et 0,22 [196] pour des mélanges en SBR à 100°C. Il est important de noter que le coefficient directeur de la pente n'est pas évaluable très précisément, ceci veut dire que tout dépend de l'endroit où l'on se place sur la courbe. En effet, pour les mélanges d'élastomères en général, les coefficients de pseudo plasticité sont faibles par rapport aux thermoplastiques ( $n$  est de l'ordre de 0,3 à 0,7) [197]. Peres et al. [198] ont trouvé que l'indice d'écoulement  $n$  prend la valeur de 0,504 pour des échantillons formés de polyéthylène à base densité (PEBD) seul et que cette valeur est égale à 0,385 pour un mélange contenant 50% de PEBD et 50% d'amidon thermoplastique ce qui indique que la présence d'un polymère naturel augmente la pseudoplasticité du

mélange par rapport à celle du PEBD pur. Pour l'amidon de blé extrudé à 90°C Tara et al. [199] ont trouvé des valeurs de l'indice d'écoulement  $n$  et de la consistance  $K$  respectivement égales à 0,53 et 1920 Pa.s<sup>n</sup>.

L'effet de l'amidon sur le comportement rhéologique apparaît lors de l'observation des courbes représentées soit sur la figure III.24 ou bien la figure III.25 pour une température donnée et sont comparées entre elles. Les courbes se distinguent entre elles indiquant ainsi les différences rhéologiques amenées par la présence et le taux d'amidon. Dans le cas des formulations préparées à base du NR, on observe que les formulations chargées de 10 et 20 pcr d'amidon se positionnent en dessus de la formulation non chargée puis pour les grandes teneurs en amidon et à partir de 35 pcr les courbes se superposent de haut en bas en augmentant la teneur en amidon. Par contre dans le cas de celles préparées à base du SBR, on observe que les courbes se superposent de bas en haut en augmentant la teneur en amidon. Aussi, ce qui est remarquable et d'une grande importance, c'est la courbe de la formulation qui contient 5 pcr d'amidon qui se situe en bas de la série et en dessous de la formulation chargée de 0 pcr d'amidon. Cette dernière elle se positionne très proche de celles qui contiennent l'amidon en forte teneur. Ceci concorde avec les résultats de la mesure de l'indice de fluidité où il a été observé que la formulation contenant 5 pcr d'amidon a une consistance faible.

Pour l'effet de température, on peut constater que presque les mêmes courbes d'écoulement sont obtenues dans le cas de chaque série d'élastomère avec un certain décalage de 5 à 10 % aux différentes températures qui peut traduire une réticulation légèrement différente entre les différentes formulations. Ainsi, on observe que les formulations préparées à base du SBR présentent un écoulement plus sensible au taux du cisaillement que celles à base du NR.

La comparaison entre le comportement rhéologique entre les deux séries d'élastomères étudiés aux différentes températures montre que l'indice d'écoulement ( $n$ ) du NR est plus faible par rapport à celui du SBR ce qui peut être attribué à la composition du SBR contenant 37,5 pcr d'huile et cette quantité devrait faire augmenter la valeur de l'indice d'écoulement dans la gamme de température étudiée. Aussi d'après ces résultats obtenus, on constate que la consistance des formulations en NR diminue avec l'augmentation de la teneur en amidon et ce même comportement a été observé dans le cas de l'incorporation du PLA dans le PEBD [200]. Ces observations peuvent être attribuées au fait que le NR (IF  $\approx$  0,2g/10 min) est plus visqueux que l'amidon (IF  $\approx$  4-8 g/10 min) [201], de sorte que son incorporation fait augmenter la fluidité des composites. Par contre la consistance des formulations en SBR

augmente avec l'augmentation de la teneur en amidon ce qui implique que la force nécessaire à l'écoulement des matériaux résultant augmente.

Dans les figures III.26 (a-d) et III.27 (a-d), tracé en échelle logarithmique, sont représentées les variations de la viscosité apparente ( $\eta$ ) en fonction de la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  déterminées à quatre températures: 130, 140, 150 et 160 °C.

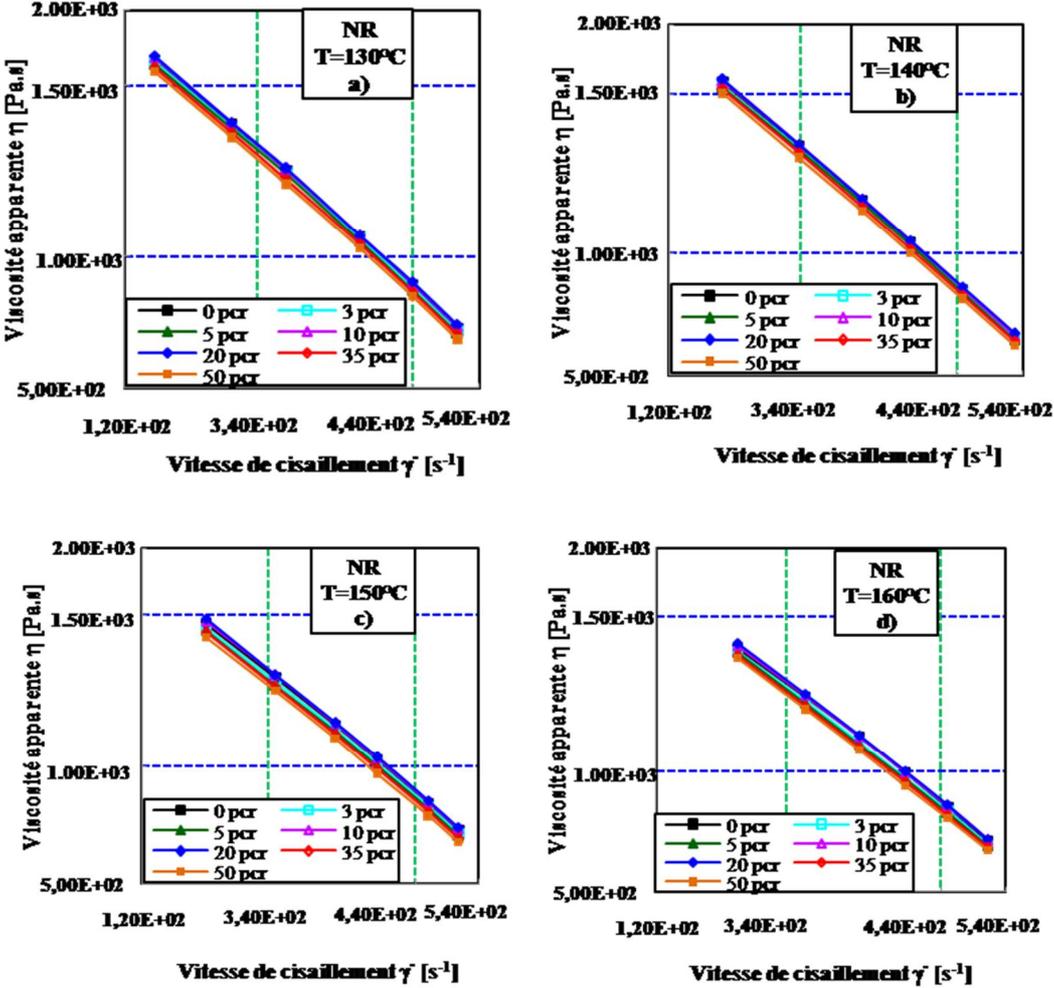


Figure III.26: Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement des formulations en NR chargées avec différentes teneurs d'amidon à: (a) 130, (b) 140, (c) 150 et (d) 160 °C.

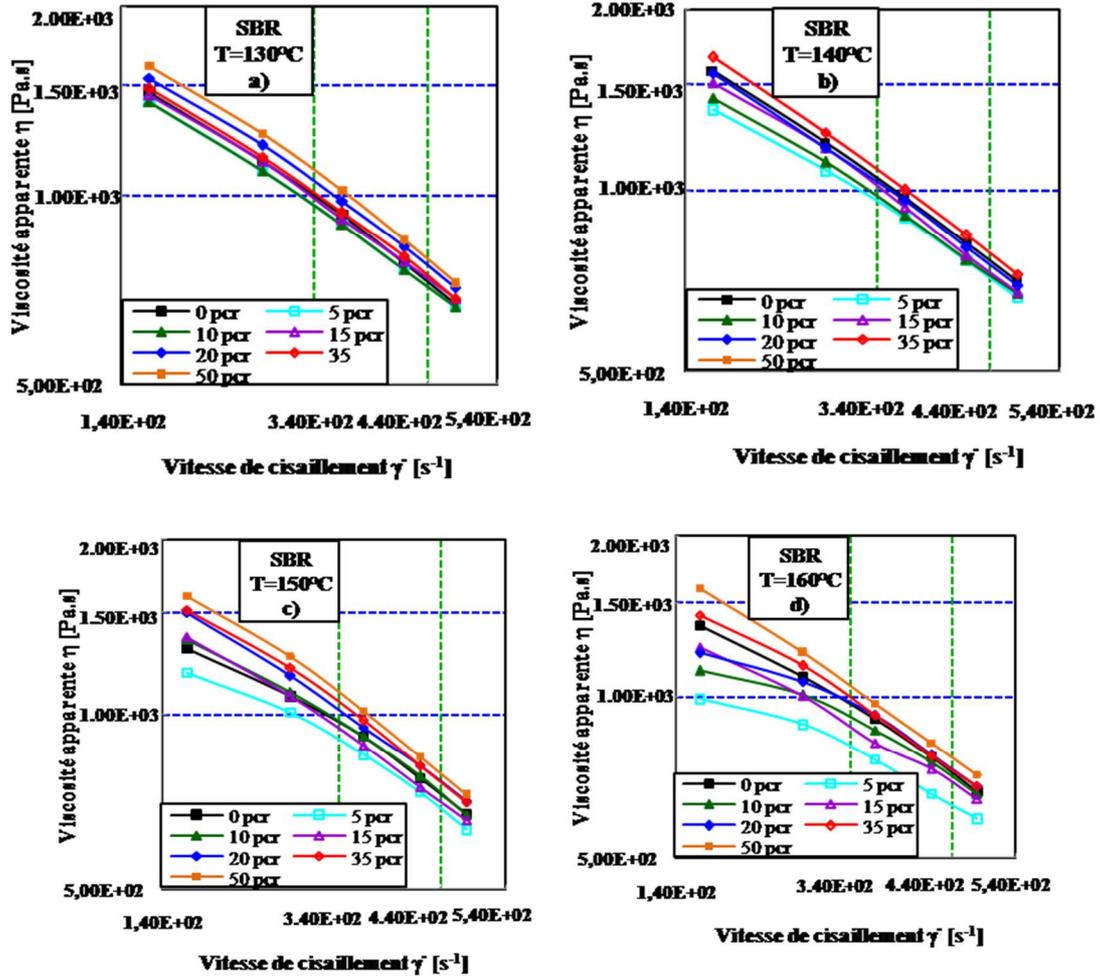


Figure III.27: Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement des formulations en SBR chargées avec différents teneurs d'amidon à: (a) 130, (b) 140, (c) 150 et (d) 160 °C.

On observe que les deux séries d'élastomères présentent une évolution linéaire, dans le cas des formulations en NR, les courbes sont presque superposées et dans le cas des formulations en SBR elles sont légèrement écartées. Les courbes de viscosité du SBR montrent une augmentation dans la viscosité avec l'augmentation de la teneur en amidon. Aussi l'effet de la teneur en amidon sur la variation de cette propriété apparaît clairement pour les formulations préparées à base du SBR et l'effet de la température reste moins prononcé. Dans ce cas, il apparaît aussi que la viscosité du NR est supérieure à celle du SBR. Pour des formulations de caoutchouc chargées avec du noir de carbone ou de la silice, Leblanc [202] montre que ces charges modifient la rhéologie des formulations étudiées. Un seuil apparaît à partir d'un certain taux de charge. Le seuil est fonction de la fraction volumique et de la structure de la charge. Aussi, une caractérisation rhéologique de différents mélanges en NR et en SBR, utilisés dans la fabrication de la bande de roulement, dans l'industrie du pneumatique, dans la

gamme de température allant de 40°C à 90°C a été réalisée en rhéométrie capillaire. L'étude rhéologique du premier matériau (SBR) ainsi que de ses différents mélanges chargés en noir de carbone a mis en évidence un comportement similaire aux polymères linéaires, soit une courbe d'écoulement constituée de deux branches (branche I et branche II) séparées par un plateau ce qui montre l'existence d'un glissement aux parois pour ce matériau ainsi que ses mélanges au-delà d'une contrainte, dite critique, qui augmente linéairement avec le taux de charges. Par contre la courbe d'écoulement du deuxième matériau en NR pur et celle du NR chargé de 33% en masse en noir de carbone a mis en évidence l'apparition d'un phénomène de rhéodurcissement dû à une cristallisation sous contrainte du matériau [95].

Les corrections de Rabinowich ont été également effectuées aux vitesses de cisaillement apparente et aux viscosités apparentes. On a tenté de quantifier l'effet de la température sur la viscosité en essayant d'extraire des énergies d'activation pour le processus.

Ceci a été essayé en considérant une loi d'activation exponentielle. Cette dernière n'était pas capable de prendre en charge tous les résultats du fait que, dans certains cas l'énergie d'activation était négative, résultat jugé contradictoire, mais pour les cas restant des énergies d'activation de l'ordre 2,8-9,61kJ/mol ont été obtenus. La défaillance citée ci-dessus peut être la conséquence de plusieurs facteurs à savoir, une incertitude sur les mesures expérimentales, faibles différences en viscosité en changeant de température et peut être l'équation exponentielle utilisée pour la variation de la viscosité en fonction de la température ne tient pas solidement pour nos systèmes.

Dimier [197] obtient des valeurs d'énergie d'activation de 68,1 kJ/mol et de 53,68 kJ/mol respectivement pour un caoutchouc naturel cru et pour un caoutchouc naturel contenant de l'acide stéarique (2 pcr) et de l'oxyde de zinc (5 pcr). Selon Mongruel et al. [203] la valeur d'énergie d'activation trouvée pour le SBR est égale à 44,25 kJ/mol. Crié [95] a trouvé les valeurs d'énergie d'activation de 54,000 J/mol et de 57,700 J/mol respectivement pour le NR et le SBR chargés en noir de carbone. Les valeurs trouvées de nos résultats sont inférieures à ceux de la littérature et ceci peut être expliqué par la différence dans la nature des différents matériaux étudiés.

#### **3.1.4. La rhéométrie dynamique**

Les analyses dynamiques effectuées en rhéologie permettent d'évaluer les deux modules de conservation et de perte, respectivement  $G'$  et  $G''$ , le facteur de perte  $\tan \delta$ , défini par  $G'' / G'$ , et les viscosités dynamiques complexes  $\eta^*$  des formulations préparées à base des deux élastomères de NR et de SBR contenant chacune 0, 5 et 50 pcr d'amidon en fonction de

la fréquence angulaire de sollicitation. Les résultats obtenus sont illustrés respectivement dans les figures **III.28** et **III.29**. L'étude des modules  $G'$  et  $G''$  des différentes formulations montre que  $G'$  est toujours supérieur au  $G''$  dans la gamme de pulsation étudiée. On observe que les deux modules de perte et de conservation augmentent avec l'augmentation de la fréquence. Pour l'effet de la teneur en amidon sur  $\tan \delta$ , dans le cas des formulations préparées en NR, on observe nettement un écartement entre les différentes courbes et celle du NR pur est intermédiaire entre celle contenant 5 et 50 pcr d'amidon. Par contre dans le cas des formulations préparées en SBR, l'effet de l'amidon sur  $\tan \delta$  est peu modéré et les valeurs des formulations contenant 5 et 50 pcr sont légèrement supérieures par rapport à celles en SBR pur. Il peut être aussi noté que les modules des deux matrices élastomériques pures sont inférieurs par rapport à ceux des formulations chargés. Par exemple, dans le cas du NR pur, les valeurs de  $G'$  et  $G''$  à 13,54 rad/s sont respectivement de 45620 et 19910 Pa et elles augmentent respectivement à 76000 et 56490 Pa pour les formulations chargées de 50 pcr d'amidon. De même dans le cas des formulations en SBR pur, les valeurs des modules à la même valeur de la fréquence sont égales respectivement à 33800 et 23970 Pa et elles augmentent respectivement à 54940 et 38840 Pa pour celles chargées de 50 pcr d'amidon. Aussi, on observe aux faibles fréquences pour la formulation en NR chargée de 5 pcr d'amidon que le module de conservation est plus élevé par rapport à celui de la formulation chargée de 50 pcr d'amidon puis à partir des fréquences égales ou supérieures à 4,281 rad/s les deux formulations présentent les mêmes valeurs. Cependant pour le module de perte ce comportement a tendance à s'inverser et au début les valeurs sont identiques dans le cas de ces deux formulations puis à partir des fréquences égales ou supérieures à 1,345 rad/s les valeurs de la formulation en NR chargée de 50 pcr deviennent supérieures à celles de la formulation chargée de 5 pcr d'amidon. Pour les formulations en SBR on constate que les valeurs des modules augmentent avec l'augmentation de l'amidon. On peut aussi noter que le NR pur possède un module de conservation plus élevée que celui du SBR ce qui indique que le NR est plus élastique que le SBR.

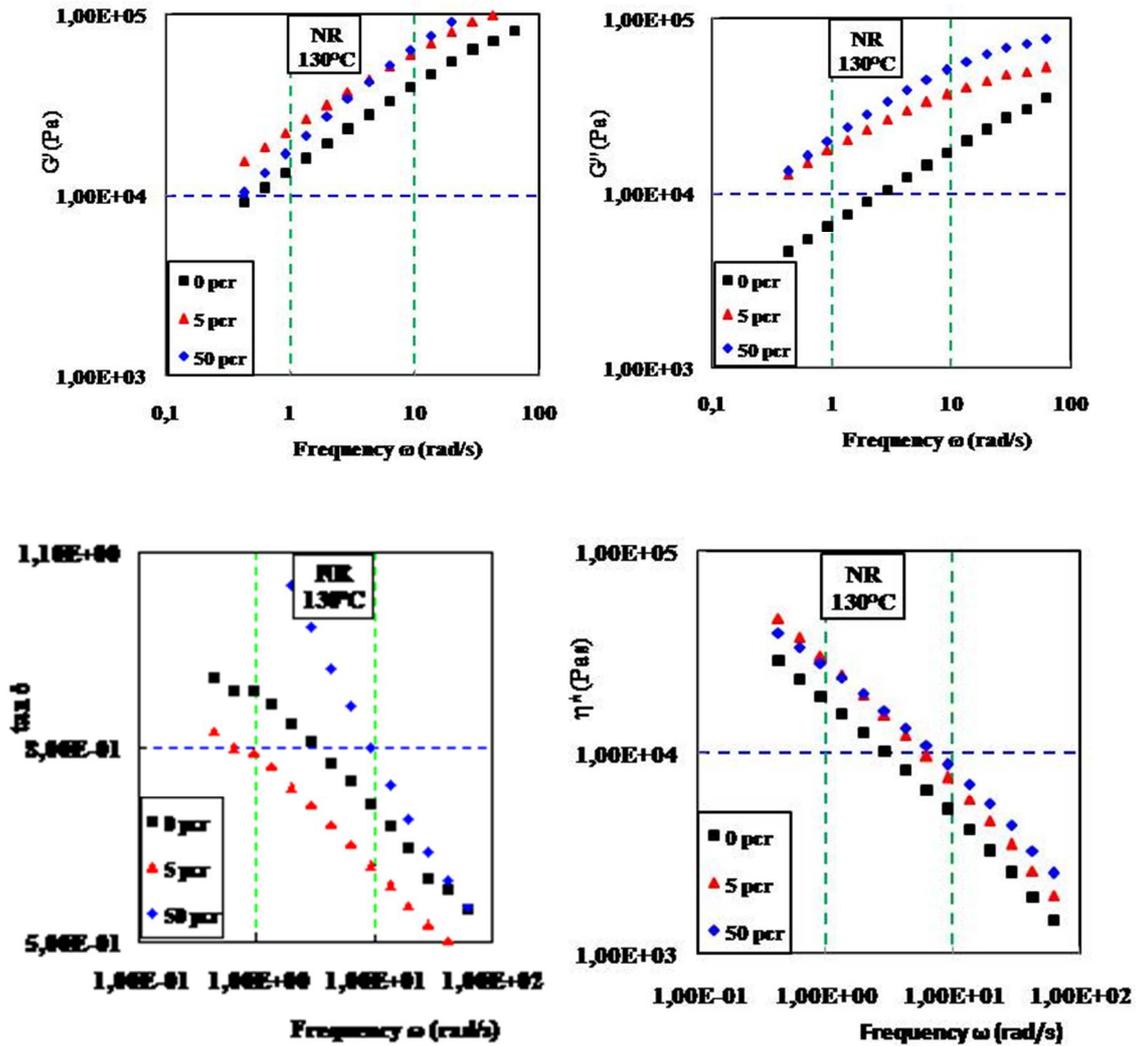
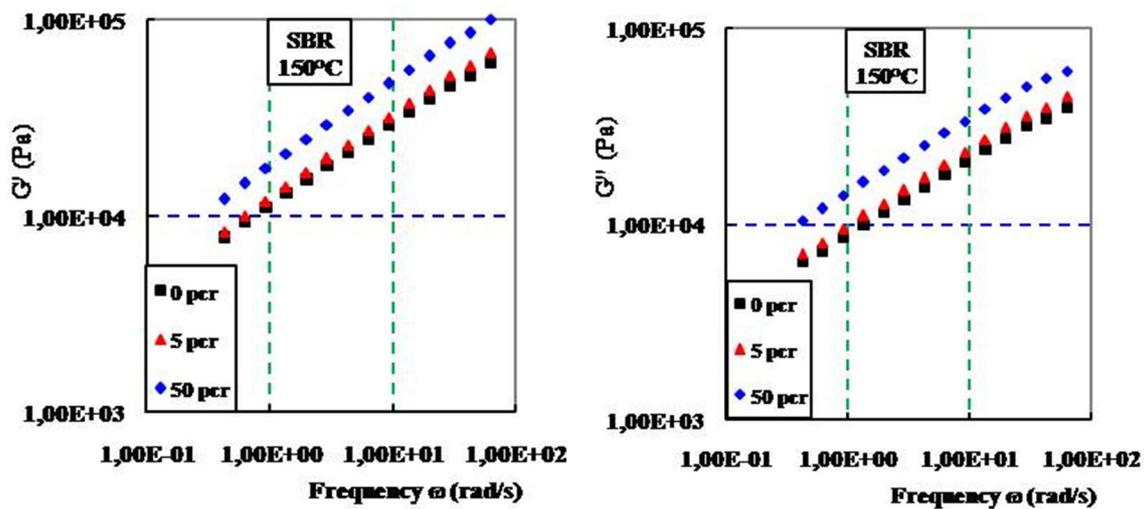
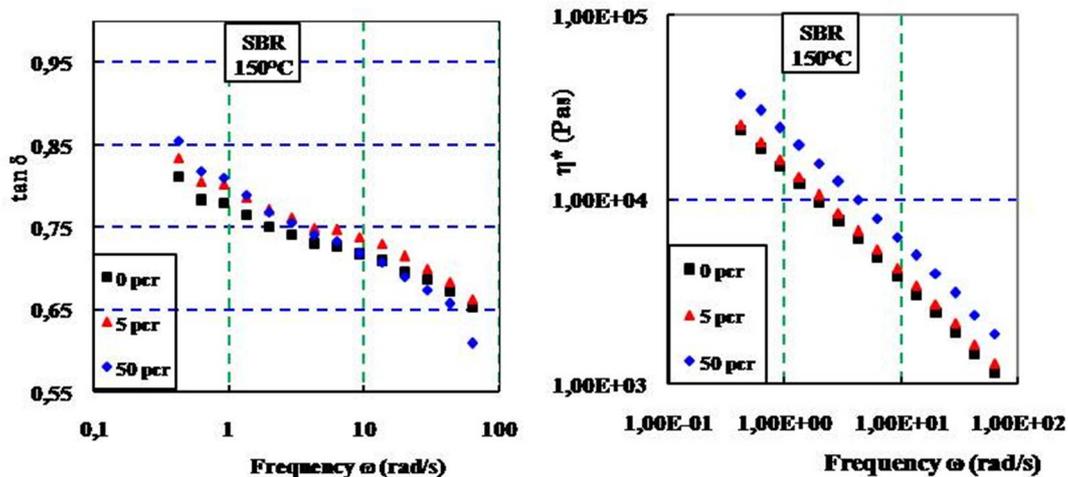


Figure III.28: Evolution des modules ( $G'$  et  $G''$ ), du facteur de perte ( $\tan \delta$ ) et de la viscosité dynamique complexe en fonction de la fréquence ( $\omega$ ) à 130 °C des formulations en NR chargées de: 0, 5 et 50 per d'amidon.





**Figure III.29:** Evolution des modules ( $G'$  et  $G''$ ), du facteur de perte ( $\tan \delta$ ) et de la viscosité dynamique complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence ( $\omega$ ) à 130 °C des formulations en SBR chargées de: 0, 5 et 50 per d'amidon.

L'évolution des viscosités dynamiques complexes en fonction de la fréquence  $\omega$  variant de 0,1 à 100 rad/s pour les deux élastomères montre un écoulement rhéofluidifiant pour toutes les formulations étudiées similaires à ceux des élastomères chargés de noir de carbone [127,204] et de silice [205,206]. Les différentes formulations d'élastomère non chargées et chargées font apparaître une chute dans la viscosité dynamique complexe dans la gamme de pulsation étudiée. Les formulations en NR montrent des valeurs de la viscosité complexe supérieures à celles en SBR, le SBR est donc plus visqueux. Pour l'effet de la teneur en amidon, on constate que les formulations chargées présentent des viscosités plus élevées que celles des deux élastomères purs. Ces mesures confirment que  $G' > G''$  sur toute la gamme de fréquence testée pour les deux types d'élastomères étudiés ce qui montre leur comportement fortement visco-élastique.

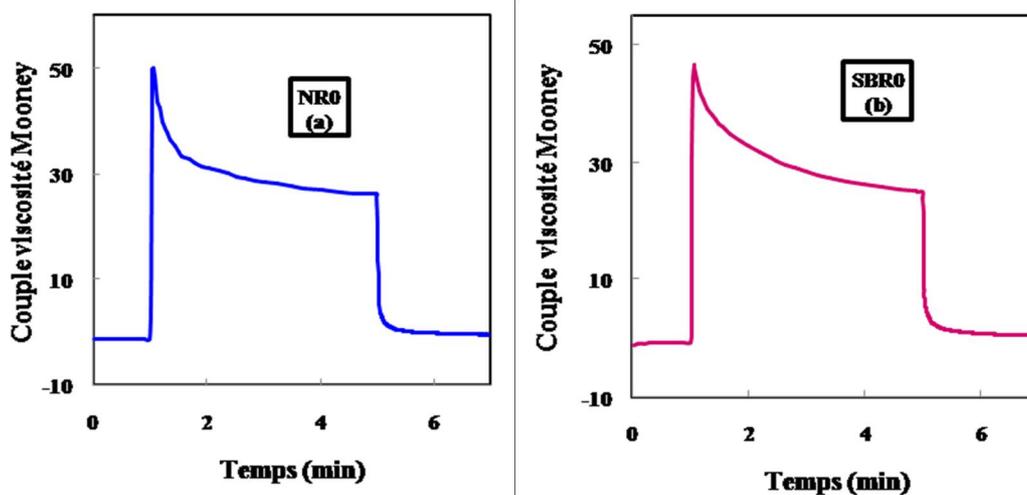
## 3.2. Comportement rhéologique des mélanges contenant les agents de vulcanisation

### 3.2.1. Viscosité Mooney

La viscosité Mooney (ML1+4) des différentes formulations d'élastomères soumis à un cisaillement permanent à un taux de cisaillement d'environ  $1 \text{ s}^{-1}$  a été déterminée après quatre minutes de cisaillement à 100°C avec une minute de préchauffage. Lors de l'application d'un cisaillement fixe par rotation du rotor dans la chambre du viscosimètre Mooney, il est possible d'enregistrer l'allure du couple développé en fonction du temps. Les formes typiques des deux courbes montrant les variations des viscosités Mooney en fonction du temps des deux vulcanisats: NR0 et SBR0 sont indiquées dans les figures III.30 (a et b). Le comportement rhéologique de toutes les formulations étudiées montre qu'au début le torque augmente

rapidement pour atteindre un maximum durant quelques secondes puis il diminue jusqu'à ce qu'il atteigne un minimum après 4 min de cisaillement. Le couple mesuré lors des deux minutes suivantes permet de suivre la relaxation de l'élastomère lorsque la rotation du rotor est arrêtée.

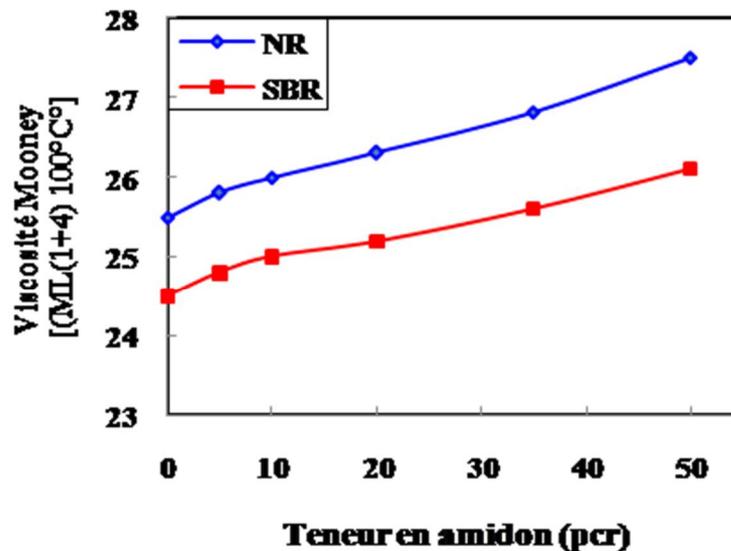
Les mesures réalisées sur les deux séries d'élastomères étudiées montrent que la viscosité Mooney des formulations préparées à base du NR est supérieure par rapport à celles du SBR et qu'elle varie de la même manière qu'en rhéométrie capillaire. L'allure de la variation du couple lors de la mesure de la viscosité Mooney est presque identique pour les deux formulations, avec une légère supériorité dans la valeur de NR par rapport au SBR.



**Figure III.30:** Courbes typiques montrant les variations des couples de viscosité Mooney en fonction du temps à la température de 100°C des deux formulations non chargés: (a) NR0 et (b) SBR0.

D'après Wang et al. [207], la viscosité Mooney correspond à la viscosité de cisaillement aux basses vitesses de cisaillement qui varie dans la gamme de 1 à 2 s<sup>-1</sup>. La figure III.31, représentant la variation de la viscosité Mooney en fonction de la teneur en amidon, montre que la viscosité Mooney des formulations préparées à base du NR et en SBR augmente légèrement avec l'augmentation de la teneur en amidon ajoutée et que les valeurs obtenues dans le cas des formulations en NR sont supérieures à celles en SBR. On observe que les valeurs obtenues pour les deux formulations en NR et en SBR non chargées sont égales respectivement à 25,5 et à 24,5 Unités Mooney et elles augmentent pour atteindre respectivement des valeurs de 27,5 et 26,1 Unités Mooney pour les formulations chargées de 50 per d'amidon. Aussi, d'après les résultats obtenus il est clairement évident que

l'incorporation des différentes quantités d'amidon ne fait pas monter considérablement la viscosité Mooney de ces deux élastomères.

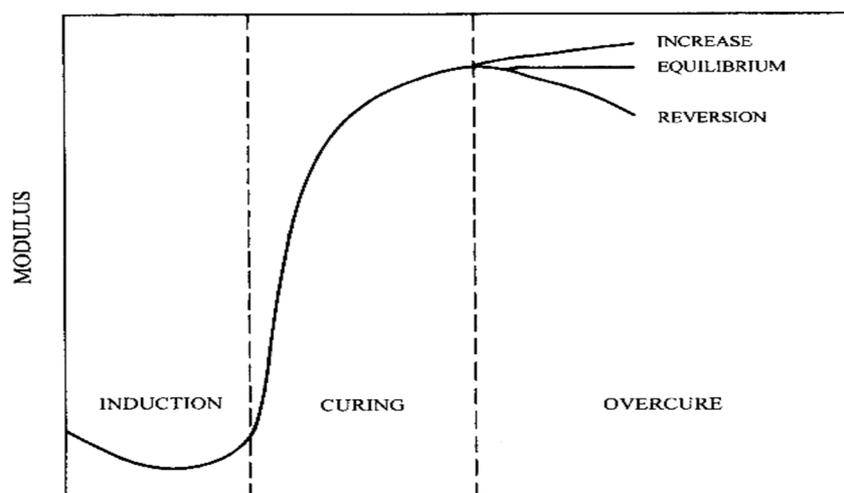


**Figure III.31:** Courbes montrant les variations des viscosités Mooney en fonction des différents teneurs en amidon.

### 3.2.2. Cinétique de vulcanisation sur rhéomètre Monsanto

La cinétique de vulcanisation des formulations préparées est analysée par des mesures rhéométriques. Le suivi de la cinétique de vulcanisation permet la détermination de plusieurs paramètres qui seront très utiles lors de l'injection du matériau tels que les valeurs du temps d'induction (ou de grillage)  $t_{S1}$ , du temps optimal de réticulation  $t_{S90}$ , du couple minimal  $C_{min}$  et maximal  $C_{max}$  et la différence  $\Delta C$  entre le couple maximal et le couple minimal. La valeur de  $C_{min}$  traduit la viscosité initiale à faible vitesse de cisaillement des formulations non vulcanisées. Ensuite, l'augmentation du couple jusqu'à une valeur maximale  $C_{max}$  correspond à la formation des ponts soufrés de réticulation. L'étude cinétique des formulations préparées à base du NR a été réalisée à 130 et 150 °C et celles du SBR à 150 °C. La figure **III.32** représente l'allure d'une courbe rhéométrique typique d'un élastomère [208]. On observe que trois phases composent la vulcanisation [209]: l'induction pendant laquelle se déroule la chimie du système activant, la réticulation, durant cette deuxième étape, le taux d'avancement augmente rapidement pour atteindre un maximum et les pontages formés peuvent être monosulfures, disulfures ou polysulfures [210] et la maturation durant laquelle on assiste dans notre cas à l'établissement d'un état d'équilibre indiquant une stabilité des propriétés finales. Les conditions de mise en œuvre jouent un rôle important sur les propriétés. Durant la 3<sup>ème</sup> région, le nombre de ponts mono et disulfures croît et si les pontages formés ne sont pas

stables, on assiste à une évolution continue de la vulcanisation qui peut se manifester soit par une augmentation ou une diminution du couple ce qui mène à une dégradation des propriétés [197].



**Figure III.32:** Courbes de rhéométrie typique d'un élastomère [207].

Les différents paramètres issus des courbes de l'étude de la cinétique de vulcanisation des mélanges en NR (vulcanisés à 130 et 150°C) et en SBR vulcanisés à 150 °C sont illustrés dans les tableaux III.5-7.

**Tableau III.5:** Résultats issus des courbes de rhéométrie pour l'ensemble des formulations élaborées en NR vulcanisées à 130°C.

Vulcanisat	$t_{s1}$ (min)	$t_{s90}$ (min)	$C_{min}$ (dN m)	$C_{max}$ (dN m)	$\Delta C$ (dN m)
NR0	9,85	18,04	0,61	3,63	3,02
NR5	9,3	17,15	0,68	3,90	3,22
NR10	8,8	16,58	0,74	4,19	3,45
NR20	8,1	16,16	0,86	4,70	3,84
NR35	7,4	16,02	1,00	5,58	4,58
NR50	7,00	15,8	1,01	6,19	5,18

**Tableau III.6:** Résultats issus des courbes de rhéométrie pour l'ensemble des formulations élaborées en NR vulcanisées à 150°C.

Vulcanisat	$t_{S1}$ (min)	$t_{S90}$ (min)	$C_{min}$ (dN m)	$C_{max}$ (dN m)	$\Delta C$ (dN m)
NR0	2,6	4,62	0,41	2,94	2,53
NR5	2,33	3,39	0,49	3,05	2,56
NR10	2,07	2,57	0,56	3,47	2,91
NR20	1,89	2,05	0,67	3,86	3,19
NR35	1,52	1,85	0,68	4,3	3,62
NR50	1,4	1,47	0,66	4,61	3,95

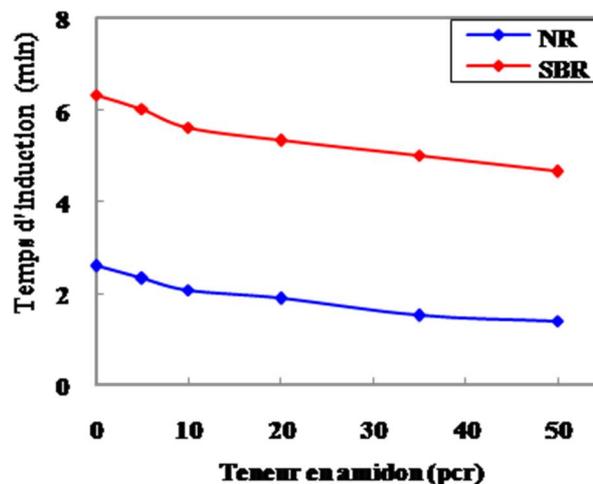
**Tableau III.7:** Résultats issus des courbes de rhéométrie pour l'ensemble des formulations élaborées en SBR vulcanisées à 150°C.

Vulcanisat	$t_{S1}$ (min)	$t_{S90}$ (min)	$C_{min}$ (dN m)	$C_{max}$ (dN m)	$\Delta S$ (dN m)
SBR0	6,33	29,44	0,51	4,8	4,29
SBR5	6,03	28,02	0,58	5,33	4,65
SBR10	5,62	26,8	0,64	5,5	4,8
SBR20	5,33	26,35	0,69	5,86	5,22
SBR35	5,01	25,32	0,72	6,7	6,11
SBR50	4,66	25,28	0,723	7,43	6,69

D'après les résultats obtenus dans les deux tableaux III.5 et III.6, on observe que les valeurs des différents paramètres cinétiques de cuisson diminuent d'une façon significative, pour les formulations en NR, lorsqu'on augmente la température de cuisson de 130 à 150 °C. Par exemple, il a été trouvé, pour les vulcanisats NR0 que les valeurs du temps d'induction à 130 °C et 150°C sont égales respectivement à 9,85 et 2,6 min et celles du temps optimal de réticulation sont égales respectivement à 18,04 et 4,62 min. Pour voir l'effet de l'amidon sur

la variation des paramètres cinétiques et en comparant les résultats obtenus dans les deux cas, on constate que les valeurs de  $t_{S1}$  et de  $t_{S90}$  diminuent avec l'augmentation de la teneur de la charge. Pour les variations des deux couples: minimal  $C_{min}$  et maximal  $C_{max}$  en fonction de la teneur en amidon, on assiste à une augmentation de ces deux paramètres ce qui correspond respectivement à l'augmentation de la viscosité et de densité de réticulation avec l'augmentation de la teneur en amidon ajoutée.

Pour voir mieux l'effet de l'utilisation des différents teneurs d'amidon comme charge sur la cinétique de vulcanisation des vulcanisats préparées en NR et en SBR, une étude comparative entre les paramètres cinétiques de ces deux mélanges, vulcanisés à la même température de 150 °C, a été menée et les résultats obtenus sont présentés dans les figures III.33-38. D'après les figures III.33 et III.34, on observe que les valeurs de temps d'induction,  $t_{S1}$ , et de temps optimal de cuisson,  $t_{S90}$ , diminuent avec l'augmentation de la quantité d'amidon ajoutée. Aussi, il apparait que les valeurs de ces deux paramètres de cuisson,  $t_{S1}$  et  $t_{S90}$ , des formulations en NR non chargés et chargés de différents teneurs en amidon sont supérieures à celles en SBR. Ces améliorations dans le temps d'induction et le temps optimal de cuisson peuvent être attribués à la présence de groupes hydroxyles qui contribuent à l'accélération de la réaction de vulcanisation. Ces résultats obtenus sont consistants avec ceux obtenues dans le cas de l'étude de la cinétiques de cuisson des composites à base du caoutchouc naturel greffé du poly (méthacrylate de méthyle) par l'addition de différents teneurs d'amidon de cassave [211] et des mélanges de caoutchouc naturel et de styrène-butadiène rubber chargés de chitosane [212].



**Figure III.33:** Graphes montrant la variation du temps d'induction,  $t_{S1}$ , en fonction des différentes teneurs en amidon.

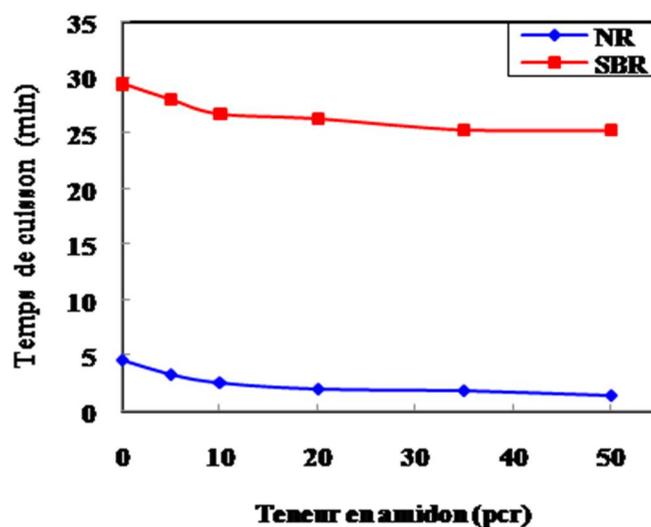


Figure III.34: Graphes montrant la variation du temps de cuisson,  $t_{90}$ , en fonction des différentes teneurs en amidon.

La figure III.35 représente la variation de l'indice de la vitesse de cuisson (curing rate index), CRI, en fonction de la teneur en amidon. On observe que les valeurs du CRI des composite en NR augmentent d'une façon plus significative par rapport à ceux en SBR en augmentant la quantité d'amidon ajoutée. Donc, il apparait que l'introduction de l'amidon de blé affecte plus le processus de vulcanisation des mélanges en NR par rapport à celui en SBR. Les mêmes résultats ont été observés dans le cas d'addition de charges organiques telles que le chitosane [212], les écales de riz [213], la farine de bois [214] et la cellulose [215] à un élastomère.

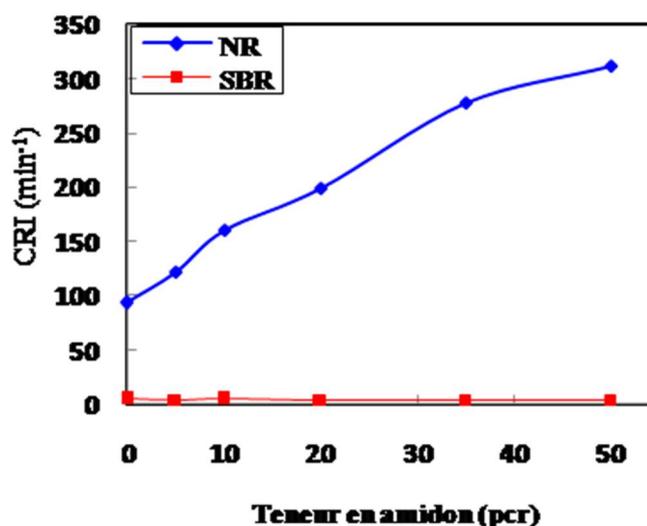
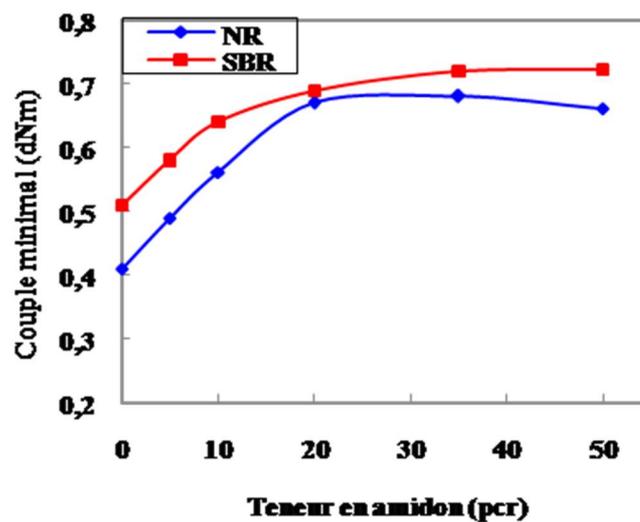


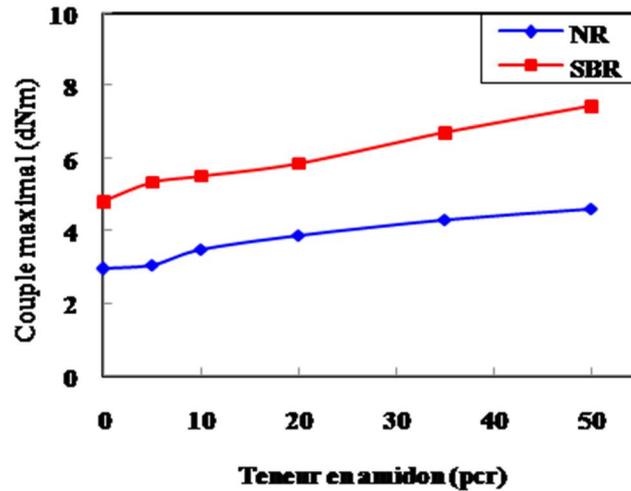
Figure III.35: Graphes montrant la variation du CRI en fonction des différentes teneurs en amidon.

D'après la figure III.36 représentant la variation du couple minimal  $C_{\min}$  en fonction de la teneur en amidon, on peut constater l'apparition d'un comportement qui est presque identique à celui de la variation de la viscosité Mooney à différentes quantités d'amidon, cité précédemment. On observe que les valeurs de  $C_{\min}$  augmentent avec l'addition de faibles teneurs d'amidon et elles se stabilisent pour des quantités en charge égales ou supérieures à 20 pcr. On observe que les valeurs de  $C_{\min}$  pour les deux composites en NR et en SBR non chargés varient respectivement de 0,41 et 0,51 dN.m et elles augmentent pour atteindre respectivement 0,66 et 0,74 dN.m pour les composites chargés de 50 pcr de charge. Ces résultats montrant une augmentation du couple minimal avec l'augmentation de la teneur de la charge sont consistants avec ceux obtenus par Nakason [211] et Li [216]. Aussi, on note que l'addition de grande teneur d'amidon cause de grande interaction entre les groupes hydroxyles de la molécule d'amidon.



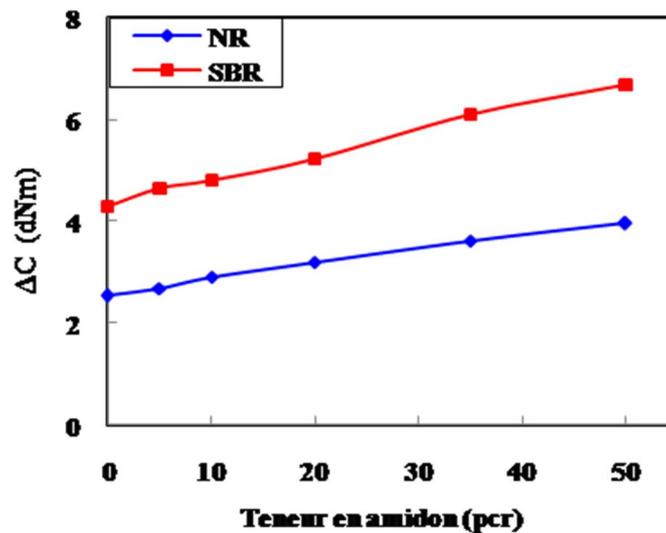
**Figure III.36:** Graphes montrant la variation du couple minimal,  $C_{\min}$ , en fonction des différentes teneurs en amidon.

La figure III.37 représente la variation du couple maximal  $C_{\max}$  en fonction de la teneur en amidon. Les résultats obtenus montrent que les valeurs de  $C_{\max}$  des vulcanisats en NR et SBR augmentent avec l'augmentation de la teneur en amidon ajoutée et les valeurs des vulcanisats en SBR sont supérieures à ceux en NR. L'augmentation du couple maximal par l'incorporation de la charge dans le mélange peut être liée à la réduction de la mobilité et la flexibilité des chaînes macromoléculaire de l'élastomère [217,218].



**Figure III.37:** Graphes montrant la variation du couple maximal,  $C_{max}$ , en fonction des différentes teneurs en amidon.

La figure III.38 représente la variation de la différence de couple  $\Delta C$  en fonction de la teneur en amidon. On observe que les valeurs de  $\Delta C$  des vulcanisats en SBR sont supérieures à celles des vulcanisats en NR et qu'elles sont moins importantes pour les deux vulcanisats purs par rapport à celles des vulcanisats chargées de différentes teneurs d'amidon. Aussi, on constate que ces valeurs permettent d'apprécier le degré de vulcanisation atteint enfin de réaction qui est lié à la formation de liaisons pontales au sein du caoutchouc et à l'établissement d'interactions entre la charge et la matrice. Donc les groupes hydroxyles d'amidon agissent sur la densité de réticulation et également accélèrent le processus de vulcanisation [211].



**Figure III.38:** Graphes montrant la variation de la différence de couple,  $\Delta C$ , en fonction des différentes teneurs en amidon.

En comparant ces propriétés de vulcanisation obtenues dans cette étude adoptant l'amidon de blé comme charge, on constate une nette réduction du temps de vulcanisation ainsi qu'une augmentation remarquable de la vitesse de vulcanisation des différents systèmes étudiés. Pour l'addition des nanotubes de noir de carbone comme charge renforçante à un élastomère, il a été trouvé que ce dernier conduit à l'augmentation du temps d'induction et de la différence de couple (établissement d'interactions) des vulcanisats préparés à base du NR [219]. Dans le cas de l'incorporation de la silice dans le mélange en caoutchouc naturel, Bennani [83] a montré que la silice joue un rôle néfaste non seulement pour la vitesse de réticulation mais également pour l'état de réticulation dû à la grande affinité entre le CBS, utilisé comme accélérateur contenant des groupements (=NH) basiques, et les groupements OH libres à la surface de la silice.

### **III.4. Analyse du comportement mécanique**

#### **4.1. Comportement mécanique en traction**

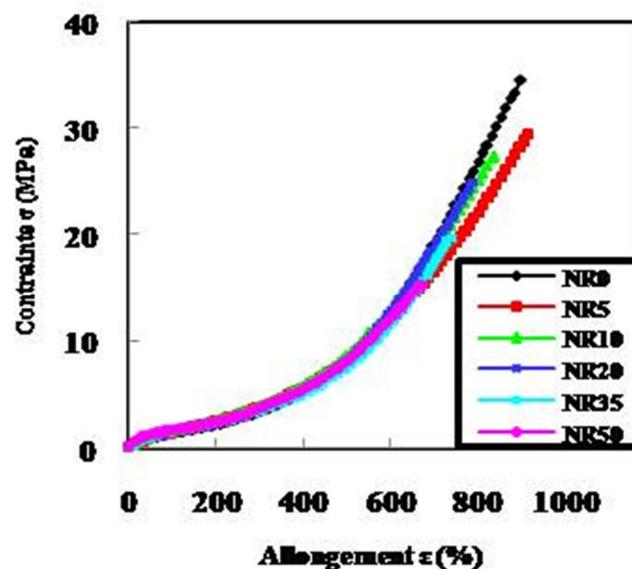
La figure III.39 représente les variations de la contrainte en fonction de la déformation pour l'ensemble des vulcanisats élaborées en NR à la température de vulcanisation de 130 °C. On note que toutes les formulations présentent un comportement élastique non linéaire caractéristique des polymères amorphes à  $T > T_g$ : la réponse mécanique en traction monotone de toutes ces compositions suit trois parties distinctes qui peuvent être associées à des comportements différents:

- La première partie, associée à de faible taux d'allongement, correspond à une réponse quasi-linéaire de faible module. Au niveau microstructural, ce sont les liaisons intermoléculaires qui sont principalement sollicitées, s'accompagnant d'un début d'orientation des macromolécules,
- Dans une deuxième partie, la courbe s'infléchit. Dans cette zone, la contrainte évolue peu tant que les chaînes macromoléculaires peuvent s'orienter facilement dans le sens de la sollicitation,
- Enfin dans une troisième partie, un durcissement apparaît dû à une forte orientation de la matière aux très grandes déformations. La réponse mécanique correspond alors à la réponse des chaînes macromoléculaires tendues et ce sont alors les liaisons intramoléculaires qui entrent en jeu [220].

L'observation de la figure III.39 montre que les courbes sont quasiment superposées pour les différentes teneurs d'amidon et que tous les échantillons chargés présentent à grande déformation, une diminution graduelle de la contrainte et de l'allongement.

Les meilleures valeurs sont celles observées avec le vulcanisat NR0 qui présente des valeurs considérables de la contrainte égales à 34,5 MPa et de la déformation à la rupture de l'ordre

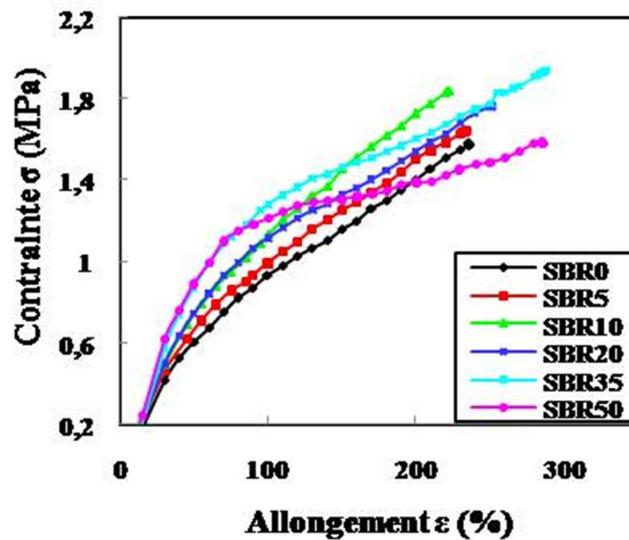
de 900 %. Ceci peut être attribué aux meilleures propriétés en traction du NR dû d'une part aux conditions optimum de température et de temps dans la préparation des vulcanisats et d'autre part à la cristallisation sous contrainte des chaînes de caoutchouc naturel dont la stéréorégularité est particulièrement élevée (> 99% de motif cis-1,4). On observe que sous l'effet de l'étirement, ces chaînes s'orientent et se réorganisent sous forme de cristallites, conférant au matériau une meilleure résistance à la traction [221]. D'après les résultats obtenus, on peut conclure que la réduction de la déformation à rupture avec le taux de la charge peut être la conséquence d'une diminution de la longueur moyenne des chaînes entre nœud de réticulation avec l'augmentation de la concentration de ces nœuds. De même une augmentation de la longueur de ces ponts, conduit à des propriétés en rupture plus faibles du fait d'une énergie de rupture des chaînes polysulfure d'autant plus faible que leur longueur est importante.



**Figure III.39:** Variation de la contrainte en fonction de l'allongement pour les vulcanisats élaborés en NR vulcanisés à 130°C chargés avec différentes teneurs en amidon.

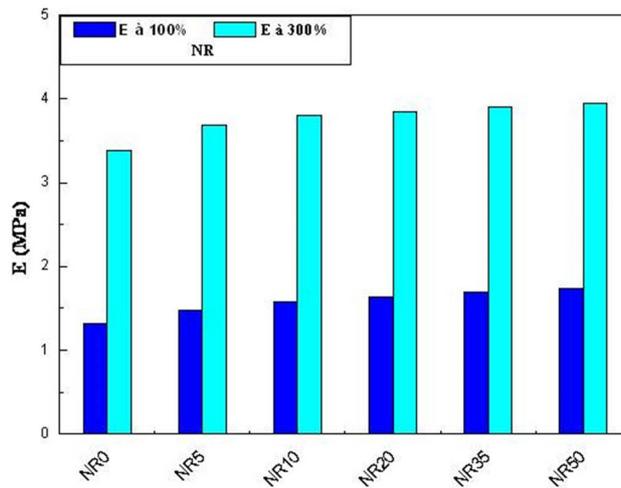
De même, la figure III.40 représente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation des différents vulcanisats en SBR. L'observation des courbes montre un comportement qui ressemble à celui des thermoplastiques semi-cristallins et non plus à celui des élastomères amorphes. On constate que le SBR présente de mauvaises propriétés mécaniques et que les contraintes à la rupture se confinent dans une gamme de valeurs relativement proches, elles sont comprises entre 1,57 et 1,94 MPa. Les valeurs de

l'allongement à la rupture sont légèrement améliorées en présence d'amidon et elles ne dépassent pas 300% pour tous les vulcanisats chargés.

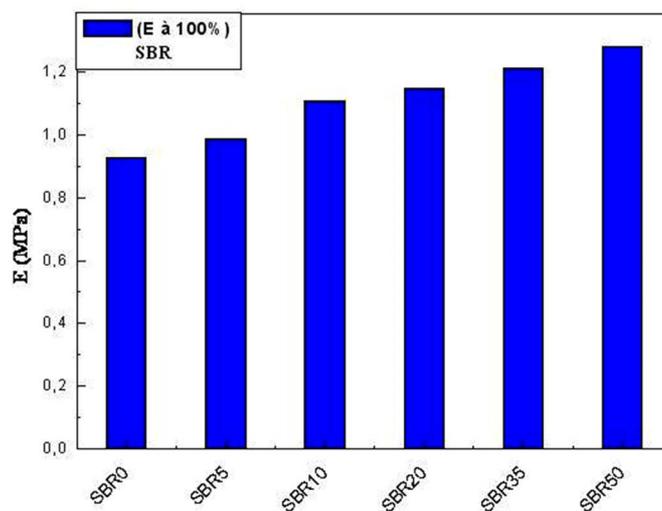


**Figure III.40:** Variations de la contrainte en fonction de l'allongement pour les vulcanisats élaborés en SBR vulcanisés à 150°C chargés avec différentes teneurs en amidon.

Les pentes des courbes contrainte-déformation nous donnent le module de Young pour les différents vulcanisats. Les figures III.41 et III.42 représentent les variations du module d'élasticité qui est une mesure de la rigidité du caoutchouc vulcanisé en fonction de la teneur en per de l'amidon. Pour les vulcanisats en NR qui montrent de grande déformation, on a pris les valeurs du module à 100 et à 300%, par contre pour ceux en SBR, qui montent de faibles déformations, on a pris seulement les valeurs du module à 100%. Dans tous les cas, on observe une croissance graduelle et faible du module en fonction de la teneur en amidon. Aussi, on remarque presque une superposition de toutes les courbes contrainte-déformation aux faibles déformations. Ceci laisse dire que l'élasticité à ce niveau des différents matériaux ne diffère pas considérablement et que l'amidon n'apporte pas une grande rigidité au matériau.



**Figure III.41:** Histogrammes montrant les variations de module d'élasticité E à 100 et à 300% des vulcanisats en NR en fonction de la teneur en amidon.



**Figure III.42:** Histogrammes montrant les variations du module d'élasticité E à 100% des vulcanisats en SBR en fonction de la teneur en amidon.

L'effet de l'utilisation de l'amidon comme charge a été comparé aux résultats publiés dans la littérature correspondant à d'autres charges telles que le noir de carbone et les argiles. La diminution de l'allongement à la rupture est en effet moins prononcée lors de l'ajout de d'amidon par rapport aux autres charges. Dans le cas du noir de carbone et les argiles, il a été trouvé que l'addition d'un faible pourcentage de l'une de ces deux charges induit une grande

fragilité au matériau. Ceci doit être dû aux fortes interactions entre la charge et la matrice [222,223].

Les figures III-43 (a et b) et III-44 (a et b) représentent les variations de la contrainte à la rupture  $\sigma_r$  et de l'allongement à la rupture  $\epsilon_r$  des vulcanisats en NR et en SBR préparés en fonction de la teneur en pcr de l'amidon. Pour les vulcanisats en NR on observe une diminution graduelle de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture avec l'augmentation de la quantité d'amidon ajouté et les deux valeurs obtenues pour le vulcanisat non chargé sont considérable, ce qui laisse de dire que le système vulcanisant ainsi que les conditions de cuisson sont à leur optimal pour les formulations réalisées. Pour les vulcanisats en SBR on observe une légère amélioration dans les valeurs obtenues mais on constate qu'ils Présentent de mauvaises propriétés mécaniques en les comparants à ceux en NR.

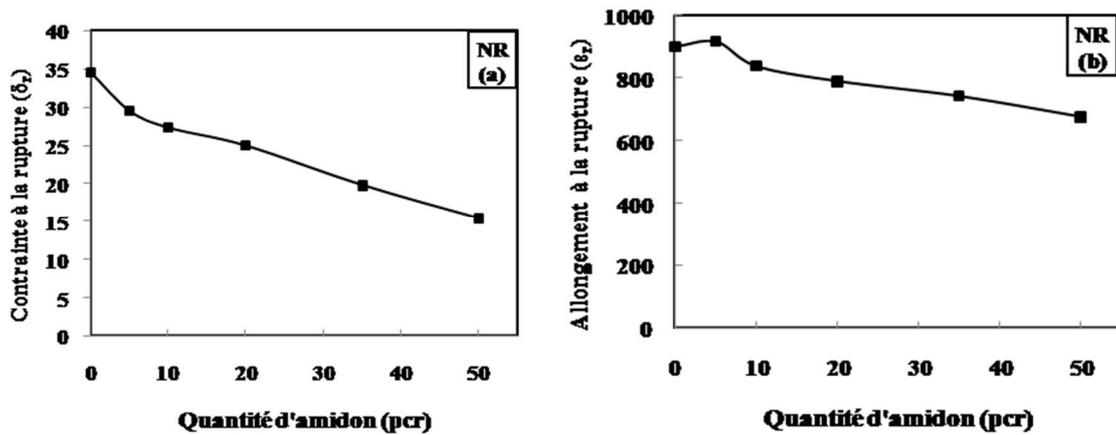


Figure III.43: Graphes montrant les variations de la contrainte et de l'allongement à la rupture relative en fonction de la teneur en amidon des vulcanisats en NR.

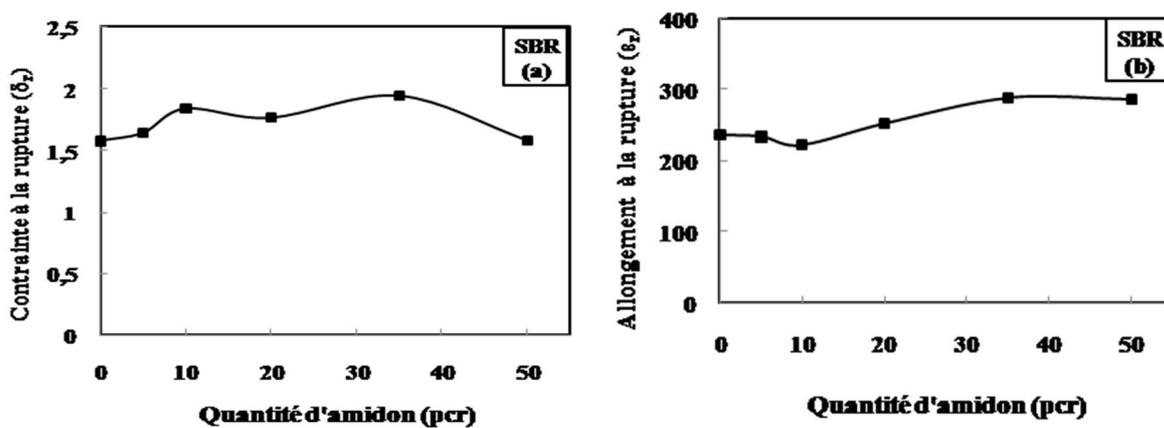
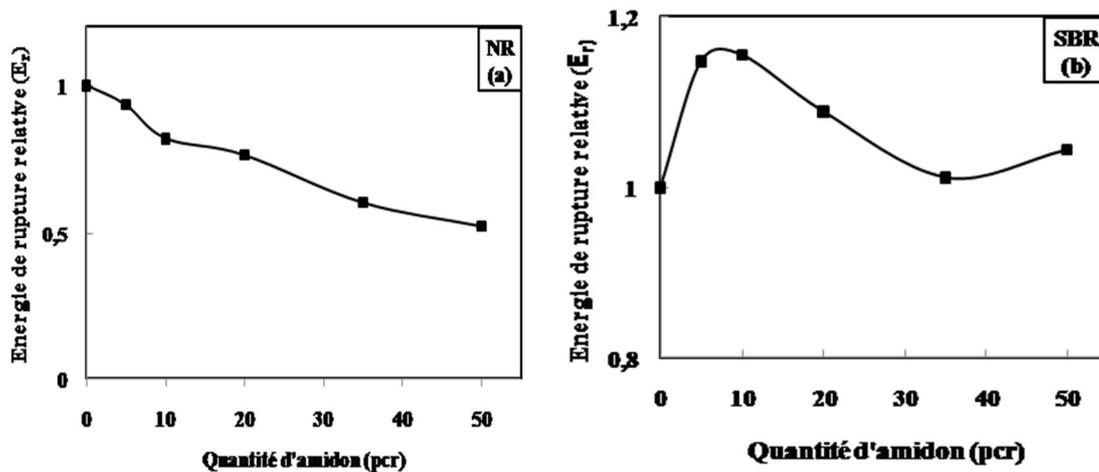


Figure III.44: Graphes montrant les variations de la contrainte et de l'allongement à la rupture relative en fonction de la teneur en amidon des vulcanisats en SBR.

L'énergie de rupture d'un échantillon correspond à l'intégrale sous la courbe (contrainte - déformation) mesure la résistance d'un matériau. Dans cette étude on prit les valeurs relative de l'énergie de rupture correspondant au rapport de l'énergie de rupture des échantillons contenant différentes teneur en amidon par rapport à l'énergie de rupture de l'échantillon non chargé. Les figures III-45 (a et b), illustrent l'évolution de l'énergie à la rupture relative  $E_r$  des différents vulcanisats en NR et en SBR en fonction de la teneur en amidon. On observe que l'introduction de l'amidon conduit à la réduction de  $E_r$  dans le cas des vulcanisats en NR. Cependant dans le cas des vulcanisats en SBR, on note que l'addition des teneurs en amidon conduit à une augmentation de  $E_r$  dû à une légère amélioration obtenue dans les propriétés mécaniques.

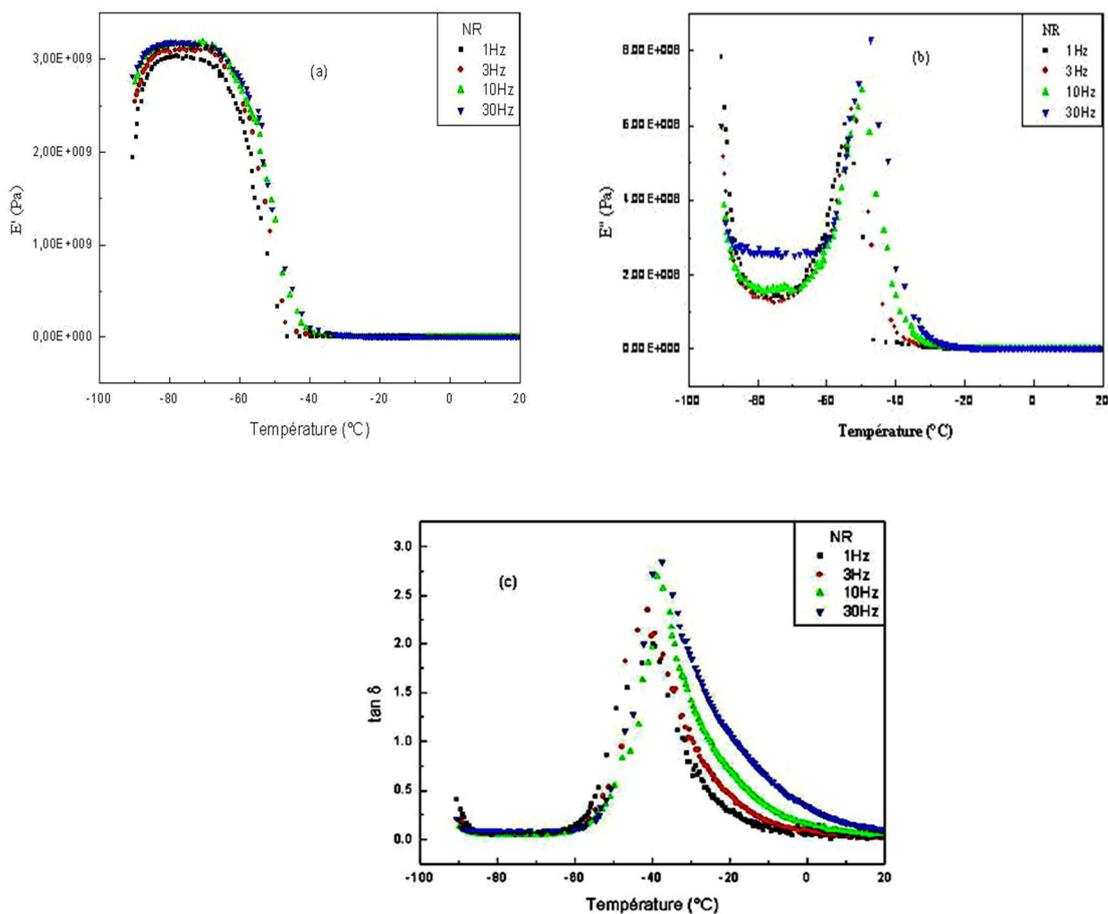


**Figure III.45:** Graphes montrant les variations de l'énergie à la rupture relative en fonction de la teneur en amidon des vulcanisats en: (a) NR et (b) SBR.

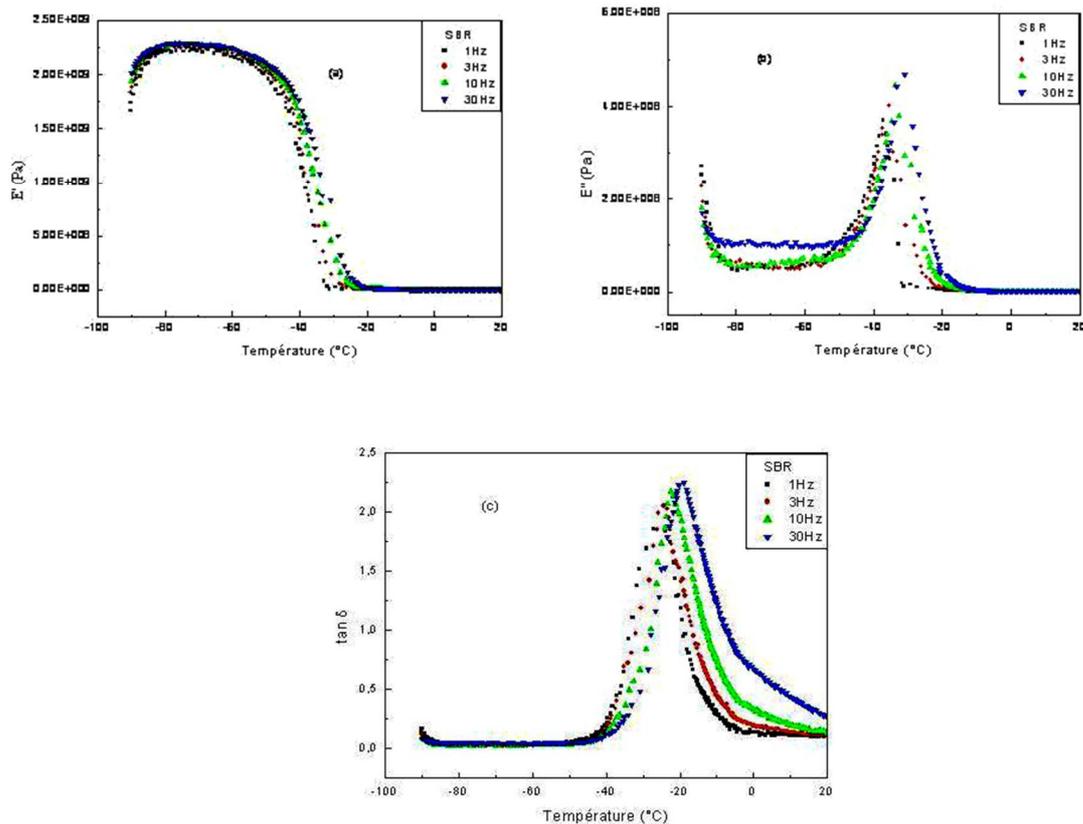
D'une manière générale, d'après les résultats obtenus on peut conclure qu'aucun effet de renforcement ne s'est manifesté dans le cas des vulcanisats en NR contenant différentes teneurs en amidon et au même temps la présence de l'amidon ne présente aucun destructif des propriétés mécaniques des vulcanisats étudiés. Ceci peut être justifié par l'aperçu des morphologies observées des particules de l'amidon utilisé de dimensions de 1  $\mu\text{m}$  à 30  $\mu\text{m}$  et de la taille de leurs inclusions dans la matrice en sont les principales causes. On peut ajouter aussi que ce manque de renforcement est une conséquence de la nature de l'interface (polymère-charge), qui suite à la différence dans leur structure chimique (absence d'interaction) va se traduire faible résistance mécanique.

## 4.2. Comportement mécanique dynamique (DMA)

Le comportement viscoélastique des élastomères peut être mis en évidence en petites déformations par des essais DMA (Dynamic Mechanical Analysis). L'analyse des propriétés de ces matériaux viscoélastiques lors des sollicitations dans le domaine linéaire permet d'évaluer le module élastique,  $E'$ , en lien avec l'énergie élastique emmagasinée de manière réversible dans le matériau, le module visqueux,  $E''$ , correspondant à l'énergie dissipée par frottements visqueux dans le matériau et le facteur de perte,  $\tan \delta$ , exprimant le déphasage entre la contrainte et la déformation et il est donné par le rapport entre  $E''$  et  $E'$  ( $= E''/E'$ ). Au début, pour voir l'effet de la fréquence sur les comportements viscoélastiques des vulcanisats préparés, des essais de DMA ont été réalisés sur les deux échantillons non chargés NR0 (vulcanisés à 130°C) et SBR0 à quatre valeurs de fréquence de 1, 3, 10 et 30 Hz et les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.46 et III.47. On constate que l'augmentation de la fréquence mène à une augmentation des valeurs de  $E'$ ,  $E''$  et  $\tan \delta$ .



**Figure III.46:** Evolution de  $E'$  (a),  $E''$ (b) et  $\tan \delta$  (c) en fonction de la température pour le vulcanisat NR0 à différentes fréquences.



**Figure III.47:** Evolution de  $E'$  (a),  $E''$  (b) et  $\tan\delta$  (c) en fonction de la température pour le vulcanisat SBR0 à différentes fréquences.

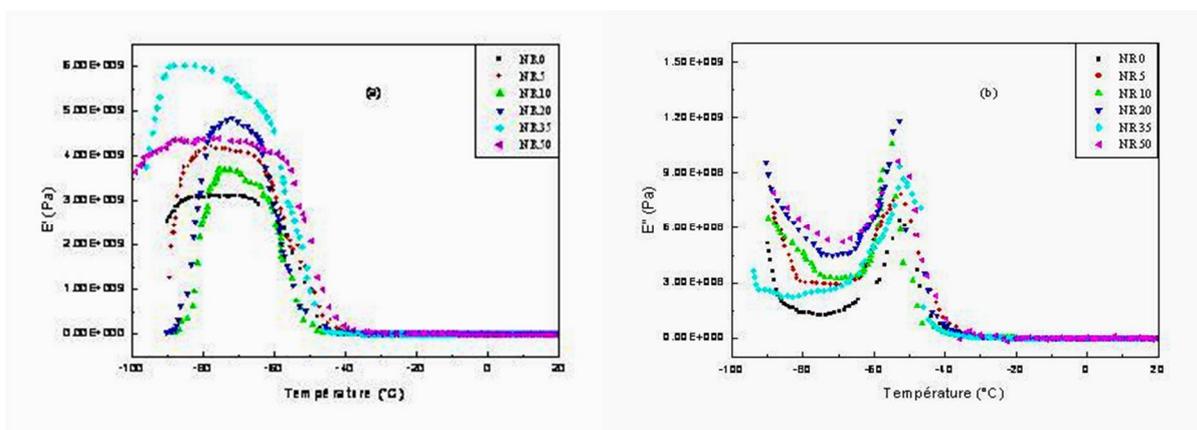
Les valeurs de la température de transition vitreuse  $T_g$  à différentes fréquences ont été déterminées en prenant le maximum des deux paramètres: du facteur de perte  $\tan\delta$  et du module de perte  $E''$  des deux vulcanisats NR0 et SBR0 et les valeurs de  $T_g$  obtenues à différentes fréquences sont récapitulées dans le tableau III.8.

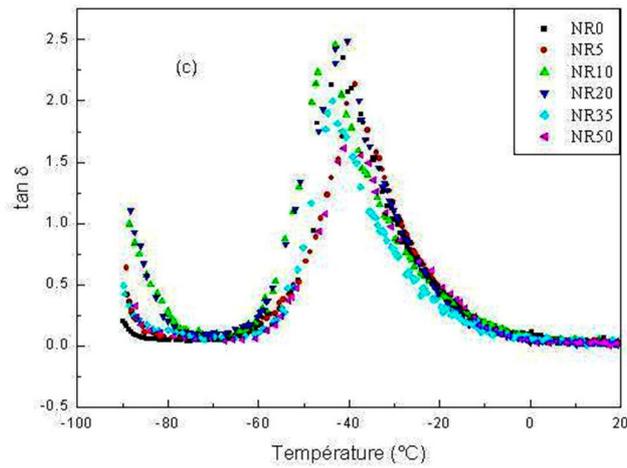
**Tableau III.8:** Valeurs de  $T_g$  des deux vulcanisats non chargé par DMA.

Vulcanisat		$T_g (f_1)$ °C	$T_g (f_3)$ °C	$T_g (f_{10})$ °C	$T_g (f_{30})$ °C
NR0	$E''$	-54,5	-53,1	-49,7	-47,8
	$\tan\delta$	-40,1	-40,6	-38,4	-37,7
SBR0	$E''$	-36,9	-35,8	-34,1	-30,9
	$\tan\delta$	-25,5	-24,7	-22,3	-19,5

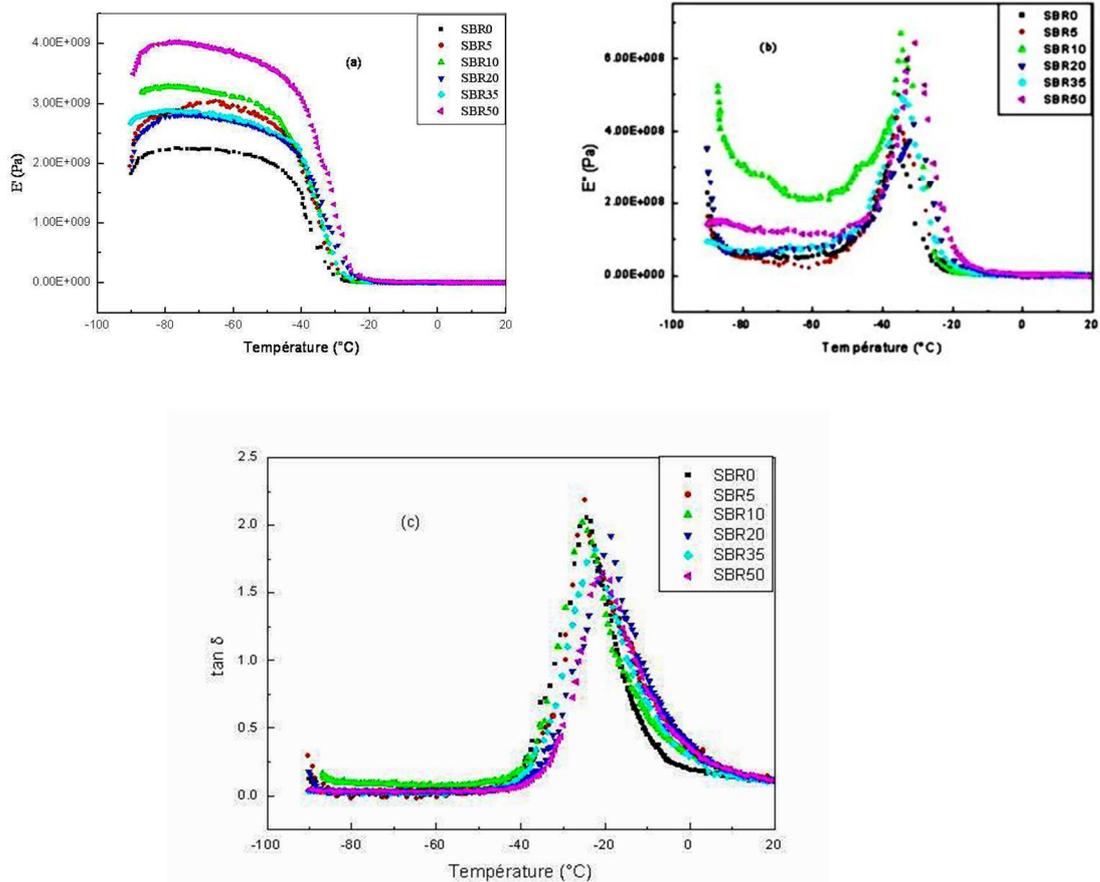
On observe que les valeurs de  $T_g$  obtenues en prenant le maximum du module de perte  $E''$ , sont supérieures par rapport à celles obtenues en prenant le maximum du facteur de perte  $\tan \delta$ . Aussi on peut clairement constater que les valeurs de  $T_g$  augmentent au fur et au mesure que la fréquence augmente et que les valeurs de  $T_g$  des vulcanisats à base du NR sont plus basses par rapport à celles obtenues à partir du SBR.

Le tracé des deux modules:  $E'$ ,  $E''$  et de  $\tan \delta$  en fonction de la température à une fréquence de 3 Hz est présenté respectivement sur les figures III.48 et III.49 pour des vulcanisats en NR et en SBR qui contiennent différentes teneurs en amidon. On note que l'évolution du module de conservation  $E'$  en fonction de la température est typique de celle des élastomères seuls vulcanisés: elle se caractérise principalement par trois étapes. Pour des températures inférieures à celle de la transition vitreuse, le matériau est dans l'état vitreux: le module  $E'$  diminue très légèrement avec la température mais reste de l'ordre du GPa. On observe ensuite une chute de  $E'$  de plusieurs décades vers -55 et -35 °C respectivement pour les différents vulcanisats en NR et en SBR. Cette chute est due à un phénomène de dissipation d'énergie qui se traduit par un pic de  $\tan \delta$ . Il s'agit de la relaxation principale  $\alpha$  du NR et du SBR, associée à la transition vitreuse  $T_g$ . Ensuite, il apparait que  $E'$  diminue régulièrement jusqu'à atteindre un plateau de l'ordre du MPa, appelé plateau caoutchoutique.





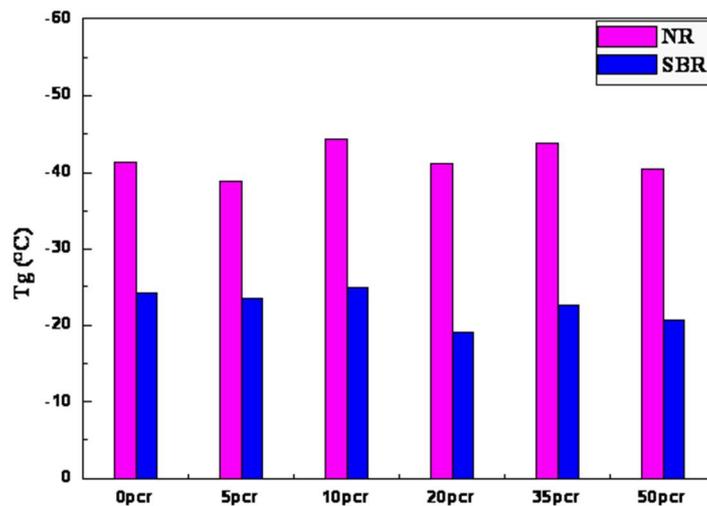
**Figure III.48:** Evolution de  $E'$  (a),  $E''$ (b) et  $\tan\delta$  (c) en fonction de la température pour les vulcanisats préparés à base de NR avec différentes teneurs en amidon.



**Figure III.49:** Evolution de  $E'$  (a),  $E''$ (b) et  $\tan\delta$ (c) en fonction de la température pour les vulcanisats préparés à base de SBR avec différentes teneurs en amidon.

De même pour la variation du module de conservation  $E''$  en fonction de la température, il apparaît que la dissipation de l'énergie par la matrice augmente avec le taux de charge et que les pics du module visqueux  $E''_{max}$  se décalent vers les hautes valeurs lorsque la densité de réticulation augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Ramier [97] et Grau [206] dans le cas du SBR chargé de la silice.

Les résultats obtenus montrent que l'ajout de l'amidon ne montre aucun effet de renfort apporté aux vulcanisats et les deux modules de conservation et de perte à des températures supérieures à  $T_g$  dans la partie caoutchoutique reste les mêmes. On constate aussi que les mélanges se comportent tous de façon similaire. Quelle que soit la quantité d'amidon ajoutée aucune transition clairement relative à l'amidon n'est visible. L'évolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  associée à l'élastomère en fonction des différents teneurs en amidon des deux élastomères étudiés sont représentés dans la figure III.50. On observe que l'addition de 5 pcr d'amidon conduit à une augmentation des valeurs de  $T_g$  soit pour les échantillons à base du NR ou ceux à base du SBR respectivement de -41.4 à -38,9 °C et de -24.1 à -23.4. Par contre on assiste à une légère diminution de  $T_g$  pour l'addition des teneurs en amidon de 10 pcr par rapport aux vulcanisats non chargés pour les deux types de mélanges vulcanisés puis de nouveaux il apparaît une augmentation des valeurs de  $T_g$  avec l'augmentation de la teneur en amidon ajoutée. On constate que les deux valeurs de  $T_g$  les plus élevées correspondent aux formulations chargées de 5 et 20 pcr d'amidon dans les cas respectivement du NR et du SBR. L'augmentation des valeurs de  $T_g$  est liée essentiellement à la diminution du nombre de chaînes mobiles pouvant participer à la relaxation et au freinage du mouvement des chaînes dans le composite. Donc, dans le cas de cette étude menée sur ces deux élastomères on peut conclure que l'effet de l'amidon n'est pas bien clair sur la variation de  $T_g$ .



**Figure III.50:** Evolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  (par DMA) en fonction des différentes teneurs en amidon.

#### 4.3. Mesure de la dureté (SHORE A)

La dureté d'un matériau correspond à la mesure de la déformation élastique réversible sous une charge précise et elle est reliée au module de Young. Dans le tableau III.9 ci-dessous sont rassemblés les résultats indiquant la variation de la dureté des différents vulcanisats élaborés en NR et en SBR chargés de différentes teneurs en amidon.

**Tableau III.9:** Valeurs de la dureté (SHORE A) des vulcanisats en NR et en SBR.

Formulations	Dureté	Formulations	Dureté
NR0	41	SBR0	35,57
NR5	42,83	SBR5	40,37
NR10	45	SBR10	43,4
NR20	45,66	SBR20	46,5
NR35	48,92	SBR35	50,33
NR50	50,05	SBR50	51,06

On observe et comme pour toutes les charges particulières que l'amidon augmente la dureté des composites à base de NR et de SBR chargés de différentes teneurs en amidon par rapport aux vulcanisats non chargés. Cette augmentation est linéaire en fonction de la quantité d'amidon ajoutée dans le domaine étudié. Aussi, on constate que la dureté des vulcanisats en

SBR non chargés et chargés des teneurs en amidon jusqu'à 10 pcr est inférieure à celle des vulcanisats en NR et que la dureté des vulcanisats en SBR chargés des teneurs en amidon égales ou supérieures à 20 pcr d'amidon montrent des duretés supérieures à celles des vulcanisats en NR.

### III.5. Comportement thermique

#### 5.1. Etude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC (de l'anglais Differential Scanning Calorimetry) mesure la différence des échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence. Cette mesure dans le domaine de température utilisé permet d'observer les transitions de phase et de mesurer l'énergie mise en jeu au cours de la transition. La température de transition vitreuse  $T_g$  est la température à laquelle s'effectue le passage de l'état vitreux à l'état viscoélastique.

Les figures III.51 et III.52 correspondent respectivement aux thermogrammes de DSC obtenus du NR cru et du SBR cru. Pour ces deux élastomères étudiés, on note l'apparition d'une zone de transition vitreuse dans l'intervalle de température étudiée allant de  $-90\text{ °C}$  à  $20\text{ °C}$ .

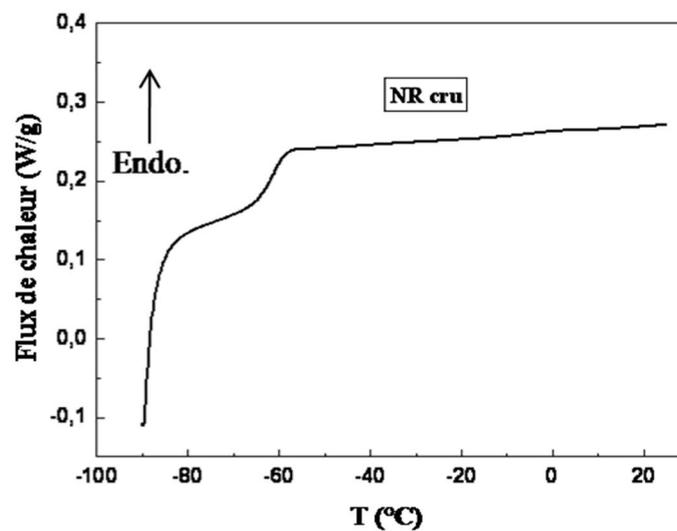
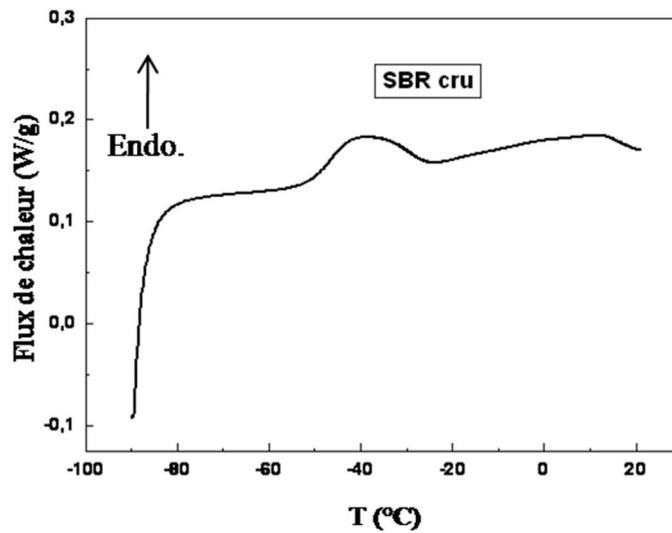


Figure III.51: Thermogramme de DSC du NR pur.



**Figure III.52:** Thermogramme de DSC du SBR pur.

Le tableau **III.10** récapitule les valeurs de  $T_1$  correspondant au début de l'évolution structurale du système pour aller de l'état vitreux vers l'état caoutchoutique,  $T_g$  est la température où la vitesse de modification structurale est maximale et  $T_2$  est la température pour laquelle on peut considérer que cet état d'équilibre métastable est atteint pour les deux élastomères crus (le NR et le SBR) sans ingrédients de vulcanisation.

**Tableau III.10:** Valeurs de  $T_g$  des deux élastomères à l'état cru par DSC.

Elastomère	$T_1$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_2$ (°C)
NR	-64,48	-61,84	-58,79
SBR	-50,98	-48,01	-42,86

On observe que la valeur de la température de transition vitreuse  $T_g$  du NR, située à  $-61,8$  °C, est inférieure à celle du SBR située à  $-48$  °C.

Les thermogrammes de DSC correspondant aux différents vulcanisats chargés de différentes teneurs d'amidon, à base de NR et de SBR sont rassemblés respectivement sur les figures **III.53** et **III.54**. Les thermogrammes obtenus exhibent l'apparition de pics endothermiques larges à l'entour de  $-61$ °C et  $-46$  °C qui correspondent à la température de transition vitreuse,  $T_g$ , respectivement des différents vulcanisats à base de NR et de SBR chargés avec différentes teneurs en amidon. Aussi, dans le cas des vulcanisats chargés et non chargés soient en NR ou en SBR, on constate l'apparition des pics endothermique qui sont plus prononcés pour ceux

en SBR à l'environ respectivement de -27 et -30 °C qui peuvent être attribués aux agents de vulcanisation entrant dans la composition des vulcanisats étudiés.

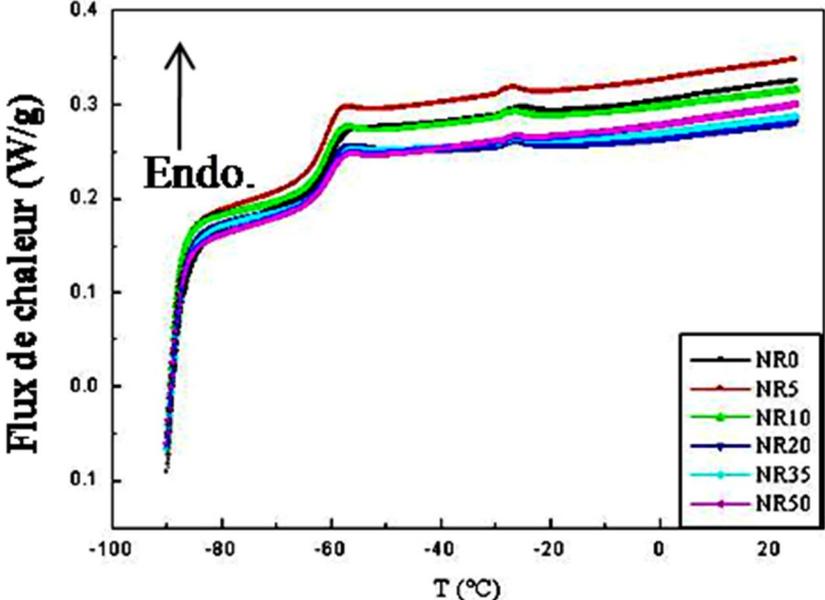


Figure III.53: Thermogrammes de DSC des différents vulcanisats à base de NR avec différentes teneurs en amidon.

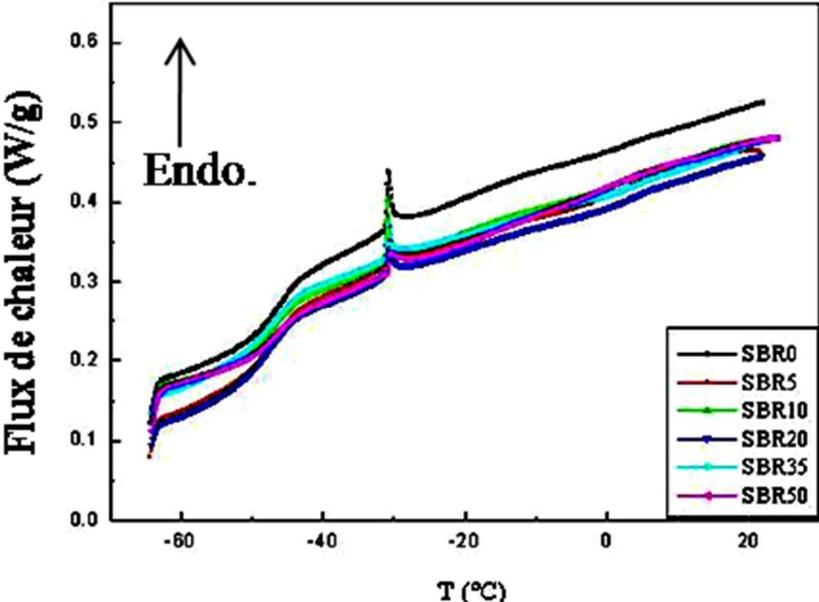
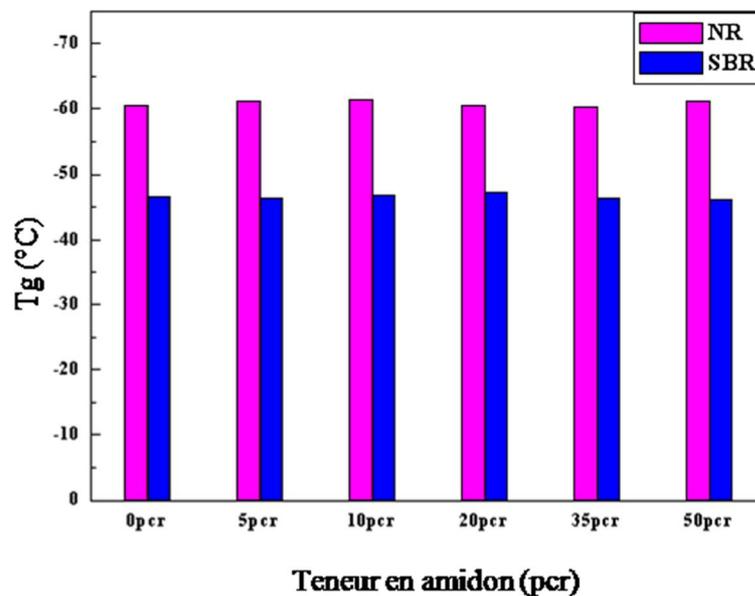


Figure III.54: Thermogrammes de DSC des différents vulcanisats à base de SBR avec différentes teneurs en amidon.

La figure III.55 représente la variation des valeurs de Tg obtenues par DSC des différents vulcanisats préparés à base du NR et du SBR en fonction des quantités en amidon. On constate que les valeurs de Tg des vulcanisats en NR et en SBR, soit chargés ou non chargés, sont détectées respectivement aux environ de -61 et de -46°C et qu'elles restent presque constantes quelle que soit la teneur en amidon additionnée. Yu et al. [224] ont reporté que la valeur de Tg détectée par DSC de l'amidon de blé est comprise entre 30 et 90°C lorsque l'humidité varie de 13 à 18,9% et ils ont postulé que la Tg serait en dessous de la température ambiante si la teneur en eau était supérieure à 20%. Donc dans notre étude aucune valeur de Tg de l'amidon de blé n'est détectée.



**Figure III.55:** Evolution de la température de transition vitreuse Tg (par DSC) pour les vulcanisats en NR et en SBR chargés avec différentes teneurs en amidon.

La comparaison entre ces valeurs de Tg détectées par DCS et celles obtenues par DMA (présentées dans la page 142) montre un décalage de 20°C plus grand dans le cas de l'utilisation de DMA par rapport à la DSC. Cette différence peut être liée à la différence du mode opératoire entre ces deux méthodes d'analyse thermique utilisées.

La méthode d'analyse par calorimétrie différentielle (DSC) est aussi employée pour la mesure de la capacité calorifique (Cp), des différents échantillons préparés à base de NR et de SBR. Elle caractérise la quantité de chaleur, ( $\Delta Q$ ), requise pour changer la température de l'échantillon par  $\Delta T$ . Les résultats montrent que le changement de pente lors du passage par la transition vitreuse peut être expliqué par un changement de Cp. Les valeurs des capacités calorifiques, Cp, obtenu par l'ordinateur des différents vulcanisats sont représentées sur la

figure III.56. On observe que l'addition de 5 pcr d'amidon conduit à l'augmentation des valeurs de Cp de 0,32 à 0,37 J g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup> et de 0,42 à 0,46 J g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup> respectivement dans le cas des vulcanisats en NR et en SBR. Puis, on note que les valeurs de Cp diminuent avec l'augmentation de la teneur en amidon additionnées. Donc on peut constater que la valeur de la capacité calorifique de chaque vulcanisat est attribuée plus à la matrice caoutchoutique et non à la teneur en amidon qui entre dans la composition de la formulation étudiée.

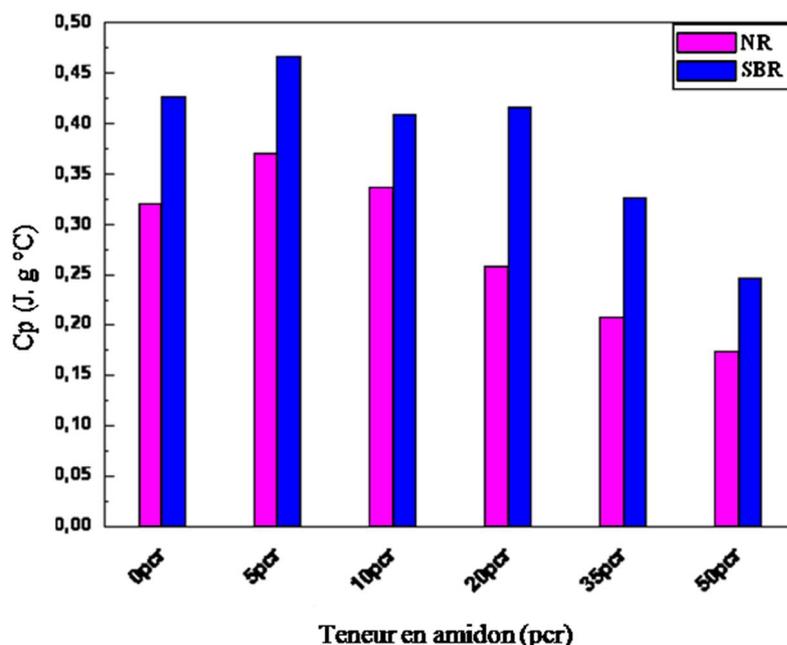
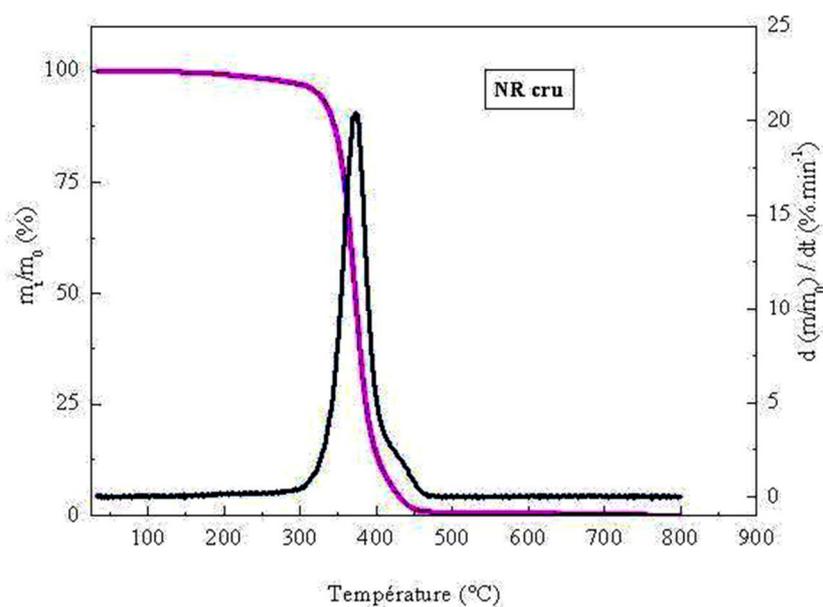


Figure III.56: Evolution de la capacité calorifique (Cp) en fonction des différentes teneurs en amidon.

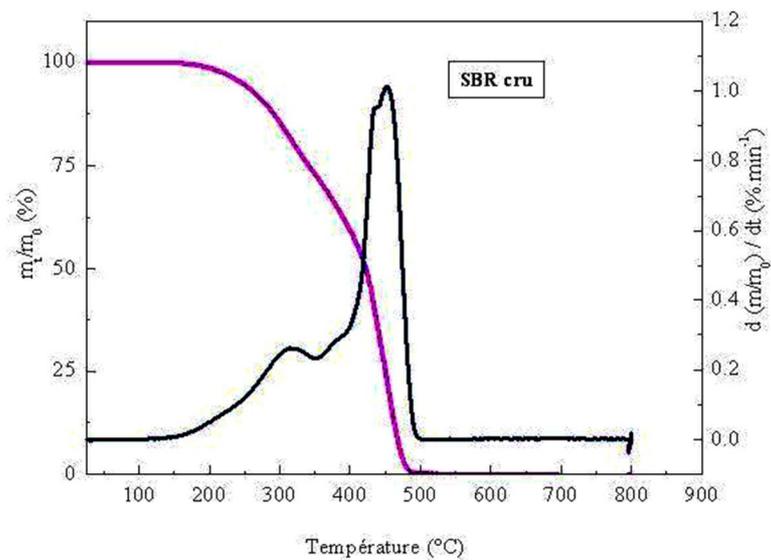
## 5.2. Etude par analyse thermogravimétrique (ATG)

Les figures III. (57-59) présentent les courbes d'analyse thermique (TG) et les courbes de leur dérivé du premier ordre (DTG) obtenues du NR cru, du SBR cru et de la poudre en amidon sous atmosphère d'azote. A partir de la courbe thermogravimétrique différentielle du NR on peut distinguer une perte en masse principale de 98% entre 302 et 462°C dont le maximum est à 375 °C. Par contre dans le cas du SBR, on observe deux phases de perte e masse: une première perte de masse de 20% mesurée dans la gamme de température 262°C-380°C, dont le maximum est à l'entour de 310 °C, qui peut être attribuée à la vaporisation de la quantité d'huile qui entre dans la composition de la matrice, suivie d'une deuxième perte de masse maximale de 80 % entre 400 et 480 °C , dont le maximum est à l'environ de 458°C. L'analyse thermogravimétrique de l'amidon montre une perte de masse

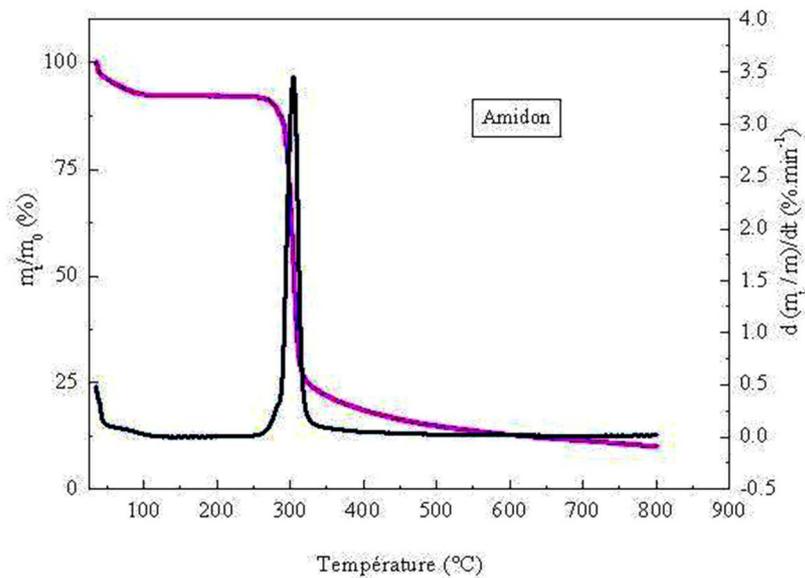
de 8%, observée jusqu'à 110°C, qui correspondrait au départ des molécules de l'eau. Le thermogramme différentiel relatif à l'amidon montre un seul pic dont la température du maximum de la perte en masse est située à la température de 305°C. A la température de 400°C il ne reste qu'une masse d'environ 18% et elle diminue pour atteindre une valeur de l'ordre de 13 % à 600 °C et de 9% à 800 °C. Ces résultats concordent bien avec ceux de la littérature [225,226]. La décomposition de l'amidon à des températures supérieures à 200 °C est liée à des dépolymérisations qui se produisent spontanément, avec la formation de lévoglucosans, caractérisés par la présence de 1,6 anhydro-β-D-gluco-pyranose [226].



**Figure III.57:** Thermogrammes ATG et DTG du NR cru sous N<sub>2</sub>.



**Figure III.58:** Thermogrammes ATG et DTG du SBR cru sous N<sub>2</sub>.



**Figure III.59:** Thermogrammes ATG et DTG de l'amidon sous N<sub>2</sub>.

Les courbes thermogravimétriques et thermogravimétriques différentielles (TG et DTG) des différents vulcanisats en NR et en SBR, contenant différentes teneurs en amidon, sont représentées sur les figures III.60 et III.61. Au début, on observe de chaque courbe de vulcanisats préparés soit en NR ou en SBR l'apparition d'une nouvelle étape de dégradation thermique dans la gamme de température comprise respectivement de 200 - 300 °C par

rapport aux deux élastomères crus. Cette étape de dégradation peut être attribuée à la dégradation des différentes quantités d'amidon qui entre dans la préparation des vulcanisats étudiés et elle est représentée par des pics qui deviennent de plus en plus intense avec l'augmentation de la quantité d'amidon ajoutée. Après cette première étape, on constate que la dégradation thermique des différents vulcanisats en NR est suivi d'une deuxième étape de perte principale détectée dans la gamme de température située à l'environ de 300 - 450°C et que celle des vulcanisats en SBR se déroule en deux autres étapes: une deuxième qui est liées à la vaporisation de la quantité en huile naphténique, renfermée dans la matrice caoutchoutique, dans la gamme de température 262°C-380°C et une troisième étape de perte principale détectée dans la gamme de température de 360 – 480°C. Donc, dans le cas du vulcanisats en NR non chargé on n'a pas observé la première étape de perte de masse qui a été observé par Knappe et al. [227] attribuée à l'émission de gaz volatiles des ingrédients de vulcanisation incorporés au sein de la matrice caoutchoutique mais la deuxième étape de perte de masse liée à la décomposition du caoutchouc naturel a été observée. On note que les échantillons chargés de la plus grande teneur en amidon, de 50 pcr qui commencent à se dégrader les premiers suivis de ceux chargés respectivement de 35, 20 et 10 pcr d'amidon. La perte en masse de l'ordre de 5%, apparaît pour les deux échantillons en NR et en SBR non chargés aux températures respectivement de 260 et 230 °C et pour ceux chargés de 50 pcr d'amidon aux températures respectivement de 212°C et 208°C. A la température de 364°C la perte en masse maximale est la même pour les différents échantillons préparés à base de NR ainsi qu'à la température de 436 °C pour ceux préparés à base de SBR. Finalement, on constate qu'un résidu reste dans le cas des vulcanisats en NR et en SBR à partir de la température respectivement de 450°C et 480°C jusqu'à la température de 800°C. De même les deux vulcanisats en NR et en SBR non chargé et ceux chargés de 5 pcr d'amidon montrent le même résidu de l'ordre de 1,4% et pour les autres vulcanisats chargés de teneurs en amidon plus élevées 10, 20, 35 et 50 pcr d'amidon, ils montrent des résidus plus élevés qui varient pour les vulcanisats en NR respectivement de 4,2; 5,8; 6,8 et 9% et pour les vulcanisats en SBR respectivement de 3,1; 5,3; 5,9 et 8.4%. Donc d'après ces résultats obtenus, on note qu'aucune amélioration de la tenue thermique des vulcanisats n'a été observée par l'augmentation du taux de charge ajouté. Ces résultats sont très proches de ceux obtenus par Riyajan [228] pour le NR chargé d'amidon de cassave.

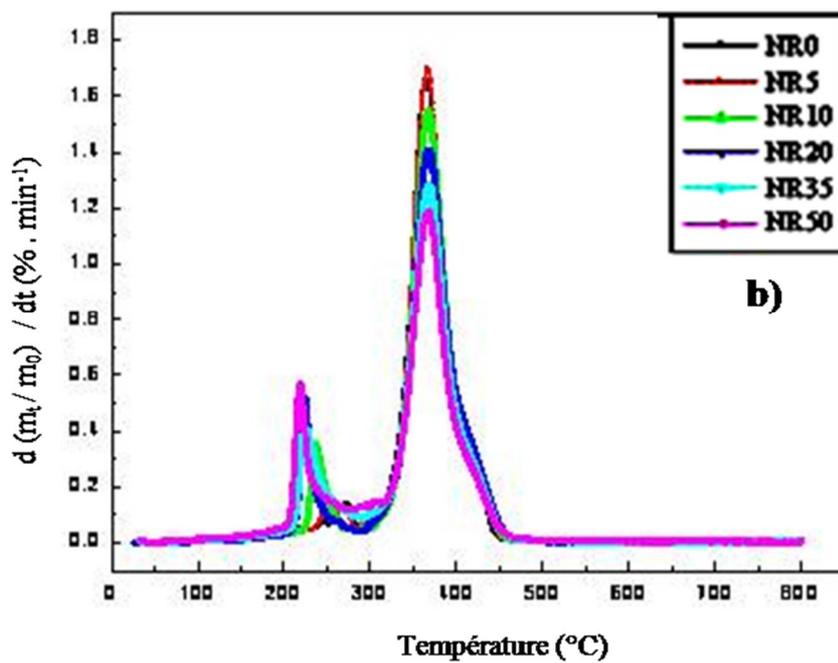
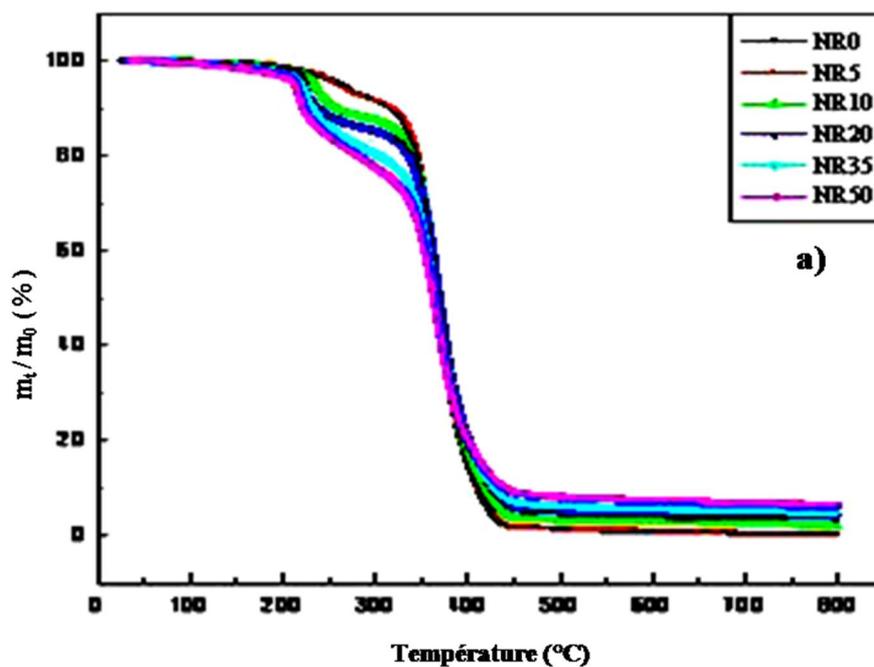
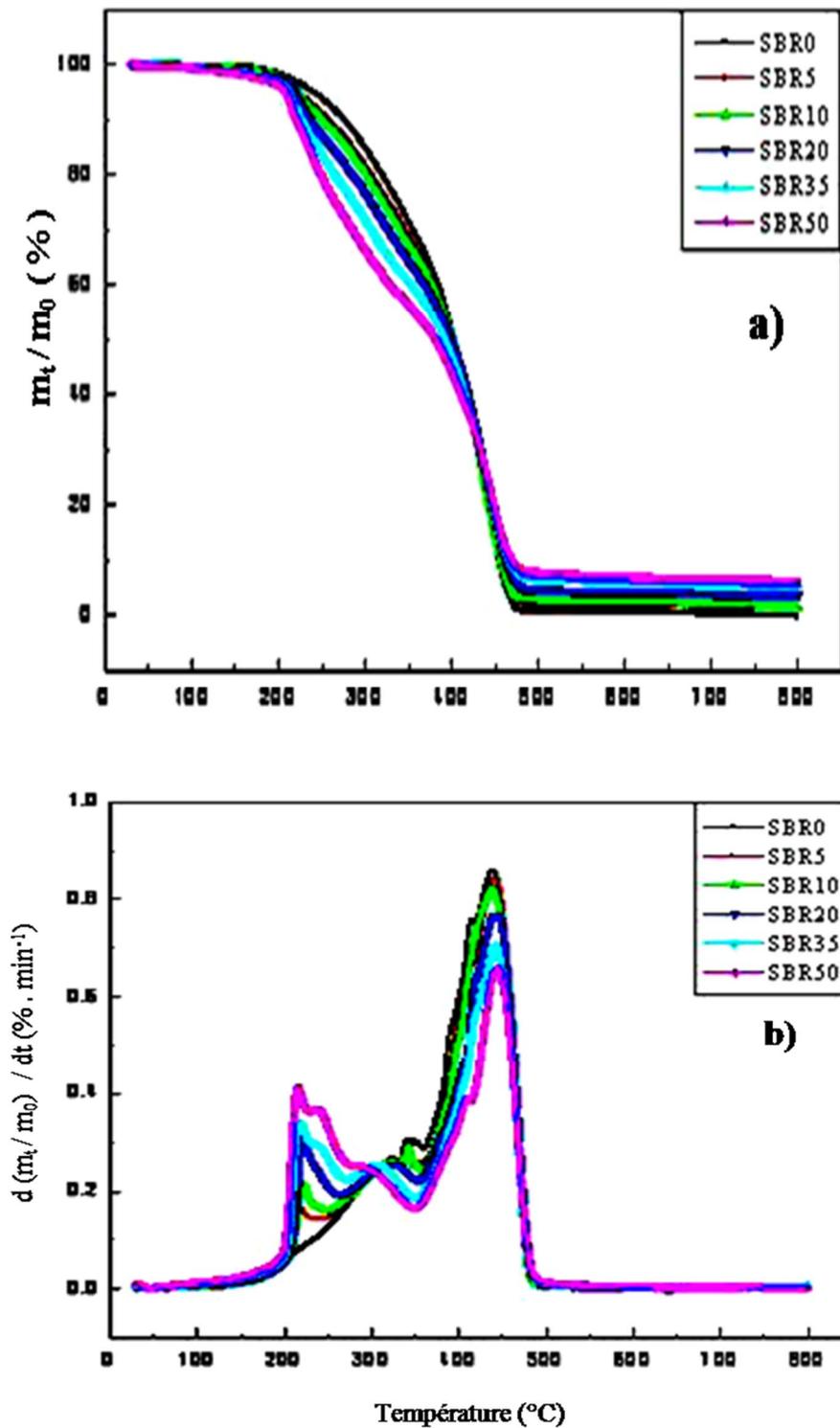


Figure III.60: Thermogrammes obtenus à 10 °C/min sous N<sub>2</sub>: (a) ATG et (b) DTG des différents vulcanisats à base de NR.



**Figure III.61:** Thermogrammes obtenus à 10 °C/min sous N<sub>2</sub>: (a) ATG et (b) DTG des différents vulcanisats à base de SBR.

# **CONCLUSION**

## Conclusion

Ce travail de thèse porte sur l'utilisation de ressources renouvelables pour le développement de nouveaux matériaux. Nous nous sommes intéressés à la préparation et la caractérisation de différentes formulations à base de NR et de SBR chargés de différents teneurs en amidon en utilisant les mêmes ingrédients de vulcanisation. Les différentes formulations étudiées ont été préparées sur un mélangeur ouvert à deux cylindres et sur un mélangeur interne. L'incorporation de l'amidon, soit dans le NR ou dans le SBR, ne présente aucune difficulté pratique lors de la préparation du mélange maître. Au contraire, les formulations contenant une forte teneur en amidon donnent une pâte lisse de plasticité adéquate et qui adhèrent parfaitement aux surfaces des cylindres du mélangeur facilitant ainsi sa mise en œuvre. L'objectif principal de ce travail était de comprendre le rôle de l'amidon sur les propriétés physico-chimique, morphologiques, rhéologiques, mécaniques et thermiques des élastomères chargés en vue de son utilisation comme charge remplaçant le noir de carbone et la silice.

Le rhéomètre Brabender a été utilisé pour quantifier les propriétés de mélangeage et voir l'effet de l'addition de différents teneurs en amidon sur la transformabilité des formulations en NR et en SBR. Les rhéogrammes obtenus ont montré de formes proches pour toutes les formulations des deux séries d'élastomères et l'apparition de deux pics successifs, le deuxième pic est plus prononcé par rapport au premier, suivie d'une diminution graduelle du couple jusqu'à un état quasi-stationnaire qui se stabilise après 5 minutes de temps de mastication. Les valeurs des couples élevés détectées correspondent à la consistance de ce genre de matériau et la diminution du couple maximum avec l'augmentation de la teneur en amidon ajoutée correspond à une réduction du coefficient de friction.

Des mesures de gonflement dans le toluène et dans l'eau se sont révélées pertinentes pour obtenir des informations sur la stabilité des vulcanisats préparés (interactions). Les particules d'amidon de blé permettent de limiter considérablement le gonflement des matériaux par le toluène, mais favorisent celui par l'eau mais aucune chute évidente dans le taux de gonflement correspondant à une migration de l'amidon n'a été enregistrée. Aussi la stabilité des vulcanisats préparés a été évaluée en se basant sur la technique d'extraction en utilisant deux liquides à savoir le toluène et l'eau. Pour les vulcanisats en NR aucune perte en masse n'a été enregistrée, témoignant de la non extraction de l'amidon dans nos conditions opératoires mais pour les vulcanisats en SBR une perte en masse a été observée dans le cas de l'extraction au toluène qui peut être liée à la quantité d'huile naphthénique entrant dans la composition de la matrice élastomérique.

Les mesures de l'angle de contact et de l'énergie de surface ont montré que l'utilisation de l'amidon comme charge permet de diminuer la mouillabilité de la surface des vulcanisats étudiés à base du NR et du SBR et l'obtention de surfaces hydrophobes.

D'après les observations faites en microscopie optique et en microscopie électronique en transmission, on a pu mettre en évidence la microstructure des particules d'amidon et des vulcanisats observés et on a constaté que les particules d'amidon de blé étaient distribuées uniformément dans les deux matrices d'élastomères.

La mesure de l'indice de fluidité (IF) des formulations à base de ces deux élastomères étudiées, a montré des valeurs qui sont généralement faibles en les comparant à celles des thermoplastiques. Aussi, on constate que les valeurs des formulations en SBR obtenues sont légèrement plus élevées par rapport à celles en NR et cela peut être dû au fait que le SBR étudié contient 37% d'huile et qui devrait faire augmenter sa valeur de l'indice de fluidité.

Les deux principales techniques d'étude de la rhéologie de ces deux élastomères qui sont utilisées sont la rhéométrie capillaire et la rhéométrie dynamique oscillante, dans une gamme de température rencontrée en vulcanisation, et les résultats obtenus ont montré que les comportements rhéologiques observés pour les deux élastomères, chargés de différentes teneurs en amidon, sont qualitativement les mêmes et exhibent un comportement rhéofluidifiant dans le domaine de taux de cisaillement étudié et que les valeurs de viscosité obtenues, soit apparente ou complexe, des formulations en NR sont plus importantes par rapport à celle préparées à base du SBR. Pour l'effet de la température sur les courbes d'écoulements obtenues, on observe que plus la température diminue, plus la contrainte, pour un même taux de cisaillement, est importante. Ceci est dû au fait que le matériau devient plus visqueux. Les mesures de l'analyse dynamique ont montré que les deux modules de perte et de conservation augmentent avec l'augmentation de la teneur en amidon et que le module de perte est supérieur au module de conservation pour toutes les formulations préparées, ce qui montre leur comportement fortement visco-élastique.

L'étude du comportement rhéologique a permis également de constater que les viscosités Mooney des formulations en NR sont légèrement supérieures à celles des formulations en SBR et que l'incorporation de l'amidon au sein de l'élastomère ne fait pas monter considérablement la viscosité Mooney de ces deux élastomères dont les valeurs restent autour de 24,5 et 27 Unités Mooney.

Un rhéomètre Monsanto a été employé pour suivre la cinétique de vulcanisation des formulations en NR à deux températures, à 130 et 150 °C, et celles en SBR à la température de 150 °C. Cette étude cinétique de ces deux systèmes vulcanisés montre que trois phases

composent la vulcanisation: l'induction pendant laquelle se déroule la chimie du système activant, la réticulation avec la réaction de formation des pontages et la maturation durant laquelle le réseau évolue. D'après les résultats obtenus de l'étude cinétique menée sur des formulations en NR on constate que les valeurs des différents paramètres cinétiques de cuisson diminuent d'une façon significative avec l'augmentation de la température de cuisson. Aussi, on observe que l'introduction de l'amidon de blé accélère légèrement le processus de vulcanisation de toutes les formulations étudiées en NR et en SBR et augmente les deux couples: le couple minimal ( $C_{\min}$ ) et maximal ( $C_{\max}$ ) correspondant à l'augmentation de la viscosité et de la densité de réticulation.

L'étude des propriétés mécaniques des matériaux préparés, montre que les interactions entre la charge hydrophile et les deux types de caoutchouc hydrophobes utilisés sont très faibles. Nous avons en effet montré que l'addition de la charge au caoutchouc naturel conduisait à une diminution graduelle de la déformation à la rupture et de la contrainte à la rupture. Les mesures de spectromécanique dans le domaine linéaire en fonction de la fréquence ont permis de rendre compte du comportement viscoélastique des matériaux étudiés. On constate aussi que l'addition des différents teneurs en amidon, comme toutes les charges particulières, augmente d'une façon linéaire la dureté du matériau.

L'analyse DSC nous a permis de constater la même valeur de  $T_g$  pour des vulcanisats en NR égale à  $-62^\circ\text{C}$  ainsi que ceux en SBR égale à  $-48^\circ\text{C}$ . Par contre, les valeurs des capacités calorifiques des différents vulcanisats exhibent une diminution systématique avec l'augmentation de la teneur en charge à l'exception des vulcanisats chargés de 5 pcr d'amidon qui montrent une légère augmentation.

L'ATG nous a permis de déterminer les pertes de masse suite à l'apparition de deux pics dans le cas des vulcanisats en NR et de trois pics dans le cas des vulcanisats en SBR en utilisant de l'azote comme gaz inerte. Les résultats obtenus ont montrés que l'ajout de l'amidon facilite la dégradation thermique des vulcanisats étudiés.

Nous venons de voir que les deux séries de matériaux font apparaître des tendances tout à fait similaires et que tous les résultats sont en accord les uns avec les autres et se complètent. On peut constater que l'étude des différentes formulations préparées permet de corréler le comportement rhéologique et la morphologie des formulations chargées de différents teneurs d'amidon. Lorsque le taux d'amidon augmente, l'agrégation des particules d'amidon dans la matrice polymérique est plus importante, ce qui conduit à un module  $G'$ , module de cisaillement aux faibles fréquences, plus élevé et à un domaine viscoélastique plus étroit.

## **Synthèse et perspectives**

Ce travail ouvre de nombreuses perspectives dans le domaine des matériaux et l'utilisation des charges bio, issues de ressources renouvelables, concurrençant ainsi les charges minérales et celles dérivées des ressources fossiles. Cette étude aura clairement mis en évidence l'influence de l'amidon sur les propriétés physico-chimiques des vulcanisats préparés à base du NR et du SBR. Cependant, dans le cadre de travaux futurs, une étude plus fondamentale ayant pour objectif une meilleure compréhension des interactions élastomère/charge devra être menée. Des techniques spectroscopiques couplées à la microscopie électronique pourraient éventuellement être utilisées. L'ensemble de ces études devra aussi être effectué aux différentes formulations chargées de différent taux de charge d'amidon de blé.

Une autre perspective à ce travail doit être encore mentionnée et qui concerne l'étude de la fatigue en réalisant des essais cycliques sur les vulcanisats préparés afin de voir la résistance au vieillissement de ces composites.

Des études devraient également être menées sur la modification de l'amidon et de procéder à des prétraitements de la charge utilisé afin de porter des améliorations aux propriétés d'usage de ces matériaux, notamment sur leurs propriétés mécaniques.

Enfin, pour compléter les travaux réalisés dans cette thèse, il serait souhaitable que des méthodes autres que l'utilisation du mélangeur à deux cylindres et du mélangeur interne soient développées pour la préparation des mélanges étudiés et aussi une étude de la biodégradabilité des mélanges obtenue à base du NR et SBR chargés de différentes teneurs en amidon devrait être suivie.

# **REFERENCES**

## Références

- [1]. A. D. Thorn and R. A. Robinson, Compound design, In: A. K. Bhowmick, M. M. Hall and H. A. Benarey, Rubber products manufacturing technology, New York: ISBN, pp. 1-102, 1994.
- [2]. G. Petitet and M. Barquins, Matériaux caoutchouteux, 1<sup>ère</sup> édition, Espagne: PPUR, 2008, pp. 25, 64-69, 80-126.
- [3]. J. L. Bras, Le caoutchouc, 5<sup>ème</sup> édition, Paris: PUF, 1969, pp. 1-21,44-60.
- [4]. Natural rubber statistics, 2015, Disponible sur: <<http://www.lgm.gov.my/nrstat/nrstats.pdf>>, (Consulté le: 16/06/2016).
- [5]. L. Bokobza, The reinforcement of elastomeric networks by fillers, Macromolecular Materials and Engineering, Vol. 289, N° 7, 2004, pp. 607-621.
- [6]. S. Bhattacharyya, C. Sinturel, O. Bahloul, M. L. Saboungi, S. Thomas and J. P. Salvétat, Improving reinforcement of natural rubber by networking of activated carbon nanotubes, Carbon, Vol. 46, 2008, pp. 1037–1045.
- [7]. K.A. Anand, S. Jose, T. R. Alex and R. Joseph, Natural rubber-carbon nanotube composites through latex compounding, International Journal of Polymeric Materials, Vol. 59, 2010, pp. 33–44.
- [8]. Y. Bomal, P. Cochet, B. Dejean, P. Fourre et D. Labarre, Une silice de nouvelle génération pour pneumatiques, L'actualité chimique, Vol. 1, 1996, pp.42-48.
- [9]. R. J. Dennenberg, R. A. Buchanan, and E. B. Bagley, Filler structure and tensile properties of starch xanthide-reinforced vulcanizates, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 21, 1977, pp. 141-148.
- [10]. A. Dufresne, J.Y. Cavaillé and W. Helbert, New nanocomposite materials: microcrystalline starch reinforced thermoplastic, Macromolecules, Vol. 29, 1996, pp. 7624-7626.
- [11]. Q. Qi, Y. Wu, M. Tian, G. Liang, L. Zhang and J. Ma, Modification of starch for high performance elastomer, Polymer, Vol. 47, 2006, pp. 3896–3903.
- [12]. Z. Kramárová, P. Alexy, I. Chodák, E. Špirk, I. Hudec, B. Košíková, A. Gregorová, P. Šuri, J. Ferančl, P. Bugajl and M. Ďuračka, Biopolymers as fillers for rubber blends, Polymers for Advanced Technologies, Vol. 18, 2007, pp. 135–140.
- [13]. Y. P. Wu, G. H. Liang and L. Q. Zhang, Influence of starch on the properties of carbon-black filled styrene–butadiene rubber composites, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 114, 2009, pp. 2254–2260.

- [14]. F. Duprat, D. Gallant, A. Guilbot, C. Mercier et J. P. Robin, L'amidon, In: B. Monties, A. M. Catesson, J. C. Roland, F. Barnoud, J. P. Joselea, M. T. Tollier, C. Mercier, J. F. Thibaut, M. Metche, G. de Lestang-Bremond et G. Janin, Les polymères végétaux: polymères pariétaux et alimentaires non azotes, Paris: ISBN, 1980, pp. 176-231.
- [15]. J. Reguant et M. Rinaudo, Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale, Disponible sur: <[http://www.cermav.cnrs.fr/etat\\_art/revue\\_mater\\_issus\\_biomasse.pdf](http://www.cermav.cnrs.fr/etat_art/revue_mater_issus_biomasse.pdf)> (Consulté le 20 mars 2017).
- [16]. E. Lévêque, B. Haye et A. Belarbi, L'amidon et ses dérivés, Application industrielle, Paris: Elsevier, 2000, pp. 1-15, 42-44, 49-57, 115.
- [17]. G. Mouille, C. Lapierre, L. Jouanin, D. Job et J. F. Morot-Gaudry, Manipulation des voies de synthèse des synthons dédiés à la chimie verte, In: P. Colonna, La chimie verte, Paris: Lavoisier, 2006, pp. 41-78.
- [18]. S. K. Sharma and A. Mudhoo, Fully green bionanocomposites, In: J. H. Clark and G. A. Kraus, A handbook of applied biopolymer technology synthesis, degradation and applications: ISBN, pp.107-109, 2011, Disponible sur: <<http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/9781849733458-FP001>> (Consulté le: 20 mai 2016).
- [19]. D. S. Jackson, Starch: structure, properties, and determination, Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, 2003, pp. 5561-5567.
- [20]. J. L. Wertz, L'amidon et le PLA: deux biopolymères sur le marché, 2011, Disponible sur: <<http://www.valbiom.be/files/gallery/amidonpla20111297333283.pdf>> (Consulté le 13 janvier 2016).
- [21]. Q. X. Zhang, Z. Z. Yu, X. L. Xie, K. Naito and Y. Kagawa, Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites, Polymer, Vol. 48, 2007, pp. 7193-7200.
- [22]. L. Copeland, J. Blazek, H. Salman and M. C. Tang, Form and functionality of starch, Food Hydrocolloids, Vol. 23, 2009, pp. 1527-1534.
- [23]. D. Lafargue, Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques, Thèse de Doctorat: Université de Nantes, 2007, 220 p.
- [24]. D. Monnet, Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amylicés par sélection et/ou modifications structurales dirigées, Thèse de Doctorat: Université de Reims Champagne-Ardenne, 2008, 182 p.
- [25]. R. Chandra and R. Rustgi, Biodegradable polymers, Progress in Polymer Science, Vol. 23, 1998, pp. 1273-1335.
- [26]. E. Bertoft and I. Hanashiro, Structure In: Starch metabolism and structure, Springer Japan: New York, 2015, pp. 1-60.

- [27]. H. Angellier, Nanocristaux de maïs cireux pour applications composites, Thèse de doctorat: Université Joseph Fourier Grenoble 1, 2005, 298 p.
- [28]. E. Schwach, Etude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié Relations structure – propriétés Approche de la compatibilisation, Thèse de doctorat: Université de Reims – Champagne Ardenne, 2004, 266 p.
- [29]. F. Teyssandier, Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon, Thèse de Doctorat: Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, 2011, 214 p.
- [30]. D. J. Gallant, B. Bouchet and P. M. Baldwin, Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 32, 1997, pp. 177-191.
- [31]. S. Pérez et D. Cornuéjols, L'amidon une structure mystérieuse, Disponible sur: <<http://www.scienceinschool.org/2010/issue14/starch/french>> (Consulté le: 20 avril 2017).
- [32]. A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot and S. Ball, Starch granules: structure and biosynthesis, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 23, 1998, pp. 85 – 112
- [33]. H. Liu, F. Xie, L. Yu, L. Chen and L. Li, Thermal processing of starch-based polymers, *Progress in Polymer Science*, Vol. 34, 2009, pp. 1348–1368.
- [34]. P. Malumba, S. Janas, C. Deroanne, T. Masimango et F. Béra, Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique, *Biotechnology, Agronomy, Society and Environment*, Vol. 15, 2011, pp. 315-326.
- [35]. N. Singh, J. Singh, L. Kaur, N. S. Sodhi and B. S. Gill, Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, *Food Chemistry*, Vol. 81, 2003, pp. 219–231.
- [36]. Z. Maache-Rezzoug, I. Zarguili, C. Loisel, D. Queveau and A. Buléon, Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after D.I.C. hydrothermal treatment, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 74, 2008, pp. 802–812.
- [37]. M. C. Chaudemanche, Les polysaccharides, une alternative pour le développement d'une nouvelle gélule végétale, Thèse de Doctorat: Ecole des Mines de Paris, 2007, 283 p.
- [38]. F. Xie, L. Yu, L. Chen and L. Li, A new study of starch gelatinization under shear stress using dynamic mechanical analysis, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 72, 2008, pp. 229–34.
- [39]. L. Yu, T. Kealy and P. Chen, Study of starch gelatinization in a flow field using simultaneous rheometric data collection and microscopic observation. *International Polymer Processing*, Vol. 21, 2006; pp. 283–289.
- [40]. T. Xue, L. Yu, F. Xie, L. Chen and L. Li, Rheological properties and phase transitions of starch under shear stress, *Food Hydrocolloid*, Vol. 22, 2008, pp. 973–978.

- [41]. A. Tara, Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive, Thèse de Doctorat: Ecole Supérieure d'Ingénieurs en Emballage et Conditionnement à Reims, 2005, 230 p.
- [42]. Y. L. Chung and H. M. Lai, Molecular and granular characteristics of corn starch modified by HCl-methanol at different temperatures, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 63, pp. 2006, pp. 527–534.
- [43]. Y. H. Chang, J. H. Lin and S.Y. Chang, Physicochemical properties of waxy and normal corn starches treated in different anhydrous alcohols with hydrochloric acid, *Food Hydrocolloids*, Vol. 20, 2006, pp. 332–339.
- [44]. Y. H. Chang, J. H. Lin and C. Y. Lii, Effect of ethanol concentration on the physicochemical properties of waxy corn starch treated by hydrochloric acid, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 57, 2004, pp. 89–96.
- [45]. J. H. Lin, C. Y. Lii and Y. H. Chang, Change of granular and molecular structures of waxy maize and potato starches after treated in alcohols with or without hydrochloric acid, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 59, 2005, pp. 507–515.
- [46]. K. S. Sandhu, M. Kaur, N. Singh and S. T. Lim, A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties, *LWT- Food Science and Technology*, Vol. 41, 2008, pp. 1000 – 1010.
- [47]. D. Kuakpetoon et Y. J. Wang, Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content, *Carbohydrate Research*, Vol. 341, 2006, pp. 1896–1915.
- [48]. M. Miyazaki, P. V. Hung, T. Maeda and N. Morita, Recent advances in application of modified starches for bread making, *Trends in Food Science and Technology*, Vol. 17, 2006, pp. 591-599.
- [49]. N. Singh, D. Chawla and J. Singh, Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch, *Food Chemistry*, Vol. 86, 2004, pp. 601–608.
- [50]. A. M. L. Huijbrechts, M. Desse, T. Budtova, M. C. R. Franssen, G. M. Visser, C. G. Boeriu and E. J. R. Sudhölter, Physicochemical properties of etherified maize starches, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 74, 2008, pp. 170–184.
- [51]. K. Wilpiszewska and T. Szychaj, Chemical modification of starch with hexamethylene diisocyanate derivatives, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 70, 2007, pp. 334–340.
- [52]. C. M. L. Franco, S. J. do Rio Preto, C. F. Ciacco, D. Q. Tavares and S. P. Campinas, The structure of waxy corn starch: effect of granule size, *Starch/Stärke*, Vol. 50, 1998, pp. 193–198.
- [53]. E. B. Ly, Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, Thèse Doctorat: Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008, 218 p.

- [54]. A. Stanojlovic-Davidovic, Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles - Application à l'emballage alimentaire, Thèse Doctorat: Université du Sud Toulon-Var, 2006, 200 p.
- [55]. J. A. Mbey, S. Hoppeb and F. Thomas, Cassava starch - kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties, Carbohydrate Polymers, Vol. 88, 2012, pp. 213 – 222.
- [56]. L. Godbillot, P. Dole, C. Joly, B. Roge. and, M. Mathlouthi, Analysis of water binding in starch plasticized films, Food Chemistry, Vol. 96, 2006, pp. 380–386.
- [57]. A.L. Da Róz, A.J.F. Carvalho, A. Gandini and A.A.S. Curvelo, The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing, Carbohydrate Polymers, Vol. 63, 2006, pp. 417–424.
- [58]. R. Zulloa and S. Iannace, The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure, Carbohydrate Polymers, Vol. 77, 2009, pp. 376–383.
- [59]. L. Averous, L. Moro, P. Dole and C. Fringant, Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone, Polymer, Vol. 41, 2000, pp.4157–4167.
- [60]. G. Siqueira, J. Bras, N. Follain, S. Belbekhouche, S. Marais and A. Dufresne, Thermal and mechanical properties of bio-nanocomposites reinforced by *Luffa cylindrica* cellulose nanocrystals, Carbohydrate Polymers, Vol. 91, 2013, pp. 711–717.
- [61]. A.J.F. Carvalho, A.A.S. Curvelo and A. Gandini, Surface chemical modification of thermoplastic starch: reactions with isocyanates, epoxy functions and stearyl chloride, Industrial Crops and Products, Vol. 21, 2005, pp. 331–336
- [62]. H. N. Rabetafika, M. Paquot et P. Dubois, Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique, Biotechnology, Agronomy, Society and Environment, Vol. 10, pp. 185-196, 2006.
- [63]. Le pneu écologique, un polymère respectueux de l'environnement, Ecole des Mines Douai, 2011, Disponible sur: <<http://cdoc.ensm-douai.fr/EBs/EB-Bellenger-Castaing.pdf>> (Consulté le: 14/04-/2016).
- [64]. F. G. Corvasce, T. D. Linster, and G. Thielen, (The Goodyear Tire and Rubber Company). U.S. Patent 5,672,639, September 30, 1997.
- [65]. T. F. E. Materne, and F. G. Corvasce, (The Goodyear Tire and Rubber Company). U.S. Patent 6,273,163, August 14, 2001.
- [66]. P. H. Sandstrom, (The Goodyear Tire and Rubber Company). U.S. Patent 6,391,945, May 21, 2002.
- [67]. J. F. Pawlikowski, (Bridgestone/Firestone North American Tire, LLC). U.S. Patent 6,548,578, April 15, 2003.

- [68]. L. Yu, K. Dean and L. Li, Polymer blends and composites from renewable resources, Progress in Polymer Science, Vol. 31, 2006, pp. 576 – 602.
- [69]. D. C. Blackley, Synthetic rubber their chemistrey and technology, New York: ISBN, 1983, pp. 26-27.
- [70]. D. C. Milles et J.H. Briston, Caoutchouc naturel et caoutchouc modifiés. In: Technologie des polymères, Paris: Dunod, 1968, pp. 95, 289-317.
- [71]. B. Davies, Natural rubber - its engineering characteristics, Materials and Design, Vol. 7, 1986, pp. 68-74.
- [72]. J. A. Prydson, Plastics materials, 7<sup>th</sup> edition, ISBN: Boston, 1999, pp. 280-310.
- [73]. S.T. Semegen, Natural rubber (hévea): elastomeric properties, Encyclopedia of materials: science and technology, 2<sup>ème</sup> edition, 2001, pp. 5957-5959.
- [74]. J. S. Beuve, L. Vaysse and F. Bonfils, Caoutchouc naturel-maîtrise de la variabilité, In: P. Colonna, La chimie verte, Paris: Lavoisier, 2006, p. 215-237.
- [75]. M. Carrega, Matières plastiques, 2<sup>ème</sup> édition, Paris: Dunod, 2009, pp. 207-219.
- [76]. N. K. Anifantis, S. K. Georgantzinou, G. I. Giannopoulos and P. A. Kakavas, Elastomer macrocomposites In: Advanced advances In: P. M. Visakh, S. Thomas, A. K. Chandra, A. P. Mathew, Elastomers II composites and nanocomposites, Vol. 12, ISBN, New York, 2013, pp. 11-68.
- [77]. A. Cheymol, Mise en œuvre des élastomères, Tome 1, Paris: Lavoisier, 2006, pp. 39-41.
- [78]. A. Cheymol, Mise en œuvre des élastomères, Tome2, Paris: Lavoisier, 2006, pp. 07-11.
- [79]. P. Combette et I. Ernoult, Physique des polymères, Tome 1, Paris: ISBN, 2005, pp:179-184.
- [80]. P. Martinon, Caractéristiques des élastomères, Techniques de l'ingénieur, Vol K 2, N° k380, 1998, .pp. 1-12.
- [81]. A. Y. Coran, Vulcanization In: J. E. Mark, B. Erman and F. R. Eirich, Science and technology of rubber, 3<sup>rd</sup> Edition, New York: Elsevier, 2005, pp. 321-366.
- [82]. J.P. Mercier et E. Maréchal, Traité des matériaux 13. Chimie des polymères- synthèse, réaction, dégradation, 1<sup>ère</sup> édition, Lausanne: PUR, 1993, pp. 162-168, 147-148.
- [83]. A. Bennani, Comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice, Thèse de Doctorat: Ecole des Mines de Paris Ecole des Mines de Paris, 2006, 266 p.
- [84]. M. Akiba and A. S. Hashim, Vulcanization and crosslinking in elastomers, Progress in Polymer Science, Vol. 22, 1997, pp.475-521.

- [85]. M. Ben Hassine, Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid, Thèse de Doctorat, Paris: Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2013, 251 p.
- [86]. M. Koscher, Etude de l'extrusion monovis de mélanges d'élastomères approche expérimentale et simulation numérique, Thèse de Doctorat: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009, 359 p.
- [87]. J. Marchal, Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte: Effet sur les chaînes amorphes, Thèse de Doctorat: Université Paris Sud - Paris XI, 2006, 240 p.
- [88]. S. Murakami, K. Senoo, S. Toki and S. Kohjiya, Structural development of natural rubber during uniaxial stretching by in situ wide angle X-ray diffraction using a synchrotron radiation, *Polymer*, Vol. 43, 2002, pp. 2117 – 2120.
- [89]. S. Toki, I. Scics, S. Ran, L. Liu and B. S. Hsiao, Molecular orientation and structural development in vulcanized polyisoprene rubbers during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction, *Polymer*, Vol. 44, 2003, pp. 6003-6011.
- [90]. S. Toki, B. S. Hsiao, S. Amnuaypornsrri and J. Sakdapipanich, New insights into the relationship between network structure and strain-induced crystallization in unvulcanized and vulcanized natural rubber by synchrotron X-ray diffraction, *Polymer*, Vol. 50, 2009, pp. 2142–2148.
- [91]. S. Toki, I. Sics, S. F. Ran, L. Z. Liu, B. S. Hsiao, S. Murakami, M. Tosaka, S. Kohjiya, S. Poompradub, Y. Ikeda and A. H. Tsou, Strain-induced molecular orientation and crystallization in natural and synthetic rubbers under uniaxial deformation by in-situ synchrotron X-ray study, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 77, 2004, pp. 317-335.
- [92]. S. Duprès, Dynamique, déformations locales et irréversibilités dans des élastomères renforcés par du noir de carbone, Thèse de Doctorat: Université Paris-Sud, 2006, 245 p.
- [93]. J. Curchod, Synthèse, propriétés et technologie des élastomères, Paris: IFOCA, 1984.
- [94]. B. Rodgers and W. Waddell, The science of rubber compounding, In: J. E. Mark, B. Erman and F. R. Eirich, *Science and technology of rubber*, 3<sup>rd</sup> Edition, New York: Elsevier, 2005. pp. 401-4012.
- [95]. A. Crié, Caractérisations et lois rhéologiques d'élastomères chargés à basse température pour la simulation du procédé d'extrusion, Thèse de Doctorat: Ecole des Mines de Paris, 2014, 290 p.
- [96]. F. Clément, L. Bokobza, and L. Monnerie, On the Mullins effect in silica-filled polydimethylsiloxane networks. *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 74, 2001, pp. 847-870.
- [97]. J. Ramier, Comportement mécanique d'élastomères chargés, Influence de l'adhésion charge – polymère, Influence de la morphologie, Thèse de Doctorat: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004, 272 p.

- [98]. A. R. Payne and R. E. Whittake, Reinforcement of rubber with carbon black, Composites: Part A, Vol. 1, 1970, pp. 203-214.
- [99]. D. Sodhani and S. Reese, Finite element-based micromechanical modeling of microstructure morphology in filler-reinforced elastomer, Macromolecules, Vol. 47, 2014, pp. 3161– 3169.
- [100]. H. Bouasse and Z. Carrière. Sur les courbes de traction du caoutchouc vulcanisé. Annales de la faculté des sciences de Toulouse 2<sup>ème</sup> série, Vol. 5, N° 3, 1903, pp. 257–283.
- [101]. S. Govindjee and J. C. Simo, A micro-mechanically based continuum damage model for carbon black-filled rubbers incorporating Mullins effect, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 39, 1991, pp. 87–112.
- [102]. G. Marckmann, E. Verron, L. Gornet, G. Chagnon, P. Charrier and P. Fort, A theory of network alteration for the Mullins effect, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 50, 2002, pp. 2011 – 2028.
- [103]. J. Diani, B. Fayolle and P. Gilormini, A review on the Mullins effect, European Polymer Journal, Vol. 45, 2009, pp. 601–612.
- [104]. J. S. Bergström and M. C. Boyce, Constitutive modelling of the large strain time dependent behaviour of elastomers, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 46, 1998, pp. 931-954.
- [105]. R. Peyroux, A. Chrysochoos, C. Licht and M. Löbel, Thermomechanical couplings and pseudoelasticity of shape memory alloys, International Journal of Engineering Science, Vol. 36, 1998, pp.489-509.
- [106]. N. Bendorouche, B. Bestani and Z. Derriche, Influence de l'effet Mullins sur l'hystérésis du caoutchouc SBR 1502 chargé en fonction du nombre de cycles contrainte – déformation, African Journal of Science and Technology, Science and Engineering Series, Vol. 6, 2005, pp. 23 – 33.
- [107]. B. B. Boonstra, Role of particulate fillers in elastomer reinforcement: a review, Polymer, Vol. 20, 1979, pp. 691-704.
- [108]. J. Fröhlich, W. Niedermeier and H. D. Luginsland, The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement, Composites: Part A, Vol. 36, 2005, pp. 449-460.
- [109]. A. I. Medalia, Elastomers, reinforcement, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2<sup>nd</sup> edition, 2001, pp. 2475-2480
- [110]. Y. S. Zuyev, Reinforcement of polymers by finely dispersed fillers. Review, Polymer Science U.S.S.R., Vol. 21, 1979, pp. 1315-1836.
- [111]. D. Bulgin, Reinforcement of rubbers and plastics by particulate fillers, Composites: Part A, Vol. 2, 1971, pp. 165-169.

- [112]. K. K. Kar and A. K. Bhowmick, Medium strain hysteresis loss of natural rubber and styrene-butadiene rubber vulcanisates: a predictive model, *Polymer*, Vol. 40, 1999, pp. 683–694.
- [113]. L. Dewimille and L. Bokobza, Rôle de l'interface charge-matrice dans des réseaux de polydiméthyl siloxane (PDMS) renforcés par des particules de silice générées, Premier congrès interdisciplinaire sur les matériaux, Tours, 21-25 octobre 2002, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, France [en ligne], Agence Universitaire de la Francophonie, 2002, Disponible sur: <http://www.utbm.fr/index.php?pge=393> (Consulté le 13 novembre 2016).
- [114]. M. Fontanille and Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie de polymères*, Paris: Dunod, 2002. pp. 42, 43, 448.
- [115]. E. Planès, Influence des charges sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM chargés lors de leur vieillissement par irradiation, Thèse de Doctorat, Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2008, 253 p.
- [116]. Renforcement des élastomères, disponible sur: [https://www.google.dz/?gws\\_rd=cr&ei=z8DHUoGPCcPdswarnYGoBQ#q=elastom%C3%A8re%2Feffet+Payne%2Fpdf](https://www.google.dz/?gws_rd=cr&ei=z8DHUoGPCcPdswarnYGoBQ#q=elastom%C3%A8re%2Feffet+Payne%2Fpdf) (Consulté le 16/01/2014).
- [117]. J. L. Leblanc, Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds, *Progress in Polymer Science*, Vol. 27, 2002, pp. 627-687.
- [118]. B. Rieissxer, Theory of bound rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 18, 1974, pp. 2483-2491
- [119]. J. B. Donnet and E. Custodero, Reinforcement of elastomers by particulate fillers, In: J. E. Mark, B. Erman and F. R. Eirich, *Science and Technology of Rubber*, 3<sup>rd</sup> Edition, Elsevier: New York, 2005, pp. 367-400.
- [120]. International Carbon Black Association, Carbon black user's guide, safety, health, and environmental information, 2004, disponible sur: <http://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=2&cad=rja&ved=0CD0QFjAB&url, 2004> (Consulté le 16/01/2014).
- [121]. T. Q. Liu, S. J. Jia, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, R. Casado-Portilla and J. Belmont, Water-dispersible carbon black nanocomposites prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization in protic media, *Macromolecules*, Vol. 39, 2006, pp. 548-556.
- [122]. J. Léopoldès, C. Barreès, J. L. Leblanc and P. Georget, Influence of filler–rubber interactions on the viscoelastic properties of carbon-black-filled rubber compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 2004, pp. 577–588.
- [123]. D. J. Kohls and G. Beaucage, Rational design of reinforced rubber, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 6, 2002, pp. 183–194.

- [124]. N. Rattanasom, T. Saowapark and C. Deeprasertkul, Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler, *Polymer Testing*, Vol. 26, 2007, pp. 369 – 377.
- [125]. E. Demirhan, F. Kandemirli and M. Kandemirli, The effects of furnace carbon blacks on the mechanical and the rheological properties of SBR1502 styrene butadiene rubber, *Materials and Design*, Vol. 28, 2007, pp. 1326–1329.
- [126]. E. Demirhan, F. Kandemirli, M. Kandemirli and V. Kovalishyn, Investigation of the physical and rheological properties of SBR-1712 rubber compounds by neural network approaches, *Materials and Design*, Vol. 28, 2007, pp. 1737–1741.
- [127]. V. Collin, Etude rhé-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères, Thèse de Doctorat: Ecole des Mines de Paris, 2004, 227 p.
- [128]. R. Hui, Q. Yixin and Z. Suh, Reinforcement of styrene-butadiene rubber with silica modified by silane coupling agents: experimental and theoretical chemistry study, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 14, 2006, pp. 93-98.
- [129]. C. Yin, Q. Zhang and D. Gong, Preparation and properties of silica/styrene butadiene rubber masterbatches by latex co-coagulating technology, *Polymer Composites*, Vol. 35, 2014, pp. 1212-1219.
- [130]. Z. Peng, L. X. Kong, S. D. Li, Y. Chen and M. F. Huang, Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites: Its preparation and characterization, *Composites Science and Technology*, Vol. 67, 2007, pp. 3130–3139.
- [131]. C. R. G. Furtado, J. L. Leblanc and R. C. R. Nunes, Mica as additional filler in SBR - silica compounds, *European Polymer Journal*, Vol. 36, 2000, pp. 1717-1723.
- [132]. S. D. Li, Z. Peng, L.X. Kong, and J. P. Zhong, Thermal degradation kinetics and morphology of natural rubber/silica nanocomposites, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 6, 2006, pp. 541-546.
- [133]. A. Das, F. R. Costa, U. Wagenknecht and G. Heinrich, Nanocomposites based on chloroprene rubber: Effect of chemical nature and organic modification of nanoclay on the vulcanizate properties, *European Polymer*, Vol. 44, 2008, pp. 3456–3465.
- [134]. S. Chaoui, Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère: Approche expérimentale, Thèse de Doctorat: Université Ferhat Abbas, Sétif-1, 2011, 152 p.
- [135]. S. Sadhu and A. K. Bhowmick, Preparation and properties of styrene–butadiene rubber based nanocomposites: the influence of the structural and processing parameters, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 2003, pp. 698 –709.
- [136]. Q. Liu, Y. Zhang and H. Xu, Properties of vulcanized rubber nanocomposites filled with nanokaolin and precipitated silica, *Applied Clay Science*, Vol. 42, 2008, pp. 232 – 237.

- [137]. B. Rodgers and W. Waddell, The science of rubber compounding In: E. J. Mark, B. Erman and F. R. Eirich, Science and technology of rubber, 3<sup>rd</sup> Edition, New York: Elsevier, 2005.pp. 367-400.
- [138]. G. Ramorino, F. Bignotti, S. Pandini and T. Riccò, Mechanical reinforcement in natural rubber/organoclay nanocomposites, Composites Science and Technology, Vol. 69, 2009, pp. 1206–1211.
- [139]. M. Arroyo, M.A. López-Manchado and B. Herrero, Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds, Polymer, Vol. 44, 2003, pp. 2447–2453.
- [140]. L. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, Y. Sui and D. Yu, Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, 2000, pp. 1873–1878.
- [141]. P. Bala, B. K. Samantaray, S. K. Srivastava and G. B. Nando, Organomodified montmorillonite as filler in natural and synthetic rubber, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, 2004, pp. 3583–3592.
- [142]. L. F. Valadares, C. A. P. Leite and F. Galembeck, Preparation of natural rubber–montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer–platelet adhesion, Polymer, Vol. 47, 2006, pp. 672–678.
- [143]. F. Xie, E. Pollet, P. J. Halley and L. Avérous, Starch-based nano-biocomposites, Progress in Polymer Science, Vol. 38, 2013, pp. 1590-1628.
- [144]. J. L. Willett, Starch in polymer compositions In: J.L. Willett, J. B. Miller and R. Whistler, Starch chemistry and technology (Food science and technology, international series), 3<sup>rd</sup> edition, New York: 2009, pp. 719-726.
- [145]. R. A. Buchanan, O. E. Weislogel, C. R. Russell, and C. E. Rlst, Zinc starch xanthate in latex master batching, Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, Vol. 7, 1968, pp. 155-158.
- [146]. R. A. Buchanan, W. F. Kwolek, H. C. Katz, and C. R. Russell, Influence of starch type and concomitant variables in reinforcement of styrene-butadiene rubbers, Die Starke, Vol. 23, 1971, pp. 350-359,.
- [147]. R. A. Buchanan, Starch xanthide styrene-butadiene rubbers. Effect of prolonged water immersion, Die Starke, Vol. 26, 1974, pp. 165-172.
- [148]. H. C. Katz, W. F. Kwolek, R. A. Buchanan, W. M. Doane and C. R. Russell, Influence of Amylose Content of Starch Upon the Water Resistance of Starch-Reinforced Styrene-Butadiene Rubbers, Die Starke, Vol. 26, 1974, pp. 201-206.
- [149]. R. J. Dennenberg and E. B. Bagley, Filler Crosslinking by diisocyanate in a starch xanthide-reinforced Elastomer, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 19, 1975, pp. 519-530.

- [150]. H. C. Katz, W. F. Kwolek, R. A. Buchanan, W. M. Doane and C. R. Russell, High-amylose starch xanthides in rubber. The effect of coupling agent and filler on properties of starch reinforced styrene-butadiene rubbers, *Die Starke*, Vol. 28, 1976, pp. 211-215.
- [151]. S. S. Song, H. B. Qi and Y. P. Wu, Preparation and properties of water-absorbent composites of chloroprene rubber, starch, and sodium acrylate, *Polymers Advanced Technologies*, Vol. 22, 2011, pp. 1778–1785.
- [152]. Y. P. Wu, M. Q. Ji, Q. Qi, Y. Q. Wang, and L. Q. Zhang, Preparation, Structure, and properties of starch/rubber composites prepared by co-coagulating rubber latex and starch paste, *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 25, 2004, pp. 565–570.
- [153]. Y. P. Wu, Q. Qi, G. H. Liang and L. Q. Zhang, A strategy to prepare high performance starch/rubber composites: In situ modification during latex compounding process, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 65, 2006, pp. 109–113.
- [154]. Z. F. Wang, Z. Peng, S. D. Li, H. Lin, K. X. Zhang, X. D. She and X. Fu, The impact of esterification on the properties of starch/natural rubber composite, *Composites Science and Technology*, Vol. 69, 2009, pp. 1797–1803.
- [155]. C. Liu, Y. Shao and D. Jia, Chemically modified starch reinforced natural rubber composites, *Polymer*, Vol. 49, 2008, pp. 2176–2181.
- [156]. M. Mondragón, E.M. Hernández, J.L. Rivera-Armenta and F.J. Rodríguez-González, Injection molded thermoplastic starch/natural rubber/clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 77, 2009, pp. 80–86.
- [157]. H. Tang, Q. Qi, Y. Wu, G. Liang, L. Zhang and J. Ma, Reinforcement of elastomer by starch, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 291, 2006, pp. 629 – 637.
- [158]. M. Valodkar, Synthesis and characterization of bionanocomposites of natural rubber, Thèse de Doctorat, Baroda: University of Baroda, India, 2012, 207 p.
- [159]. E. Bouthegourd, K. R. Rajisha, N. Kalarical, J. M. Saiter and S. Thomas, Natural rubber latex/potato starch nanocrystal nanocomposites: Correlation morphology/electrical properties, *Materials Letters*, Vol. 65, 2011, pp. 3615–3617.
- [160]. H. Angellier, L. Choisnard, S. Molina-Boisseau, P. Ozil and A. Dufresne, Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology, *Biomacromolecules*, Vol. 5, 2004, pp. 1545-1551.
- [161]. H. Angellier, L. Choisnard, S. Molina-Boisseau, M. Naceur Belgacem and A. Dufresne, Surface chemical modification of waxy maize starch nanocrystals, *Macromolecules*, Vol. 38, 2005, pp.3783-3792.
- [162]. H. Angellier, L. Choisnard, S. Molina-Boisseau and A. Dufresne, Mechanical properties of waxy maize starch nanocrystal reinforced natural rubber, *Macromolecules*, Vol. 38, 2005, pp. 9161-9170.

- [163]. A. Y. Coran, Vulcanization, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 17, New York: John Wiley and Sons, 1989, pp. 666-698.
- [164]. R. L. Fan, Y. Zhang, F. Li, Y. X. Zhang, K. Sun and Y. Z. Fan, Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-filled natural rubber vulcanizates, *Polymer Testing*, Vol. 20, 2001, pp. 925–936.
- [165]. P. J. Flory, Statistical mechanics of swelling of polymer networks, *Journal of Chemistry and Physics*, Vol. 18, 1950, pp. 108–111.
- [166]. B. Erman, Rubber elasticity, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2<sup>nd</sup> edition, New York: Elsevier, 2001, pp. 8227-8237.
- [167]. W. C. Wake, K. Tidd and M. J. R. Loadman, Analysis of rubber and rubber-like polymers, 3<sup>ème</sup> edition, London: Applied science publishers, 1983, pp.20-38.
- [168]. M. Ahmadi and A. Shojaei, Cure kinetic and network structure of NR/SBR composites reinforced by multiwalled carbon nanotube and carbon blacks, *Thermochimica Acta*, Vol. 566, 2013, pp. 238– 248.
- [169]. M. Amin, G. M. Nasr, G. Attia and A. S. Gomaa, Determination of the crosslink density of conductive ternary rubber vulcanizates by solvent penetration, *Materials Letters*, Vol. 28, 1996, pp. 207-213.
- [170]. P. J. Flory, Molecular theory of rubber elasticity, *Polymer*, Vol. 20, 1979, pp. 1317-1320.
- [171]. I. Surya, H. Ismail and A.R. Azura, Alkanolamide as an accelerator, filler-dispersant and a plasticizer in silica- filled natural rubber compounds, *Polymer Testing*, Vol. 32, 2013, pp. 1313 – 1321.
- [172]. G. Kraus, Swelling of filler-reinforced vulcanizates, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 7, 1963, pp. 861-871.
- [173]. M. J. He, H. D. Zhang, W. X. Chen and X. X. Dong, *Polymer physics*, 3<sup>rd</sup> edition, Shanghai PRC: Fudan University Press; 2007. p. 51.
- [174]. I. Mohammed-Ziegler, Z. Hórvölgyi, A. Tóth, W. Forsling and A. Holmgren, Wettability and spectroscopic characterization of silylated wood samples, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 17, 2006, pp. 932–939.
- [175]. J. H. Kim, D. S. Shin, M. H. Han, O. W. Kwon, H. K. Lee, S. G. Lee, H. D. Ghim, J. M. Park, S. S. Han, S. K. Noh and W. S. Lyoo, Surface free energy analysis of poly(vinyl alcohol) films having various molecular parameters, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 105, 2007, pp. 424–428.
- [176]. A. Wolkenhauer, G. Avramidis, E. Hauswald, H. Militz and W. Viöl, Sanding vs. plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 29, 2009, pp. 18 – 22.

- [177]. G. Couarraze and J. L. Grossiord, *Initiation à la rhéologie*, 2<sup>ème</sup> édition, Paris: Lavoisier, 1991.
- [178]. R. P. Kumar, K.C. M. Nair, S. Thomas, S.C. Schit and K. Ramamurthy, Morphology and melt rheological behaviour of short-sisal-fibre-reinforced SBR composites, *Composites Science and Technology*, Vol. 60, 2000, pp. 1737-1751.
- [179]. C. Yang and Z. Li, A study of wall slip in the capillary flow of a filled rubber compound, *Polymer Testing*, Vol. 37, 2014, pp. 45–50.
- [180]. J. A. Brydson, *Flow Properties of Polymer Melts*, 2<sup>nd</sup> edition, London: George Godwin Ltd, 1981, pp. 1–17.
- [181]. J. L. White JL, In: J.E. Mark, B. Erman B and F.R. Eirich, *Science and technology of rubber*, 3<sup>rd</sup> edition, New York: Elsevier, 2005, pp. 257-338.
- [182]. K.R. Rajisha, H.J. Maria, L.A. Pothan, Z. Ahmad and S. Thomas, Preparation and characterization of potato starch nanocrystal reinforced natural rubber nanocomposites, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 67, 2014, pp. 147–153
- [183]. S. A. Oleyaei, Y. Zahedi, B. Ghanbarzadeh and A. A. Moayedi, Modification of physicochemical and thermal properties of starch films by incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 89, 2016, pp. 256–264.
- [184]. D. Zheng, *Modification des propriétés de surface de matériaux lignifiés: Impact d'un greffage par voie physique*, Thèse de doctorat: Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement de Paris, 2011, 218 p.
- [185]. A.D. Evers, The size distribution among starch granules in wheat endosperm, *Starch Stärk*, Vol. 25, 1973, pp. 303-304.
- [186]. A. D. Evers, Scanning electron microscopy of wheat starch, *Starch Stärk*, Vol. 23, 1971, pp. 157-162.
- [187]. S. G. Choi and W. L. Kerr, Swelling characteristics of native and chemically modified wheat starches as a fonction of heating temperature and time, *Starch Stärk*, Vol. 56, 1971, pp. 181-189.
- [188]. G. R. Cotten, Mixing of carbon black with rubber I. Measurements of dispersion rate by changes in mixing torque, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 57, 1984, pp. 118-133.
- [189]. A. Y. Coran, J. –B. Donnet, The dispersion of carbon black in rubber part II. The kinetics of dispersion in natural rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 65, 1992, pp. 999-1015.
- [190]. R. Chandra and R. Rustgi, Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 56, 1997, pp. 185-202.

- [191]. S. Lasmi, Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice, Thèse de magister, Sétif: Université Sétif-1, 2014, 145 p.
- [192]. I. Franta, , Elastomer and Rubber Compounding Materials, Eds., Elsevier: New York, 1989 Chapter 6, p. 450.
- [193]. F. Dimier, B. Vergnes and M. Vincent, Le glissement à la paroi d'un mélange de caoutchouc naturel, *Rhéologie*, Vol. 1, 2002, pp. 35-39.
- [194]. J. L. White, Rheological behavior and boundary condition characteristics of rubber compounds, *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, Vol. 50, 1992, pp.109-132.
- [195]. J. L. White, Y. Wang, A. I. Isayev, N. Na kajima, F. C. Weissert, K. Min, Modeling of shear viscosity behavior and extrusion through dies for rubber compound, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 60, 1987, pp. 337-360.
- [196]. P. Mourniac, J. F. Agassant and B. Vergnes, Determination of the wall slip velocity in the flow of a SBR compound, *Rheologica Acta*, Vol. 31, 1992, pp. 565-574.
- [197]. F. Dimier, Injection de systèmes réactifs: détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation, Thèse de doctorat: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003, 260 p.
- [198]. A. M. Peres, R. R. Pires and R. L. Oréface, Evaluation of the effect of reprocessing on the structure and properties of low density polyethylene/thermoplastic starch blends, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 136, 2016, pp. 210–215.
- [199]. A. Tara, F. Berzin, L. Tighzert et S. Moughamir, Mesure en ligne du comportement visqueux d'un amidon de blé en cours d'extrusion. Application à la cationisation, *Rhéologie*, Vol. 8, 2005, pp. 5-12.
- [200]. S. Djellali, Elaboration caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA, Thèse doctorat, Sétif: Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2014, 198 p.
- [201]. A. S. Davidovic, Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles - Application à l'emballage alimentaire, Thèse de doctorat: Université du Sud Toulon-Var:Toulon, 2006, 201 p.
- [202]. J.L. Leblanc, *Rhéologie des élastomères et mise en œuvre des polymères*, Belgique: Artel, 1996.
- [203]. A. Mongruel and M. Cartault, Nonlinear rheology of styrene-butadiene rubber filled with carbon-black or silica particles, *Journal of Rheology*, Vol. 50, 2006, pp. 115-135.
- [204]. V. Collin and E. Peuvrel-Disdier, Dispersion mechanisms of carbon black in an elastomer matrix, *Elastomery*, 2005, Vol. 9, pp. 9-15.

- [205]. I. Judicaël Boudimbou, Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère, Thèse de doctorat: Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011, 206 p.
- [206]. P. Grau, Etude de la structuration de mélanges d'élastomères chargés silice; impact sur leurs propriétés dissipatives et de renfort, Thèse de doctorat: Université Claude Bernard Lyon 1, 2006, 244 p.
- [207]. X. L. Wang, K. K. Yang and Y. Z. Wang, Properties of starch blends with biodegradable polymers, *Journal of Macromolecular Science Part C—Polymer Reviews*, Vol. C 43, 2003, pp. 385–409.
- [208]. M. A. López-Manchado, J. L. Valentín, J. Carretero, F. Barroso and M. Arroyo, Rubber network in elastomer nanocomposites, *European Polymer Journal*, Vol. 43, 2007, pp.4143-4150.
- [209]. J. Wu, W. Xing, G. Huang, H. Li, M. Tang, S. Wu and Y. Liu, Vulcanization kinetics of graphene/natural rubber nanocomposites, *Polymer*, Vol. 54, 2013, pp. 3314-3323.
- [210]. X. W. Zhou, Y. F. Zhu, J. Liang, Preparation and properties of powder styrene–butadiene rubber composites filled with carbon black and carbon nanotubes, *Materials Research Bulletin*, Vol. 42, 2007, pp. 456–464.
- [211]. C. Nakason, A. Kaesaman and K. Eardrod. Cure and mechanical properties of natural rubber- g -poly(methyl methacrylate) – cassava starch compounds. *Materials Letters*, Vol.59, 2005, pp. 4020-4025.
- [212]. H. Ismail, S.M. Shaari and N. Othman. The effect of chitosan loading on the curing characteristics, mechanical and morphological properties of chitosan-filled natural rubber (NR), epoxidised natural rubber (ENR) and styrene-butadiene rubber (SBR) compounds. *Polymer Testing*, Vol. 30, 2011, pp. 784-790.
- [213]. H. Ismail, J. M Nizam and H.P.S Abdul Khalil, The effect of a compatibilizer on the mechanical properties and mass well of white rice husk ash filled natural rubber/linear low density polyethylene blends, *Polymer Testing*, Vol. 20, 2001, pp. 125-133.
- [214]. H. Ismail, H. D Rozman and R. M Jaffri, Oil palm wood flour reinforced epoxidized natural rubber composites: The effect of filler content and size. *European Polymer Journal*, Vol. 33, 1997, pp. 10–12.
- [215]. R. M Mariano, P. H.S Picciani, R. C. R Nunes and L. L. Y Visconte. Preparation, structure, and properties of montmorillonite/cellulose II/natural rubber nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 120, 2011, pp. 458-465.
- [216]. M. C Li, X. Ge and U. R Cho. Emulsion grafting vinyl monomers onto starch for reinforcement of styrene-butadiene rubber. *Macromolecular Research*, Vol. 21, 2013, pp. 519-528.

- [217]. S. Siriwardena, H. Ismail and U.S Ishiaku. Effect of mixing sequence in the preparation of white rice husk ash filled polypropylene/ethylene-propylene-diene monomer blend, *Polymer Testing*, Vol. 20, 2001, pp. 105-113.
- [218]. H. Ismail and S.M Shaari. Curing characteristics, tensile properties and morphology of palm ash/halloysite nanotubes/ethylene-diene-propylene monomer (EPDM) hybrid composites. *Polymer Testing*, Vol. 29, 2010, pp. 872-878.
- [219]. G. Sui, W. H. Zhong, X. P. Yang and Y. H. Yu, Curing kinetics and mechanical behavior of natural rubber reinforced with pretreated carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 485, 2008, pp. 524–531.
- [220]. R. Caborgan, Contribution a l'analyse expérimentale du comportement thermomecanique du caoutchouc naturel, Thèse doctorat: Université Montpellier II, 2011, 141 p.
- [221]. J. M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy and Y. Bomal, Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber, *Polymer*, Vol. 48, 2007, pp. 6893-6901.
- [222]. A. K. Ghosh, S. Maiti, , B. Adhikari, G. S. Ray and S. K. Mustafi, Effect of Modified Carbon Black on the Properties of Natural Rubber Vulcanizate. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, 1997, pp. 683-693.
- [223]. M. Arroyo, M. A. López-Manchado and B. Herrero, Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds, *Polymer*, Vol. 44, 2003, pp. 2447-2453.
- [224]. L. Yu and G. Christie, Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 46, 2001, pp. 179-184.
- [225]. A. A. A. Solima, N. A. El-Shinnawy and F. Mobarak, Thermal behaviour of starch and oxidized starch, *Thermochimica Acta*, Vol. 296, 1997, pp. 149-153.
- [226]. D. LeCorre, J. Bras and A. Dufresne, Influence of native starch's properties on starch nanocrystals thermal properties, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 87, 2012, pp. 658 –666.
- [227]. S. Knappe, and C. Urso, Applications of thermal analysis in the rubber industry, *Thermochimica Acta*, Vol. 227, 1993, pp. 35-42.
- [228]. S. A. Riyajan, Robust and biodegradable polymer of cassava starch and modified natural rubber, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 134, 2015, pp. 267–277.

## Résumé

Dans le cadre de la protection de l'environnement et en vue de substituer le noir de carbone et la silice, charges classiques conventionnelles dans l'industrie pneumatique, par une charge d'origine naturelle, renouvelable, obtenue à partir de la biomasse en occurrence l'amidon, des formulations ainsi que des vulcanisats à base de NR et de SBR contenant différents teneurs en amidon de blé ont été préparés et étudiés. L'objectif global est d'évaluer le comportement physico-chimique, morphologique, rhéologique, mécanique et thermique de ces différents matériaux avant et après vulcanisation. Les résultats ont montré que la préparation des mélanges ainsi que leur vulcanisation sont réalisables avec les moyens destinés aux caoutchoucs. L'addition de l'amidon a montré que les propriétés dépendent de la nature de la gomme utilisée ainsi que de la quantité de l'amidon. Les propriétés mécaniques des vulcanisats en NR et en SBR dépendent de la quantité d'amidon, mais ce dernier reste une charge non renforçante et l'ensemble des propriétés sont acceptables.

**Mots-clés:** NR, SBR, Amidon, Propriétés Rhéologiques, Propriétés mécaniques dynamiques, cinétique de vulcanisation, DSC, ATG.

## Abstract

As a part of the environmental protection and in order to substitute black carbon and silica, which are classical fillers conventionally used in the tyre industry, by a renewable source filler obtained from the biomass, exactly starch, compounds and vulcanizates based on NR and SBR loaded with different contents of wheat starch were prepared and studied. The overall objective of this thesis is to assess the physico-chemical, morphological, rheological, mechanical and thermal behavior of these different materials before and after vulcanization. The results showed that the preparation of the mixtures and their vulcanization can be carried out with the means intended for the rubbers. The addition of starch showed that the properties depend on the nature of the gum used as well as the quantity of starch. The mechanical properties of NR and SBR vulcanizates depend on the amount of starch, but the latter remains as non-reinforcing filler and the overall properties are acceptable.

**Key words:** NR, SBR, Starch, Rheological properties, Dynamic mechanical properties, Kinetic of vulcanization, DSC, TGA.

## ملخص

في إطار المحافظة على المحيط البيئي من أجل استبدال الكربون الأسود والسيليكا اللذان يستعملان في صناعة الإطارات المطاطية، بالنشأ ذو مصدر نباتي متجدد، كمكون رئيسي مع المطاط، قمنا بتحضير ودراسة عدة عينات من المطاط (NR و SBR) التي تحتوي على نشأ القمح بنسب مختلفة الخاضعة وغير خاضعة لعملية الفلكنة. يهدف هذا البحث إلى دراسة الخواص الفيزيوكيميائية، البنيوية، الريولوجية، الميكانيكية والحرارية لهذه المواد المختلفة قبل وبعد عملية الفلكنة. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن تحضير الخلط و فلكنتها وتتنع نظام انضاجها ممكن باستعمال وسائل تصنيع المطاط. كما أن عملية إضافة النشأ بينت أن الخصائص تعتمد على طبيعة المطاط المستعمل ولم يلاحظ أي تعزيز للمواصفات الميكانيكية للمواد المفلكنة بسبب وجود ضعف في آليات التشتت بين المطاط و جزيئات النشأ ولكن تبقى هذه الخصائص مقبولة.

**الكلمات المفاتيح:** NR، نشأ، SBR، الخصائص الريولوجية، الخصائص الميكانيكية الديناميكية، سرعة الانضاج، DSC، ATG.