

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

Université Ferhat Abbas – Sétif-1-

THÈSE

Présentée à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie des polymères

Par

BENMESLI Samia

Thème

**Effet de la modification chimique du Caoutchouc Naturel
sur les propriétés du Caoutchouc Naturel Thermoplastique.**

Soutenue le 06/01/2016

devant un Jury composé de:

Nacerddine. HADDAOUI	Professeur à l'université Ferhat ABBAS, Sétif-1	Président
Farid. RIAHI	Professeur à l'université Ferhat ABBAS, Sétif-1	Directeur de thèse
Djafer. BENACHOUR	Professeur à l'université Ferhat ABBAS, Sétif-1	Examineur
Tahar. BENDAIKHA	Professeur à l'université de Batna-1	Examineur
Amar. BOUKERROU	Professeur à l'université Abderrahmane Mira, Bejaïa	Examineur
Hocine. DJIDJELLI	Professeur à l'université Abderrahmane Mira, Bejaïa	Examineur

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je peux en premier lieu rendre ma profonde gratitude à Dieu qui m'a donné la force et la patience pour réaliser ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements à mon encadreur Professeur F. Riahi pour son suivi le long de mon travail, pour ses conseils judicieux et son encouragement durant la réalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier le Professeur N. HADDAOUI pour le grand honneur qu'il me fait en présidant le jury.

Je voudrais remercier chacun des membres du jury : Pr. D. Benachour, professeur à l'université Ferhat ABBAS Sétif 1, Pr. T. Bendaikha, professeur à l'université de Batna 1, Pr. A. Boukerrou et Pr. H. Djidjelli, professeurs à l'université Abderrahmane Mira de Bejaïa d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur Dahoun Abdesselam, Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy (France) de m'avoir accueilli dans son laboratoire et me faire profiter des ses riches connaissances scientifiques.

Aussi Je remercie Messieurs : Angel Marcos Fernadez et Andres Rodriguez, chercheurs à Instituto de Ciencia et Tecnologia de Polimeros (Madrid) de m'avoir accueilli dans leur laboratoire ainsi que pour leurs aides le long de mon stage à Madrid.

Enfin j'adresse mes vifs remerciements à tout le personnel du laboratoire des polymères spécifiquement : Benmekideche Abdelhakim et Khitas Moncef qui m'ont aidée jusqu'à la fin.

Je remercie aussi tous mes amis et ma famille et tous les gens qui m'ont aidée

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE	iii
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES ABREVIATIONS	xii
INTRODUCTION GENERALE	2
 CHAPITRE I : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES A BASE DU CAOUTCHOUC NATUREL (TPNR)	
I.1. Le caoutchouc naturel.....	6
I.1.1. Structures et propriétés.....	6
I.1.2. Modification chimique du caoutchouc naturel.....	8
I.1.2.1. Modification par réarrangement des liaisons sans introduction.....	
de nouveaux atomes.....	8
I.1.2.2. Modification par attachement de nouveaux groupements.....	
(réaction d'addition ou de substitution sur la double liaison).....	11
I.1.2.3. Modification par greffage d'un monomère sur la double liaison..	13
I.2. Le polypropylène.....	15
I.2.1. Structures et propriétés.....	15
I.2.2. Modification chimique du polypropylène.....	16
I.2.2.1. Modification par greffage.....	16
I.2.2.2. Modification par réticulation.....	17
I.3. Les élastomères thermoplastiques.....	20
I.3.1. Classes des élastomères thermoplastiques.....	21
I.3.2. Applications des élastomères thermoplastiques.....	22
I.3.3. Les élastomères thermoplastiques à base du caoutchouc naturel (TPNR). 22	
I.3.3.1. Les grades souples du TPNR.....	23
I.3.3.2. Les grades durs du TPNR.....	23
I.3.3.3. Préparation des TPNR.....	23
I.3.3.4. Vulcanisation dynamique des TPNR.....	24
I.3.3.5. Moulage et extrusion des TPNR.....	24
I.3.3.6. Propriétés des TPNR.....	25
I.4. Travaux de recherches réalisés sur les TPNR	27

I.4.1. Travaux de recherches réalisés sur les TPNR modifiés physiquement....	27
I.4.2. Travaux de recherches réalisés sur les TPNR modifiés chimiquement...	28

CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.1. Matériaux.....	38
II.1.1. Les polymères.....	38
II.1.2. Le peroxyde.....	38
II.1.3. L'anhydride maléique (MA).....	38
II.1.4. Le soufre.....	38
II.1.5. Le Monosulfure de Tétra Méthyl Thiurame (TMTM).....	39
II.1.6. L'oxyde de zinc (ZnO).....	39
II.1.7. L'acide stéarique	39
II.2. Préparation du caoutchouc naturel greffé par l'anhydride maléique.....	39
II.3. Préparation du polypropylène greffé par l'anhydride maléique.....	39
II.4. Préparation des mélanges.....	40
II.5. Préparation des échantillons.....	41
II.6. Techniques de caractérisation.....	41
II.6.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	41
II.6.2. Détermination du taux de greffage du MA sur le NR.....	41
II.6.3. Détermination du taux de greffage du MA sur le PP.....	42
II.6.4. Détermination des propriétés rhéologiques	42
II.6.5. Indice de gonflement.....	43
II.6.6. Détermination des propriétés en traction.....	43
II.6.7. L'analyse mécanique dynamique (DMA).....	43
II.6.8. La déformation rémanente après compression.....	44
II.6.9. Morphologie.....	44
II.6.10. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	45
II.6.11. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	45

CHAPITRE III : ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE FTIR ET PROPRIETES RHEOLOGIQUES

III.1. Caractérisation de la réaction de greffage de l'anhydride maléique.....	
sur le caoutchouc naturel.....	47
III.2. Caractérisation de la réaction de greffage de l'anhydride maléique.....	49

sur le polypropylène.....	
III.3. Détermination des taux de greffage du MA sur le NR et sur le PP.....	49
III.4. Etude des plastogrammes.....	49
III.4.1. Effet de la modification chimique du caoutchouc naturel et du Polypropylène sur la variation du torque.....	49
III.4.2. Effet de la vulcanisation dynamique sur la variation du torque.....	50
III.5. Etudes des propriétés rhéologiques (courbes d'écoulement).....	53
III.5.1. Effet de la modification chimique du caoutchouc naturel et du polypropylène.....	53
III.5.2. Effet de la vulcanisation dynamique.....	59
III.6. Indice de gonflement.....	63
CHAPITRE IV : PROPRIETES MECANIQUES, MECANIQUES DYNAMIQUES, MORPHOLOGIQUES ET THERMIQUES	
IV.1. Propriétés mécaniques.....	67
IV.1.1. Etude des propriétés en traction.....	67
IV.1.1.1. Effet de la modification chimique du caoutchouc naturel..... et du polypropylène.....	67
IV.1.1.2. Effet de la vulcanisation dynamique.....	68
IV.1.2. Etude de la déformation rémanente après compression.....	73
IV.2. Propriétés mécaniques dynamiques.....	74
IV.2.1. Effet de la modification chimique du NR et du PP.....	74
IV.2.2. Effet de la vulcanisation dynamique.....	80
IV.3. Analyse morphologique.....	84
IV.3.1. Etude de la morphologie avant extraction de la phase PP.....	84
IV.3.2. Etude de la morphologie après extraction de la phase PP.....	86
IV.4. Etude des propriétés thermiques.....	89
IV.4.1. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	89
IV.4.1.1. Effet de la modification chimique du NR et du PP.....	89
IV.4.1.2. Effet de la vulcanisation dynamique.....	93
IV.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	94
CONCLUSIONS	100
PERSPECTIVES	103
REFERENCES	105

LISTE DES TABLEAUX

N° du tableau	Titre du tableau	Page
Tableau II.1	Caractéristiques des deux polymères de base	38
Tableau II.2	Ingrédients des deux systèmes de la vulcanisation	40
Tableau IV.1	Valeurs de E'' , $\tan \delta$, T_g , T_β des différents mélanges	79
Tableau IV.2	Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) des différents mélanges.	91
Tableau IV.3	Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des différents mélanges	98

LISTE DES FIGURES

N° de la figure	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Structure chimique du polyisoprène 1,4 Cis	7
Figure I.2	Structure chimique du Trans de la gutta-percha	7
Figure I.3	La cyclisation du caoutchouc naturel	9
Figure I.4	La dépolymérisation du caoutchouc naturel par la lumière ultraviolette et le nitrobenzène	10
Figure I.5	La dépolymérisation du caoutchouc naturel par le couple air/phénylhydrazine	10
Figure I.6	L'hydrochloruration du caoutchouc naturel	11
Figure I.7	Hydrogénation du caoutchouc naturel	12
Figure I.8	Epoxydation du caoutchouc naturel	12
Figure I.9	Greffage d'un polymère sur le caoutchouc naturel	13
Figure I.10	Le greffage du caoutchouc naturel par l'anhydride maléique en solution	14
Figure I.11	Le greffage du caoutchouc naturel par l'anhydride maléique sous l'action de cisaillement	15
Figure I.12	Tacticité du polypropylène	16
Figure I.13	Mécanisme de greffage du Polypropylène par l'anhydride maléique	17
Figure I.14	Principe du greffage en deux étapes	18
Figure I.15	Structures des élastomères thermoplastiques	21
Figure I.16	La réticulation entre le PCL et l'ENR en présence du DCP	29
Figure I.17	Mécanisme de la décomposition du peroxyde DCP	31
Figure I.18	Spectres IRTF du NR et NR-g-MA greffé par 10 pcr de MA	33
Figure I.19	Spectres IRTF du PP et PP-g-MA greffé par 7 % du MA	34
Figure I.20	Formation des micelles dans le mélange NR-g-MA/PP (60/40) dans le cas d'une concentration élevée d'agent compatibilisant (b)	35

Figure III.1	Spectres IRTF de MA (a), NR (b), NR-g-MA (c)	48
Figure III.2	Spectres IRTF de MA (a), PP (b), PP-g-MA (c)	48
Figure III.3	Plastogrammes des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA	50
Figure III.4	Plastogrammes du mélange NR/PP vulcanisé par le soufre et par le peroxyde	51
Figure III.5	Plastogrammes du mélange NR-g-MA/PP vulcanisé par le soufre et par le peroxyde	52
Figure III.6	Plastogrammes du mélange NR-g-MA/PP-g-MA vulcanisé par le soufre et par le peroxyde	52
Figure III.7	Valeurs maximales du torque des mélanges vulcanisés et non vulcanisés	53
Figure III.8	Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement du NR et PP à $T_1=180^\circ\text{C}$ et à $T_2=190^\circ\text{C}$	55
Figure III.9	Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement du NR, NR-g-MA, PP et PP-g-MA à $T=180^\circ\text{C}$	55
Figure III.10	Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement du NR et PP à $T_1=180^\circ\text{C}$ et à $T_2=190^\circ\text{C}$	56
Figure III.11	Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement du NR, NR-g-MA, PP et PP-g-MA à $T=180^\circ\text{C}$	56
Figure III.12	Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA à $T=180^\circ\text{C}$	58
Figure III.13	Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA à $T=180^\circ\text{C}$	58
Figure III.14	Variation de l'indice d'écoulement des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA à $T_1=180^\circ\text{C}$ et à $T_2=190^\circ\text{C}$	59
Figure III.15	Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges non vulcanisés et vulcanisés par le soufre à $T=180^\circ\text{C}$	61
Figure III.16	Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges non vulcanisés et	61

vulcanisés par le peroxyde à $T=180^{\circ}\text{C}$

Figure III.17	Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges non vulcanisés et vulcanisés par le soufre à $T=180^{\circ}\text{C}$	62
Figure III.18	Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges non vulcanisés et vulcanisés par le peroxyde à $T=180^{\circ}\text{C}$	62
Figure III.19	Valeurs de l'indice d'écoulement des différents mélanges vulcanisés et non vulcanisés à $T_1=180^{\circ}\text{C}$ et à $T_2=190^{\circ}\text{C}$	63
Figure III.20	Indice de gonflement des différents mélanges vulcanisés et non vulcanisés	64
Figure IV.1	Courbes contrainte-déformation des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA	68
Figure IV.2	Courbes contrainte-déformation des mélanges vulcanisés par le soufre et non vulcanisés	70
Figure IV.3	Courbes contrainte-déformation des mélanges vulcanisés par le peroxyde et non vulcanisés	70
Figure IV.4	Comparaison des comportements (contrainte-déformation) des mélanges vulcanisés par le soufre et par le peroxyde	71
Figure IV.5	Valeurs du module d'élasticité des différents mélanges	71
Figure IV.6	Valeurs de la déformation à la rupture des différents mélanges	72
Figure IV.7	Valeurs de la contrainte à la rupture des différents mélanges	72
Figure IV.8	Valeurs de la déformation rémanente après compression des mélanges vulcanisés par le soufre et par le peroxyde	73
Figure IV.9	Variation du module de conservation en fonction de la température des matériaux NR, NR-g-MA, PP et PP-g-MA	75
Figure IV.10	Variation du module de perte en fonction de la température des matériaux NR, NR-g-MA, PP et PP-g-MA	75
Figure IV.11	Variation du facteur de perte en fonction de la température des matériaux NR, NR-g-MA, PP et PP-g-MA	76
Figure IV.12	Variation du facteur de perte en fonction de la température des matériaux PP et PP-g-MA	76

Figure IV.13	Variation du module de conservation en fonction de la température des matériaux NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA	77
Figure IV.14	Variation du module de perte en fonction de la température des matériaux NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA	78
Figure IV.15	Variation du facteur de perte en fonction de la température des matériaux NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA	79
Figure IV.16	Variation du module de conservation en fonction de la température des matériaux vulcanisé par le soufre	80
Figure IV.17	Variation du module de conservation en fonction de la température des matériaux vulcanisés par le peroxyde	81
Figure IV.18	Variation du module de perte en fonction de la température des matériaux vulcanisés par le soufre	82
Figure IV.19	Variation du module de perte en fonction de la température des matériaux vulcanisés par le peroxyde	82
Figure IV.20	Variation du facteur de perte en fonction de la température des matériaux vulcanisés par le soufre	83
Figure IV.21	Variation du facteur de perte en fonction de la température des matériaux vulcanisés par le peroxyde	83
Figure IV.22	Micrographes des mélanges NR/PP (a) et NR-g-MA/PP-g-MA (b)	84
Figure IV.23	Micrographes des mélanges avant extraction : NR/PP/S ₈ (c), NR/PP/DCP (d), NR-g-MA/PP-g-MA/S ₈ (e), NR-g-MA/PP-g-MA/DCP (f)	85
Figure IV.24	Schéma représentatif du développement de la morphologie du blend EPDM/PP vulcanisé dynamiquement	86
Figure IV.25	Micrographes des mélanges après extraction du PP : NR/PP (a), NR-g-MA/PP-g-MA (b), NR/PP/S ₈ (c), NR-g-MA/PP-g-MA/S ₈ (d), NR/PP/DCP (e), NR-g-MA/PP-g-MA/DCP (f)	87
Figure IV.26	Thermogrammes de DSC des matériaux PP (a) et PP-g-MA (b)	90
Figure IV.27	Thermogrammes de DSC des matériaux PP (a) et PP-g-MA (b)	90
Figure IV.28	Thermogrammes DSC des matériaux NR (a) et NR-g-MA (b)	91

Figure IV.29	Thermogrammes DSC des matériaux NR/PP (a), NR-g-MA/PP (b) et NR-g-MA/PP-g-MA (c)	92
Figure IV.30	Thermogrammes DSC des matériaux NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA	92
Figure IV.31	Thermogrammes DSC du matériau NR-g-MA/PP-g-MA Vulcanisé par le soufre et par le peroxyde	93
Figure IV.32	Thermogrammes DSC du matériau NR-g-MA/PP-g-MA Vulcanisé par le soufre et par el peroxyde	94
Figure IV.33	Thermogramme ATG du mélange NR/PP/S ₈	95
Figure IV.34	Thermogramme ATG du mélange NR/PP/DCP	95
Figure IV.35	Thermogramme ATG du mélange NR-g-MA/PP/S ₈	96
Figure IV.36	Thermogramme ATG du mélange NR-g-MA/PP/DCP	96
Figure IV.37	Thermogramme ATG du mélange NR-g-MA/PP-g-MA/S ₈	97
Figure IV.38	Thermogramme ATG du mélange NR-g-MA/PP-g-MA/DCP	97

LISTE DES ABREVIATIONS

NR : Natural Rubber (Caoutchouc Naturel)

PP : Polypropylène

NR-g-MA : Caoutchouc naturel greffé par l'anhydride maléique

PP-g-MA : Polypropylène greffé par l'anhydride maléique

MA : Anhydride maléique

DCP : Peroxyde de dicumyle

TMTM : Monosulfure de Tétraméthyle Thiurame

S₈ : Soufre

Pcr: Partie par cent partie de la résine

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

ENR : Caoutchouc Naturel Epoxydé

PCL : Polycaprolactone

DSC : Analyse calorimétrique différentielle

ATG : Analyse thermogravimétrique

TMTDS : Disulfure de tétraméthyle thiurame

ABFA :Azobisformamide

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

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

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

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

Les TPNR sont thermodynamiquement incompatibles. Ceci est dû d'un côté à la différence de la nature des deux phases et, de l'autre côté, à la faible adhérence interfaciale résultant de l'absence d'interactions entre les deux polymères et ceci conduit à l'obtention de matériaux de faibles performances. Pour améliorer l'adhérence interfaciale entre les

deux phases et dans le cas des TPNR, la modification chimique du caoutchouc naturel ainsi que la fonctionnalisation de la phase thermoplastique semble une meilleure solution.

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

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

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

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

Cette thèse est divisée en quatre chapitres :

Chapitre I : ce chapitre comporte une synthèse bibliographique sur le caoutchouc naturel, sur le polypropylène et sur les élastomères thermoplastiques. Il comporte aussi une présentation des différentes techniques de modification chimique du NR et du PP. Ce chapitre inclut aussi une synthèse bibliographique sur les travaux de recherche réalisés sur les élastomères thermoplastiques à base du caoutchouc naturel (TPNR).

Chapitre II : ce chapitre comporte la procédure expérimentale. Il décrit les matériaux et les techniques de caractérisation expérimentales utilisées. Celles-ci concernent, d'une part, les modifications chimiques du NR et du PP et, d'autre part, les essais rhéologiques, mécaniques, thermiques et l'analyse spectroscopique IRTF ainsi que la caractérisation morphologique par MEB.

Chapitre III : ce chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus de l'analyse spectroscopique (IRTF) des deux polymères modifiés et des essais rhéologiques réalisés sur les différents mélanges préparés.

Chapitre IV : ce dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats des caractérisations mécaniques, mécaniques dynamiques, morphologiques et thermiques des différents matériaux.

Enfin on termine la thèse par des conclusions générales et des recommandations pour une éventuelle continuation de ce travail.

Chapitre I

ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES A BASE DU CAOUTCHOUC NATUREL (TPNR)

Par rapport aux caoutchoucs synthétiques, le caoutchouc naturel présente un énorme avantage d'être un produit d'origine végétale, donc de source renouvelable. Mais d'un autre côté il possède de mauvaises propriétés qui ne lui permettent pas son utilisation seul. Toutefois, afin d'élargir son champ d'applications et améliorer certaines de ses propriétés, il convient de lui faire subir un certain nombre de transformations, physiques ou chimiques ainsi de le vulcaniser. La modification physique du caoutchouc naturel peut être effectuée par l'addition des agents gonflant ou des huiles. La modification chimique du caoutchouc naturel peut être effectuée par différentes techniques telles : la cyclisation, la dépolymérisation, l'époxydation, le greffage par des monomères soit un polymère ou bien par l'anhydride maléique. La vulcanisation du caoutchouc est un moyen pour augmenter sa résistance mécanique et thermique mais l'inconvénient majeur de la vulcanisation et le non recyclage des matériaux vulcanisés. Les mélanges du caoutchouc avec les thermoplastiques (élastomère thermoplastique) TPE sont des matériaux qui présentent à la fois les propriétés des élastomères et qui ont les avantages de se transformer et se recycler comme les thermoplastiques.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les structures chimiques et les propriétés du Caoutchouc Naturel (NR) et celles du Polypropylène (PP) ainsi que les différentes voies qui ont été suivies pour la modification chimique du NR et du PP. La deuxième partie du chapitre est consacrée à une synthèse bibliographique des travaux de recherche publiés à travers le monde sur les élastomères thermoplastiques à base de caoutchouc naturel (TPNR) et sur les TPNR dont la phase élastomère est modifiée.

I. 1. LE CAOUTCHOUC NATUREL

I.1.1. Structures et propriétés

Les caoutchoucs naturels bruts s'obtiennent à partir de nombreux arbres et arbustes des régions tropicales (Malaisie, Indonésie, Thaïlande, Inde et Sri-lankais). L'hévéa est la source la plus importante, principalement en raison de son rendement élevé. Le caoutchouc s'obtient sous forme d'un latex qui ne provient pas de la sève, mais des vaisseaux capillaires latécifères qui se trouvent entre l'écorce et le bois de l'arbre. On coupe des vaisseaux en faisant une incision dans l'écorce de l'arbre et on laisse le latex s'écouler lentement. Le procédé proprement dit consiste à saigner l'arbre, en recueillant le latex dans une coupe en aluminium, puis à le filtrer et le diluer, puis à le coaguler avec l'acide formique ou l'acide acétique. On lave ensuite la matière coagulée et on la sèche

soigneusement. Le latex coagulé peut être converti en une des formes suivantes : crêpe pale, feuilles fumées et latex concentré [13-15].

Le caoutchouc naturel est chimiquement un polyisoprène 1,4 Cis dont la formule empirique est $(C_5H_8)_n$. C'est un polymère linéaire, à poids moléculaire élevé, de structure chimique représentée sur la figure I.1.

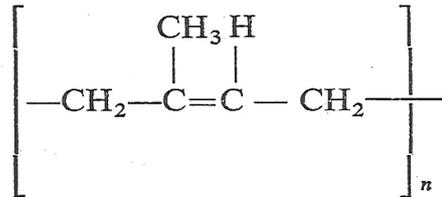


Figure I.1 : Structure chimique du polyisoprène 1,4 Cis [13]

Les polyisoprènes qui se trouvent à l'état naturel sont pour la plupart sous la forme Cis du caoutchouc naturel (figure I.1), ou la forme trans de la gutta-percha (figure I.2) [13].

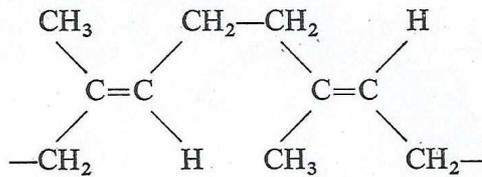


Figure I.2 : Structure chimique du Trans de la gutta-percha [13]

Le caoutchouc naturel à l'état brut est techniquement et économiquement inutilisable, il est donc indispensable de le mélanger avant de le traiter. Mais avant qu'il soit prêt pour le mélangeage, il doit subir un traitement appelé « mastication », qui consiste à pétrir le caoutchouc entre des cylindres chauffés jusqu'à ce qu'il devienne thermoplastique par rupture des chaînes du polymère [13].

La vulcanisation augmente la résistance mécanique et l'élasticité du caoutchouc et diminue sa sensibilité aux variations de température ainsi elle améliore la résistance aux solvants. On peut définir la vulcanisation comme le traitement du caoutchouc brut qui permet de diminuer sa plasticité tout en lui conservant son élasticité. L'agent vulcanisant le plus couramment employé est le soufre, bien qu'on puisse utiliser beaucoup d'autres agents tels que les peroxydes, les résines phénoliques et les oxydes métallique [13, 14, 16].

Les propriétés physiques du caoutchouc naturel dépendent en grande partie du degré de vulcanisation et du type d'additifs et de charges renforçantes utilisés. Le caoutchouc naturel possède, en général, une bonne résistance aux alcalins et aux acides dilués. Sa résistance à la plupart des acides concentrés est faible, et sa résistance aux solvants d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques est médiocre. Le caoutchouc naturel n'est pas affecté par l'acide chlorhydrique concentré, bien qu'il soit décomposé par les acides oxydants tels que l'acide nitrique concentré [13]. Le caoutchouc naturel possède une bonne résistance à l'abrasion et de bonnes propriétés mécaniques dynamiques [17].

Les applications du caoutchouc naturel, tant sous forme de solide que de latex, sont nombreuses. Les emplois du caoutchouc solide peuvent se résumer aux applications suivantes : pneus, joints métallo-plastiques, joints d'étanchéité, joints toriques, semelles de chaussures, gaines de câbles, adhésifs, courroies, tuyauteries souples. Les emplois du caoutchouc sous forme de latex sont les coussins, les enduits, les peintures et les adhésifs [13-14].

Le caoutchouc naturel peut être modifié physiquement ou chimiquement. Les méthodes physiques impliquent l'incorporation d'additifs qui ne réagissent pas chimiquement avec le caoutchouc telle que les charges minérales, les huiles d'extension et des agents gonflants [18].

I.1.2. Modification chimique du caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel (NR) est connu par sa faible résistance à l'ozone, au vieillissement et à la variation de la température. La modification chimique du NR est un moyen par lequel on peut améliorer ces mauvaises propriétés. Elle peut s'effectuer par trois types de modification : modification par réarrangements des liaisons sans introduction de nouveaux atomes, modification par attachement de nouveaux groupements chimiques (réaction d'addition ou de substitution sur la double liaison) et modification par greffage d'un monomère à la double liaison.

I.1.2.1. Modification par réarrangements des liaisons sans introduction de nouveaux atomes

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

a. La cyclisation du caoutchouc naturel

On peut modifier le caoutchouc naturel en le chauffant en présence d'acide sulfurique, d'acides chlorostanniques, d'halogénures métalliques ou de phénols. Il se produit une réduction de l'insaturation qui est attribuée à la cyclisation (figure I.3) [13]. Le caoutchouc naturel cyclisé est utilisé comme revêtement anti-acide sur les métaux et comme peinture anti-corrosive pour matériaux poreux [14, 19].

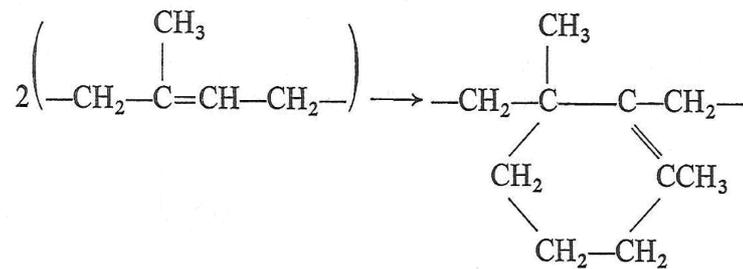


Figure I.3 : La cyclisation du caoutchouc naturel [13]

b. Le caoutchouc naturel dépolymérisé (LNR)

Le caoutchouc naturel liquide est un important dérivé du caoutchouc naturel. Il peut être produit par différentes méthodes soit par la peptisation, par la dépolymérisation thermique, par la mastication, par les méthodes photochimiques et par l'oxydation chimique. La peptisation est l'addition des agents peptisants au caoutchouc naturel dans le but de réduire sa masse moléculaire. La dépolymérisation thermique est le traitement thermique du caoutchouc à température élevée (200-240°C). Dans les méthodes photochimiques, la lumière ultraviolette ou visible, l'irradiation solaire sont utilisées avec un agent tel que le nitrobenzène, le peroxyde d'hydrogène ou les photosensibilisateurs qui servent à couper les chaînes. Le mécanisme de cette réaction est montré sur la figure I.4 [18].

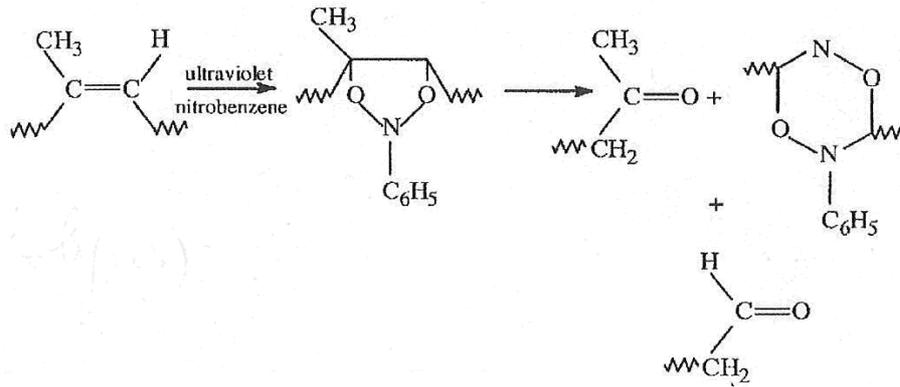


Figure I.4 : La dépolymérisation du caoutchouc naturel par la lumière ultraviolette et le nitrobenzène [20]

L'oxydation chimique est réalisée au caoutchouc à l'état latex, le réactif utilisé est le couple oxydo/réducteur : air/phénylhydrazine. Le mécanisme de cette réaction est illustré dans la figure I.5. Le LNR est utilisé comme un adhésif et comme un plastifiant pour la mise en œuvre des mélanges de caoutchoucs et thermoplastiques [21]. L'oxydation du NR peut être aussi effectuée par un système de tungstate de Sodium /acide acétique/ /hydrogène [22].

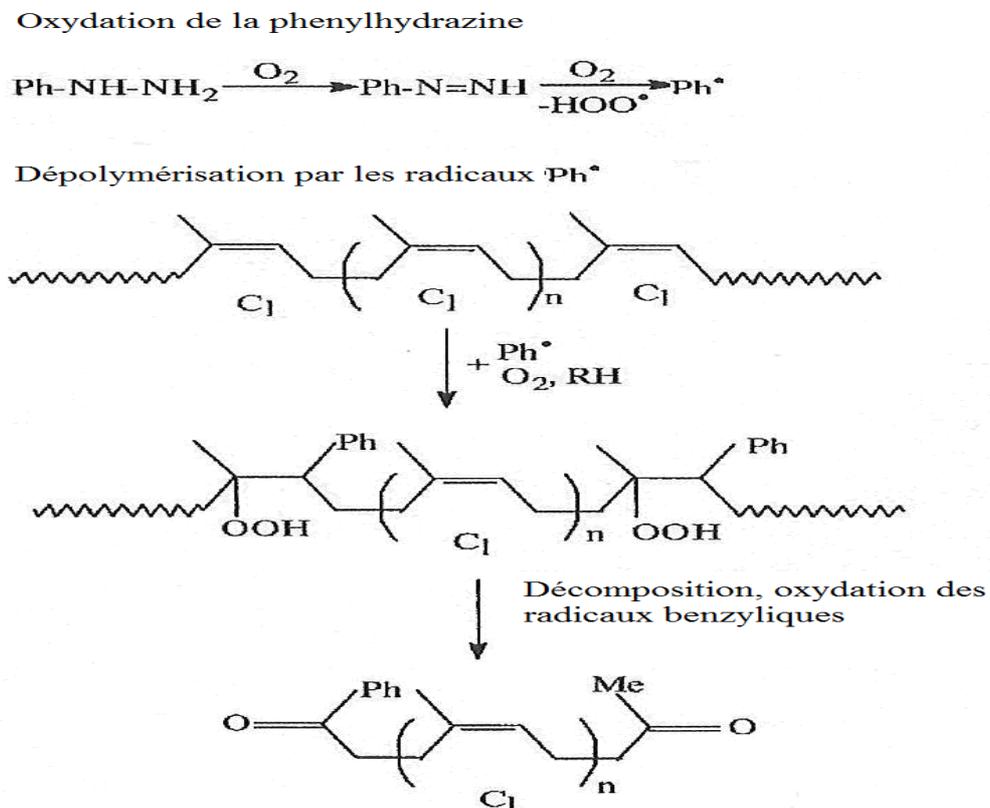


Figure I.5 : La dépolymérisation du caoutchouc naturel par le couple air/phénylhydrazine [21]

I.1.2.2. Modification par attachement de nouveaux groupements chimiques (réaction d'addition ou de substitution sur la double liaison)

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

a. Hydrochloruration du caoutchouc naturel

L'hydrochlorure du caoutchouc, qui est très utilisé sous forme de film pour emballage et pour le collage caoutchouc-métal, fut introduit dans le commerce en 1937. Il s'obtient en faisant passer l'acide chlorhydrique sec sur du caoutchouc sec, ce qui est peu pratique au point de vue industriel, ou encore mieux en faisant barboter dans une solution de caoutchouc dans du tétrachlorure de carbone ou dans du benzène. Les produits commerciaux contiennent normalement entre 25 et 32% de chlore; la réaction de cette modification est représentée sur la figure I.6 [13].

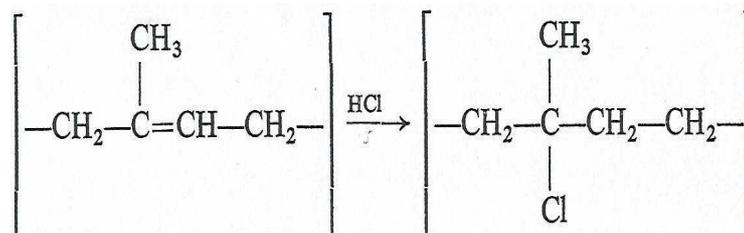


Figure I.6 : L'hydrochloruration du caoutchouc naturel [13]

b. Hydrogénation du caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel possède une faible résistance à l'oxydation et à la dégradation par l'ozone dûe à la présence de la double liaison dans sa structure chimique. L'hydrogénation du caoutchouc naturel est une méthode utile pour améliorer ce défaut et peut être réalisée par trois méthodes par utilisation d'un catalyseur homogène ou hétérogène ou par un non-catalyseur. La réaction entre le caoutchouc naturel et l'hydrogène est illustrée sur la figure I.7 [23].

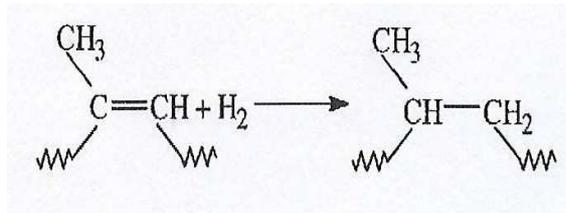


Figure I.7 : Hydrogénation du caoutchouc naturel [23]

c. Epoxydation du caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel époxydé (ENR) est préparé par traitement du latex avec un peracide ou un peroxyde d'hydrogène ou bien avec de l'acide formique. Le mécanisme de l'époxydation est illustré sur la figure I.8 [24-34].

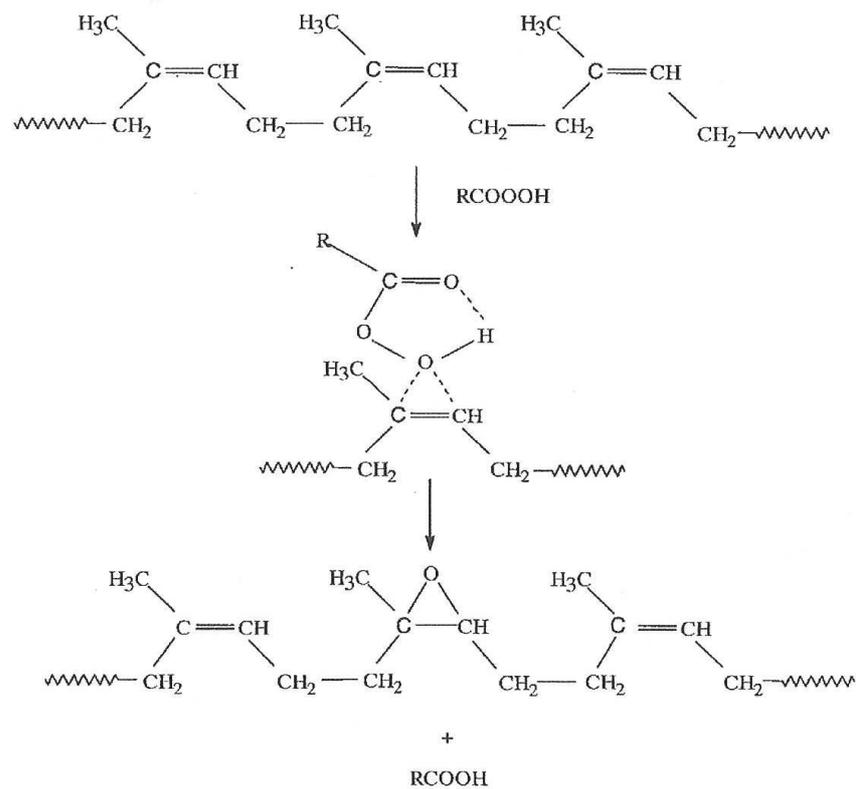


Figure I.8 : Epoxydation du caoutchouc naturel [20]

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

Ces dernières années, la synthèse du caoutchouc naturel greffé d'anhydride maléique (NR-g-MA) a été largement étudiée. Ce produit est utilisé intensivement dans le domaine des mélanges de polymères ou dans les matériaux composites comme agent comptabilisant. Le greffage de l'anhydride maléique sur le caoutchouc naturel peut être réalisé par plusieurs techniques expérimentales; parmi ces méthodes on a le greffage à l'état fondu [11, 40-42], à l'état de solution [12], par irradiation [18] et sur le latex déprotéiné [43]. Ces techniques peuvent être effectuées avec ou sans utilisation d'un initiateur radicalaire (peroxyde). L'introduction de groupements de type succinique sur le caoutchouc naturel est très intéressante en ce sens qu'elle a pour effet d'accroître la polarité des chaînes hydrocarbonées du caoutchouc et donc de renforcer son adhérence avec les supports polaires. Le mécanisme de la réaction de greffage à l'état de solution proposé par C. Nakason et al [12] est représenté dans la figure I.10.

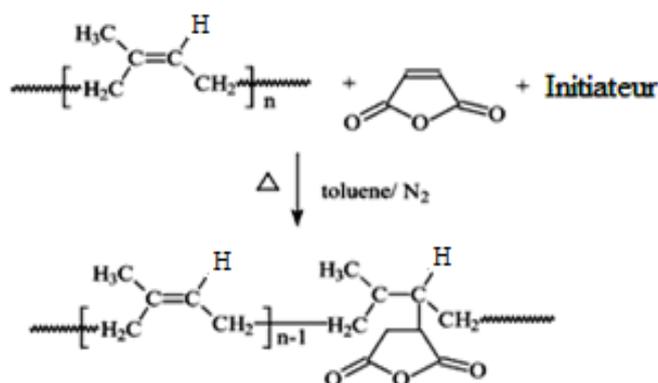


Figure I.10 : Greffage du caoutchouc naturel par l'anhydride maléique à l'état de solution [12]

C. Nakason et al [11] ont proposé un mécanisme pour la réaction de greffage à l'état fondu dans un travail expérimental. Les radicaux sont formés par l'action du cisaillement durant l'écoulement et sans l'introduction d'un peroxyde. Ce mécanisme est illustré dans la figure I.11.

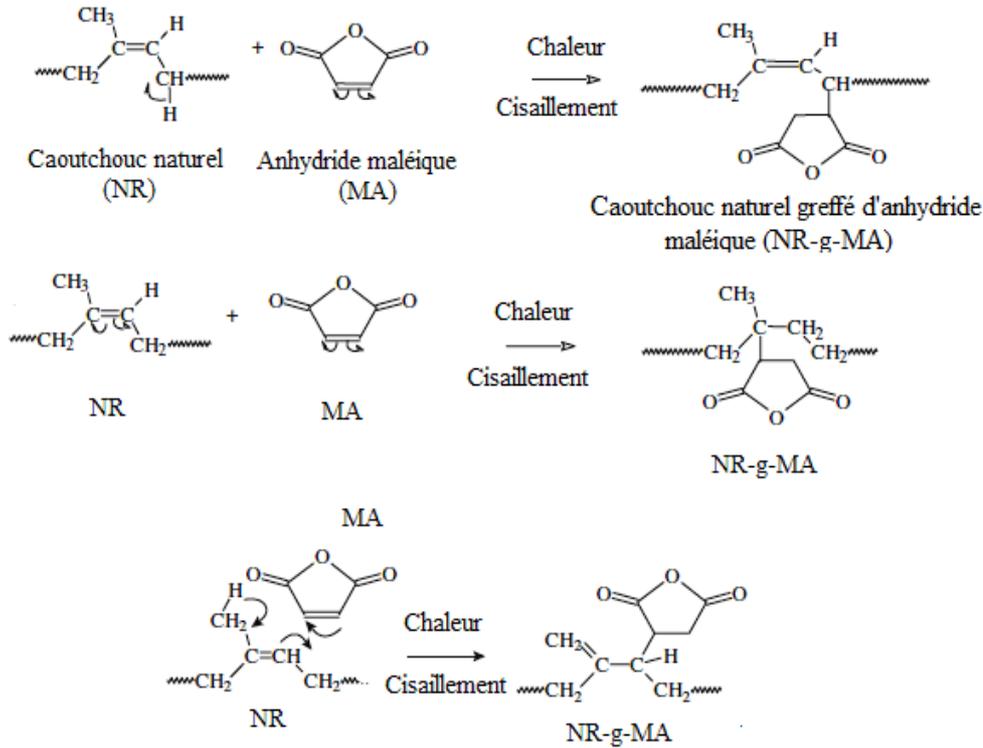


Figure I.11 : Le greffage du caoutchouc naturel par l'anhydride maléique sous l'action de cisaillement [11]

I.2. LE POLYPROPYLENE

I.2.1. Structures et propriétés

Le polypropylène (PP) est une polyoléfine saturée formée de chaînes linéaires de structure chimique suivante : $-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-)_n$. Le PP est un thermoplastique de grande diffusion, sa production représente plus du cinquième de la production totale des matières plastiques. Son développement exceptionnel au cours des dernières décennies est dû à une amélioration constante des procédés industriels de fabrication, à ses propriétés intéressantes dont sa température de fusion (130 à 170°C), à la possibilité de faire varier largement ses propriétés en le copolymérisant de différentes manières et en lui ajoutant des renforts [44].

Il existe trois conformations possibles pour le polypropylène, celles-ci étant déterminées par la position du groupement méthyle (CH_3) disposé d'une façon ordonnée ou pas le long de la chaîne principale du polymère. Les différentes conformations possibles sont présentées sur la figure I.12 [45].

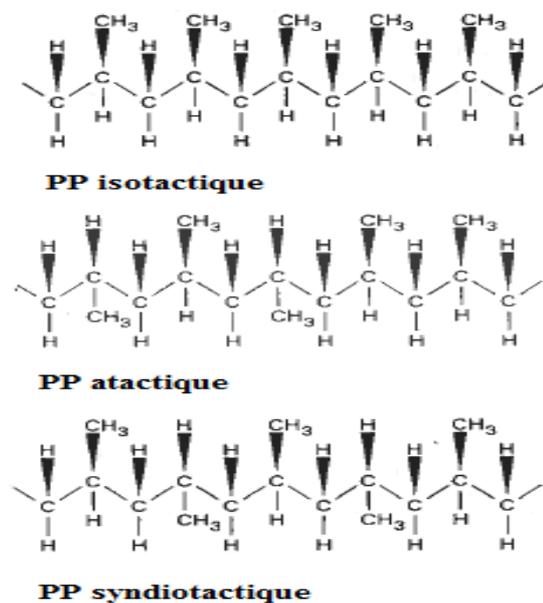


Figure I.12 : Tacticité du polypropylène [44]

I.2.2. Modification chimique du polypropylène

Afin d'augmenter la polarité du polypropylène et contrôler sa rhéologie ainsi que ses propriétés mécaniques, thermiques, électriques et parfois pour obtenir une meilleure compatibilité avec d'autres polymères, (bonne adhésion avec les charges), on a recouru à la modification chimique ou à la fonctionnalisation du PP [45]. La modification chimique du polypropylène peut s'effectuer par plusieurs méthodes : modification par greffage et modification par réticulation

I.2.2.1. Modification par greffage

Le polypropylène greffé d'acide acrylique ou d'anhydride maléique est utilisé en faible quantité (1 à 5% en masse) comme agent de couplage entre les fibres de verre ou d'autres charges et la matrice PP, aussi comme agent compatibilisant entre polymères non compatibles par exemple le mélange polypropylène/polyamide [44]. Le greffage du polypropylène par l'anhydride maléique (PP-g-MA) est réalisé avec succès soit en solution [46], à l'état fondu [47-51] ou à l'état solide [52, 53]. Le mécanisme de greffage du polypropylène par l'anhydride maléique en présence des composés générateurs de radicaux libres, tels que les peroxydes organiques, fait intervenir de nombreuses réactions : elles sont récapitulées dans la figure I.13 [48].

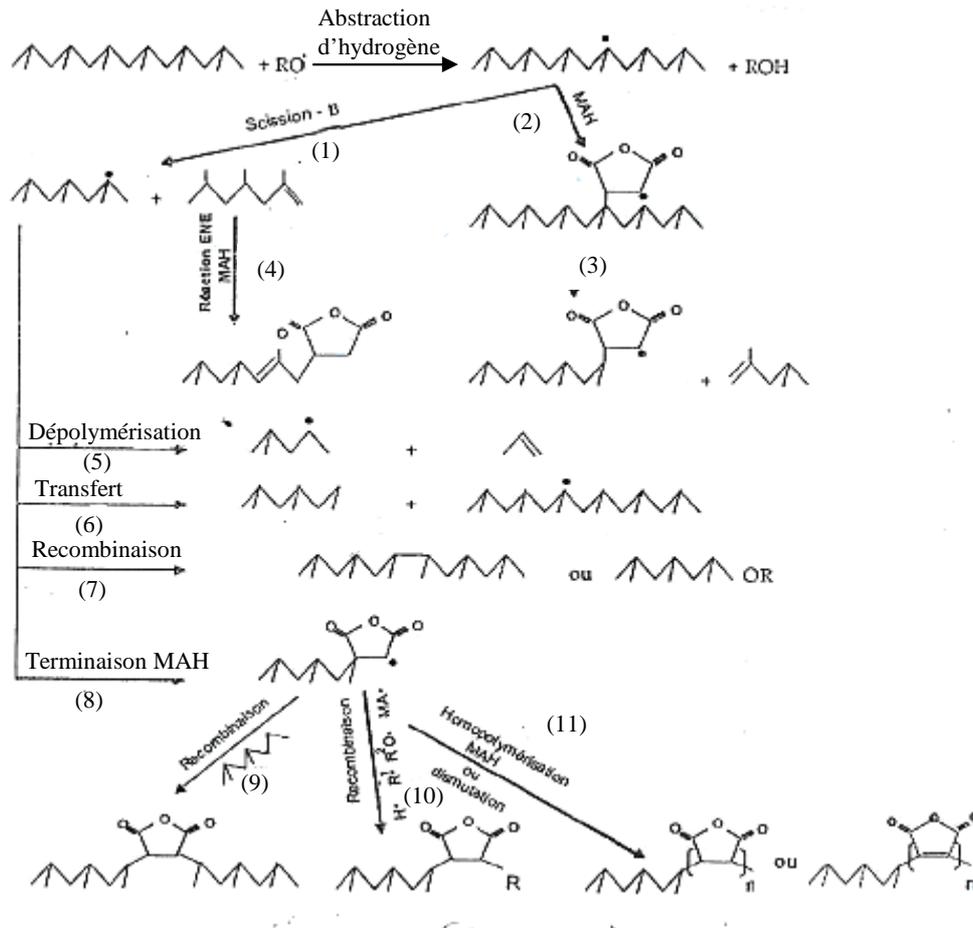


Figure I.13 : Mécanisme de greffage du Polypropylène par l'anhydride maléique [48]

I.2.2.2. Modification par réticulation

Actuellement, la réticulation du polypropylène isotactique (iPP) est un défi porteur car elle modifie de manière conséquente les caractéristiques techniques initiales du polymère et permet d'ajouter à ses propriétés intrinsèques de nouvelles propriétés intéressantes. Elle confère des propriétés d'insolubilité, d'infusibilité, de ductibilité et une très nette amélioration de sa stabilité dimensionnelle en température. Ces propriétés sont exploitées dans des applications spécifiques [45]. Le PP peut être réticulé par plusieurs techniques : réticulation par rayonnement, réticulation par les silanes et réticulation par les acrylates.

a. Réticulation par rayonnement (radio-réticulation)

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

La réticulation modifie de manière conséquente les caractéristiques techniques initiales du polymère. L'exposition du polymère à des rayonnements ionisants de type bombardement électronique ou rayon gamma (γ) crée des radicaux libres (réaction d'ionisation) qui peuvent générer des réactions de réticulation ou de greffage. En effet, les radicaux peuvent réagir entre eux avec des monomères présentant une insaturation de type fonction vinylique. Si le monomère ne présente qu'une insaturation, cela aboutit au greffage, ou à une réticulation s'il est multifonctionnel. Le greffage s'effectue en deux étapes (figure I.14), qui interviennent simultanément ou consécutivement, selon que le monomère est présent ou non au moment du traitement par les rayonnements ionisants. Etant donné que le polypropylène est un polymère semi-cristallin, dans ce cas, la réticulation se produit essentiellement au niveau de la zone amorphe car la structure figée des zones cristallines limite la probabilité d'association de deux radicaux libres [45].

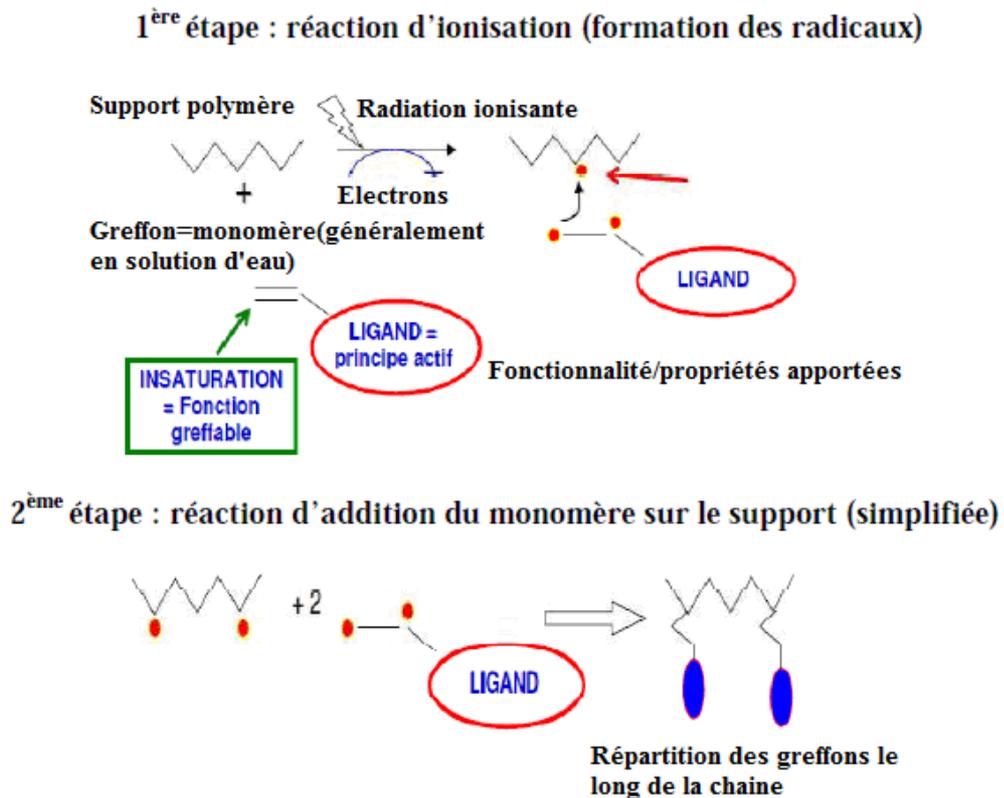


Figure I.14 : Principe du greffage en deux étapes [45]

b. Réticulation par les silanes (SiH₄)

Le principe de la réticulation des polymères par les silanes est qu'un organo-silane insaturé ayant la formule générale de RR'SiY₂, d'où R est le radical hydrocarboxy, chaque Y représente le radical organique hydrolysable et R' représente le radical R ou le radical Y, qui réagit avec les radicaux libres générés dans les polyoléfines, comme le vinyltriméthoxysilane et une quantité de peroxyde sont mélangés avec les polyoléfines. Sous l'influence des radicaux alkyl formés par le peroxyde le vinyle silane est fixé sur la chaîne polymérique, pour le cas du polypropylène isotactique le silane est fixé sur le carbone tertiaire suivie par la transformation et la fabrication du produit fini, et particulièrement la fabrication des pièces avec insertion des métaux (pièces techniques des voitures), ensuite ces pièces sont traitées avec de l'eau chaude ou de la vapeur, on aboutit à une réticulation contrôlée. Cette technique est aussi utilisée pour la fabrication des tuyaux en polyéthylène PE réticulé [45].

c. Réticulation par les Acrylates

F. Romani et al. [54] ont développé ces dernières années une nouvelle technique. Ils ont proposé une autre méthode de réticulation chimique du polypropylène en utilisant le peroxyde et le furane ou le Bis-maleimide, agent de base promoteur de la réticulation.

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

I.3. LES ELASTOMERES THERMOPLASTIQUES (TPE)

Entre les thermoplastiques à mise en œuvre aisée mais à propriétés élastiques restreintes, et les élastomères aux propriétés élastiques remarquables, mais à mise en œuvre plus complexe, des matériaux intermédiaires ont fait leur apparition, les élastomères thermoplastiques; TPE (ThermoPlastic Elastomer). Ils constituent une famille de matériaux relativement récents (apparition du concept dans les années 60) et, de par leur structure hétérogène constituée de domaines souples et rigides, ils se situent à mi-chemin des caoutchoucs ou élastomères (réticulés irréversiblement) pour leur conférer élasticité (déformation réversible sous contrainte) et souplesse; et des thermoplastiques : thermoplasticité réversible, plasticité (déformation irréversible sous contrainte), souplesse ou rigidité.

Les TPE offrent une combinaison de propriétés particulières :

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

Les principaux avantages des élastomères thermoplastiques sont leur meilleure aptitude à la transformation par des procédés thermoplastiques conventionnels comme le moulage par injection, l'extrusion, le thermoformage, le soufflage et autres [55-69].

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

- Existence dans la même macromolécule de segments souples et de segments rigides (Figure I.15a). Ces derniers s'arrangent en domaines rigides qui constituent les nœuds réversibles d'un réseau physique, par exemple les Styrène-Butadiène-Styrène ou SBS. Les segments rigides et souples peuvent être disposés linéairement ou en étoile ou branchés (Figure I.15b). Les liaisons physiques des domaines rigides se relâchent puis disparaissent quand la température augmente, permettant la mise en forme suivant les techniques utilisées pour les thermoplastiques. L'élasticité est donnée par les segments souples qui alternent avec les segments rigides. Les propriétés pour deux monomères donnés dépendront des longueurs des

segments, de la configuration des macromolécules (linéaires, étoiles, branchées), du rapport des segments rigides et souples et de la masse moléculaire.

- Existence d'une phase élastomère souple, réticulée ou non, dispersée dans une phase continue thermoplastique rigide (figure I.15c). Cette phase continue permet la mise en forme suivant les techniques utilisées pour les thermoplastiques. La phase élastomère réticulée ou non, donne l'élasticité [55].

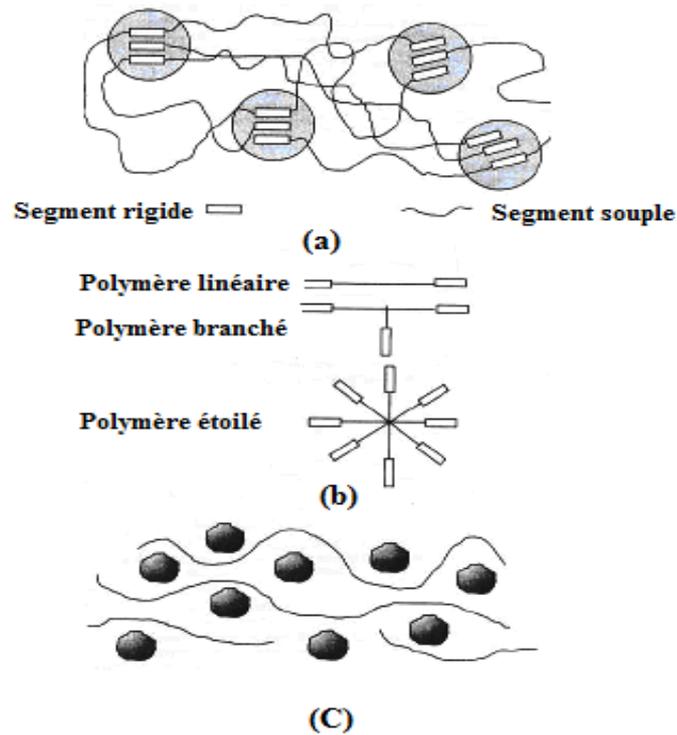


Figure I.15 : Structures des élastomères thermoplastiques [55]

I.3.1. Classes des élastomères thermoplastiques

Il existe une grande variété des TPE. Ils se répartissent en deux grandes familles : copolymères à blocs et mélanges physiques mécaniques d'un polymère thermoplastique et d'un élastomère.

a. Copolymères à blocs

- Elastomères thermoplastiques de polyuréthane : TPE-U ou TPU.
 - copolymère bloc [éther-uréthane](#),
 - copolymère bloc [ester-uréthane](#) ;
- Elastomères thermoplastiques [styréniques](#) : TPE-S ou TPS.

- Elastomères thermoplastiques copolyester : TPE-E ou TPC et COPE (copolymère bloc [éther-ester](#)).
- Elastomères thermoplastiques copolyamide : TPE-A ou TPA et PEBA (copolymère bloc éther-[amide](#)).

b. Mélanges physiques mécaniques d'un polymère thermoplastique et d'un élastomère

- Elastomères thermoplastiques oléfinique non vulcanisés : TPE-O ou TPO, comme exemple : mélange [PP/EPDM](#) non [vulcanisé](#).
- Elastomères thermoplastiques oléfinique dynamiquement vulcanisés : TPE-V ou TPV comme exemple : mélange PP/EPDM vulcanisé.

I.3.2. Applications des élastomères thermoplastiques

Les TPE ont trouvé des applications très variés : utilisation en quantités importantes dans l'industrie de la chaussure (semelles, tiges de bottes, etc.), en compound dans les articles moulés et les produits médicaux, en association avec les bitumes pour produire des revêtements routiers. Ces matériaux trouvent une grande application dans le secteur de l'automobile (tapis, boîtiers d'airbag, revêtements de tableau de bord) et de l'électroménager [55].

I.3.3. Les élastomères thermoplastiques à base du caoutchouc naturel (TPNR)

Les élastomères thermoplastiques connus sous le nom : Caoutchouc Naturel thermoplastique (TPNR) sont des matériaux obtenus soit par le mélangeage physique du caoutchouc naturel avec un thermoplastique ou par le greffage ou la copolymérisation d'un thermoplastique sur la chaîne du caoutchouc naturel. La recherche sur la préparation et l'évolution des TPNR a commencé au début de l'année 1960 par « l'Association Malaisienne de la recherche et des producteurs du caoutchouc » (MRPRA) à Londres [70]. Plusieurs types de matériaux thermoplastiques sont utilisés pour la préparation des TPNR tels que le polypropylène [6, 7, 71-80], le polyéthylène [1, 9, 81-85], le polystyrène [86-89], le copolymère éthylène vinyle acétate [90] et le polyméthacrylate de méthyle [11, 37].

Les TPNR peuvent être préparés dans le laboratoire dans des mélangeurs internes type Banbury et type Brabender plasti-corder. La composition du mélange peut être modifiée

dans le but d'avoir des propriétés mécaniques différentes allant d'un élastomère souple à un plastique semi rigide [84].

I.3.3.1. Les grades souples du TPNR

Un progrès notable est enregistré dans la préparation de ce grade. On a amélioré la technique de vulcanisation dynamique partielle de la phase caoutchouc avant le malaxage, ceci a conduit à l'amélioration de la résistance aux vieillissements et à l'amélioration de certaines propriétés physiques. De même, le développement des systèmes antidégradation a amélioré sensiblement la résistance à la dégradation thermique et la processabilité des blends, surtout à propos de l'extrusion. Les grades souples des TPNR (qui se classent parmi les caoutchoucs thermoplastiques) ont une dureté shore A à 95. La dureté et les autres propriétés sont favorables en comparaison avec ceux des blends thermoplastiques à base de caoutchoucs synthétiques. Malgré que la résistance aux huiles soit meilleure que celle obtenue par les caoutchoucs vulcanisés à usage généraux, les blends des TPNR ne sont pas des matériaux résistants aux huiles [91].

I.3.3.2. Les grades durs du TPNR

Ces grades ont un module de flexion allant de 300 à 1000 MPa. A basse température, leur résistance au choc est remarquable. Les caoutchoucs éthylène propylène peuvent être utilisés pour améliorer encore cette propriété. Les propriétés rhéologiques des grades durs méritent une certaine discussion, il est connu que l'utilisation des additifs qui améliorent la résistance aux chocs entraîne une réduction de l'indice de fluidité du blend. Quoique l'indice de fluidité soit généralement pris comme un indicateur de processabilité, il est complètement indépendant de la viscosité de TPNR contenant des additifs qui augmentent la résistance aux chocs [91].

I.3.3.3. Préparation des TPNR

D. J. Elliot [59] (un chercheur qui a effectué des recherches à l'échelle de laboratoire) a rapporté que les mélanges TPNR sont obtenus par le malaxage du NR et la résine polyoléfinique tel que le polypropylène PP dans un équipement de malaxage standard en utilisant un Bambury de capacité de 1 litre. La température doit être élevée, mais le contrôle de celle-ci est important parce que le NR peut se dégrader à une température proche de 200°C pour quelques minutes durant le cycle du malaxage avec le PP. Si l'addition d'une charge et d'un antioxydant sont recommandés, il est conseillé de les ajouter au début de l'opération du malaxage. Le cycle est comme suit :

0 min : NR + PP + charge.

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

5 min : L'addition des antioxydants.

6 min : Décharge.

La réticulation partielle du NR n'est pas recommandée si le matériau contient moins de 70 % de NR où le peroxyde peut causer la dégradation thermique du PP. Après le malaxage on transforme le matériau sous forme de feuilles dans un mélangeur à deux cylindres, et enfin un refroidissement à une température plus basse que la température de fusion du PP est recommandé [77].

I.3.3.4. Vulcanisation dynamique des TPNR

La vulcanisation dynamique des TPNR (TPV) est le processus de la réticulation de la phase caoutchouc durant la préparation du TPNR à l'état fondu. La vulcanisation dynamique améliore la morphologie des phases d'une morphologie à phases co-continues (mélange non vulcanisé) à une morphologie où la phase caoutchouc vulcanisée est dispersée dans la phase thermoplastique (phase continue) [92]. Il a été reporté que la viscosité du TPNR vulcanisé change selon le type d'agent vulcanisant utilisé et augmente avec l'augmentation de la concentration de l'agent [93]. Les systèmes de vulcanisation les plus utilisés sont le système soufre [94], le système peroxyde [95] et les résines phénoliques. Dernièrement le mélange des deux systèmes soufre et peroxyde est utilisé pour vulcaniser la phase caoutchouc et ceci est très intéressant parce qu'il y'a formation des pontages par le soufre et aussi par le peroxyde et ceci va améliorer d'une façon significative les propriétés des TPV telle que la déformation rémanente après compression et le recouvrement élastique ainsi que les propriétés mécaniques [9]. Les travaux réalisés sur les TPNR montrent que pour les mélanges qui contiennent plus de 60% du caoutchouc, la vulcanisation partielle du caoutchouc avec le peroxyde de dicumyle (DCP), améliore certaines propriétés physiques telles que la dureté et la déformation rémanente après compression. Avec un mélange NR/PP (75/25) la déformation rémanente est améliorée par l'addition de 0,2% de DCP [59].

I.3.3.5. Moulage et extrusion des TPNR

Les mélanges des TPNR peuvent être moulés ou extrudés en utilisant les mêmes machines que pour les thermoplastiques. Pour l'évolution des propriétés physiques, les

échantillons sont préparés par injection ; le moulage par compression est moins satisfaisant. Plusieurs types de machines ont été utilisés, tous capable de donner une température de cylindre de 220°C ou plus. A titre d'exemple une machine (ARBURG 220 séries 35 tonnes) fonctionne avec les températures de cylindres suivant :

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

Le cycle d'injection ne dépasse pas 20 secondes pour les échantillons d'épaisseur de 2 mm. Le recyclage de déchet est possible jusqu'à 10 fois, ceci n'a aucune influence sur le module et la résistance à la rupture [77].

I.3.3.6. Propriétés des TPNR

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

- ✓ Une bonne flexibilité aux basses températures et point de ramollissement élevé.
- ✓ Une densité inférieure à celle du PVC et celle du PU.
- ✓ Une résistance aux solutions aqueuses d'acides, de bases et de sels.
- ✓ Une meilleure résistance au choc.
- ✓ Des frais de fabrication inférieurs aux caoutchoucs vulcanisés et au PE réticulé [96].

Le domaine de la recherche sur les élastomères thermoplastiques est devenu de plus en plus large durant ces dernières années et beaucoup de travaux très intéressants ont été réalisés et publiés. Les premiers travaux de recherche ont été réalisés sur les TPE à base du mélange du caoutchouc Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM) et les thermoplastiques tels que le polypropylène et le polyéthylène [97]. Ces dernières années la recherche est axée vers les TPE à base du caoutchouc naturel (TPNR).

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

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

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

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

I.4. TRAVAUX DE RECHERCHES REALISES SUR LES TPNR

I.4.1. Travaux de recherches réalisés sur les TPNR modifiés physiquement

Parmi les travaux réalisés dans le domaine de la modification physique des TPNR on a le travail de S. Merabet et al [77]. L'objectif de ce travail a été la préparation et l'étude du comportement d'un élastomère thermoplastique à base du mélange NR/PP (70/30) expansé. Cette étude porte particulièrement sur l'effet de l'addition d'un agent gonflant qui est l'azobisformamide (ABFA) sur les propriétés rhéologiques et physiques du TPNR. Le travail vise également à établir les conditions optimales pour la préparation du mélange expansé et d'étudier les éventuelles interactions entre l'agent gonflant et les agents de réticulation utilisés pour la vulcanisation dynamique. L'étude des propriétés rhéologiques du mélange NR/PP (70/30) expansé par l'ABFA montre que les différentes compositions des mélanges (NR/PP/ABFA) exhibent un comportement pseudoplastique. Ainsi l'addition d'ABFA à différentes températures et vitesses de cisaillement n'a pas eu d'effets majeurs. L'augmentation de la concentration de l'agent gonflant augmente l'indice de fluidité. Concernant l'effet de l'addition de l'ABFA sur les propriétés physiques, il a été trouvé que la décomposition optimale de l'ABFA a lieu à la température $T=200^{\circ}\text{C}$. A cette température la diminution de la densité du matériau est de 14%. L'examen des résultats des diamètres des extrudats montre que l'expansion diminue en fonction de la température dans le cas de toutes les concentrations d'ABFA utilisées. Pour les interactions entre les additifs du mélange et les agents de vulcanisation, il a été trouvé que l'action physique de l'agent gonflant n'a pas altéré l'action chimique des agents de vulcanisation dynamique pour les deux systèmes (soufre + accélérateurs) et l'accélérateur.

Dans le même axe de recherche, W. Dehas et al [85] ont étudié l'effet de l'addition de l'agent gonflant ABFA sur les propriétés rhéologiques et physiques du mélange à base du caoutchouc naturel et le polyéthylène à haute densité NR/PEHD (70/30). L'utilisation du plastographe Brabender s'est avérée appropriée pour la préparation et le suivi de l'évolution de la réaction de décomposition de l'agent gonflant et son expansion. L'étude rhéologique dans un rhéomètre à capillaire à différentes vitesses de cisaillement et à différentes températures a montré que les matériaux élaborés ont un comportement pseudo plastique. L'analyse des propriétés physiques, notamment la densité et les diamètres des extrudats, a permis de conclure qu'une concentration variant entre 0.2 et 0.4 pcr de l'ABFA donne lieu à une expansion optimale qui correspond à une réduction de 15% de la densité. Il a été aussi constaté que la densité de réticulation du TPNR dynamiquement

vulcanisé par 1 Pcr de soufre et accélérateurs (ZnO, acide stéarique et TMTD (Tetraméthyle thiuram disulfide) était supérieure à celle des formulations réticulées par 1Pcr de TMTD.

I.4.2. Travaux de recherches réalisés sur les TPNR modifiés chimiquement

Vu que le Caoutchouc Naturel Epoxydé (ENR) possède une meilleure imperméabilité aux gaz, une excellente résistance aux huiles et au vieillissement ainsi qu'une bonne adhésion avec les caoutchoucs : Nitrile, le Chloroprène et avec le poly(chlorure de vinyle) (PVC), ce matériau est le plus utilisé dans la préparation des TPNR. Ishiaku et al [71] ont étudié les propriétés thermiques du mélange ENR/PVC, le mélange est préparé dans un mélangeur interne (Brabender) puis caractérisé par la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier. L'étude des propriétés mécaniques (traction et dureté) de ce mélange a montré une amélioration de ces propriétés. L'époxydation du caoutchouc naturel a diminué la sensibilité du mélange ENR/PVC à la dégradation thermique. L'analyse dynamique mécanique (DMA) a montré l'apparition d'une seule température de transition vitreuse (T_g), ceci confirme la compatibilité entre les deux phases.

Dans une autre étude, Ishiaku et al [71] ont étudié le comportement rhéologique et la vulcanisation dynamique du mélange ENR/PVC (70/30) et le taux d'époxydation égal à 50%. Ce blend est préparé dans une extrudeuse à double vis. Ils ont trouvé qu'à température donnée, la viscosité apparente diminue avec l'augmentation de la vitesse et la contrainte de cisaillement; ceci montre que le matériau exhibe un comportement pseudoplastique. Ainsi que le mélange vulcanisé dynamiquement est accessible à être transformé comme un matériau thermoplastique. L'étude de la surface des extrudats (vulcanisés par le soufre) obtenus à différentes vitesses de cisaillement par la microscopie optique montre qu'à des vitesses de cisaillement élevées, les extrudats exhibent une forte déformation (dilatation) qui dépend du taux de soufre utilisé.

Joy. K. Mishra et al [98] ont réalisé une étude sur le mélange polycaprolactone/caoutchouc naturel époxydé (PCL/ENR) avec une proportion des phases 50/50. Le polycaprolactone étant un matériau biodégradable, a de bonnes propriétés de transformabilité. Le but du travail était de voir l'effet de la réticulation du PCL et l'ENR par le peroxyde de dicumyle (DCP) sur le comportement thermorétractable « retrait à chaud » du mélange. L'élastomère thermoplastique était préparé à l'état fondu dans un mélangeur interne (Brabender). Les résultats de cette étude ont montré que le retrait à

chaud du mélange PCL/ENR réticulé par 1 pcr du DCP augmente énormément. La réticulation favorise un accroissement dans la résistance et l'allongement à la rupture.

Joy. K. Mishra et al ont proposé un mécanisme de la réticulation entre le PCL et l'ENR par le DCP représenté sur la figure I.16.

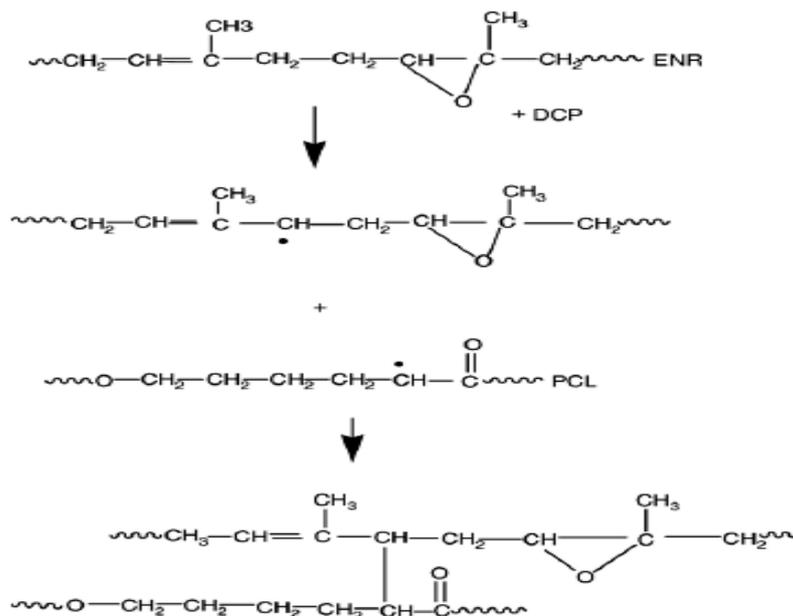


Figure I.16 : La réticulation entre le PCL et l'ENR en présence du DCP [98]

Afin d'obtenir une certaine compatibilité entre le caoutchouc naturel et le polypropylène, la modification chimique du NR par l'époxydation est un moyen. C. Nakason et al [99] ont préparé le caoutchouc naturel époxydé (ENR) (30% d'époxydation) à partir du latex du caoutchouc naturel contenant une concentration élevée d'ammoniac et 60% du caoutchouc solide. La caractérisation par l'IRTF est utilisée pour confirmer la réaction d'époxydation. Le taux d'époxydation est proportionnel au temps de la réaction. Ils ont étudié les propriétés mécaniques et morphologiques du mélange ENR/PP (75/25) et dans le but d'améliorer les interactions entre l'ENR et le PP, le polypropylène modifié par le phénol (Ph-PP) est utilisé comme agent compatibilisant à 5% en masse du PP. Le mélange est vulcanisé par trois systèmes de vulcanisation : par le soufre (S_8), par le peroxyde (DCP) et par le mélange des deux systèmes (S_8 /DCP). La préparation du mélange et sa vulcanisation ont été effectuées dans un mélangeur interne (Brabender). Les thermogrammes en terme de la variation du torque en fonction du temps dans le cas des trois systèmes de vulcanisation, montrent que dans le cas de la vulcanisation par le mélange (S_8 /DCP), les valeurs du torque sont très élevées. Par contre la vulcanisation par le peroxyde montre de faibles valeurs tandis que pour le soufre les

valeurs sont intermédiaires. L'utilisation d'un taux de 3 pcr du DCP pour vulcaniser l'ENR provoque une dégradation de la phase PP par la scission β ; ceci conduit à la diminution de la viscosité du mélange. Par contre un taux de DCP de 1,5 pcr utilisé dans le mélange des deux systèmes a provoqué une faible dégradation du PP. L'étude de la morphologie des différents TPV montre que la taille de la phase dispersée du caoutchouc vulcanisée par le DCP est très petite par rapport à celle de la phase du caoutchouc vulcanisée par le soufre.

Dans le but d'améliorer la flexibilité du caoutchouc naturel époxydé ENR et son comportement à basse température le mélange du ENR avec le polypropylène (PP) est une meilleure solution. Dans cet axe, N. Mohamad et al [5] ont étudié les propriétés mécaniques (traction, dureté, résistance au choc) du mélange ENR/PP avec deux proportions : 30/70 et 60/40 vulcanisés par le soufre. Le taux d'époxydation était 50%. Les mélanges ont été préparés et vulcanisés dans un mélangeur interne (Brabender). La prédominance de la phase ENR dans le blend (60/40) fait augmenter la flexibilité et la résistance du blend. En comparaison avec le polypropylène pur, le mélange ENR/PP montre une amélioration de l'allongement à la rupture et la résistance au choc, par contre la dureté et le module d'élasticité diminuent avec la diminution du taux de PP.

Le choix du type du peroxyde et sa concentration pour la réticulation du mélange NR/PP, sont des facteurs très importants à prendre en considération. Dans ce contexte A. Thitihammawong et al [100] ont réalisé une étude dont l'objectif était de sélectionner le type du peroxyde, sa concentration ainsi que la température de malaxage adéquate pour préparer le TPV à base de l'ENR/PP. Quatre types de peroxyde ont été choisis tels que : le 2,5-diméthyl-2,5-di(ter-butylperoxy)hexyne-3 : (DTBHY), le 2,5-diméthyl-2,5-di(ter-butylperoxy)hexane : (DTBPH), le di(ter-butylperoxyisopropyl)benzene : (DTBPIB) et le peroxyde de dicumyle : (DCP). La concentration de ces peroxydes est variée de 0 à 7 pcr. La vulcanisation dynamique et la préparation du mélange ENR/PP (60/40) sont effectuées dans un mélangeur interne (Brabender) à deux températures 160°C et 180°C. A partir des résultats trouvés, il a été remarqué qu'à température égale à 160°C et dans le cas de la vulcanisation par une concentration de 10 m_q des peroxydes : DCP et DTBPIB, le torque est plus élevé que celui des mélanges vulcanisés par les autres peroxydes. Ceci montre que le DCP et le DTBPIB ont bien réticulé l'ENR. L'augmentation de la température à 180°C fait diminuer le torque pour tous les types de peroxydes et les valeurs sont presque les mêmes dans tous les cas. La différence dans la vitesse de réticulation pour les différents types de peroxydes est expliquée par le temps de demi-vie de chaque peroxyde. Les temps

de demi-vie des peroxydes utilisés dans ce travail rapportés par K. Naskar [101] sont 0,5', 0,58', 0,61' et 1,51 minutes pour : DCP, DTBPH, DTBPIB et DTBPHY respectivement à T=180°C. L'augmentation de la température fait diminuer le temps de demi-vie d'un peroxyde et accélère la vitesse de réticulation. Ainsi il a été rapporté que la température adéquate pour la réticulation qui est la température à laquelle 90% de l'activité réticulante a eu lieu après 12 minutes [102]. Après la décomposition du peroxyde, les produits obtenus ne participent pas tous dans la réticulation par l'abstraction d'un hydrogène de la chaîne de polymère (ENR). La figure I.17 représente le mécanisme de la décomposition du DCP, qui donne des radicaux libres pouvant réagir par deux voies : soit par abstraction d'un hydrogène de la chaîne du polymère pour effectuer la réticulation de la phase caoutchouc époxydé, soit pour former d'autres produits tel que l'acétophénone. Les tests de la déformation rémanente après compression à température égale à 70°C et pendant 24 heures et la résistance aux huiles ont montré que pour les deux températures et avec différentes concentrations des peroxydes, les mélanges vulcanisés par le DCP et le DTBPIB donnent de meilleures valeurs de la déformation rémanente et une bonne résistance aux huiles par rapport aux autres mélanges.

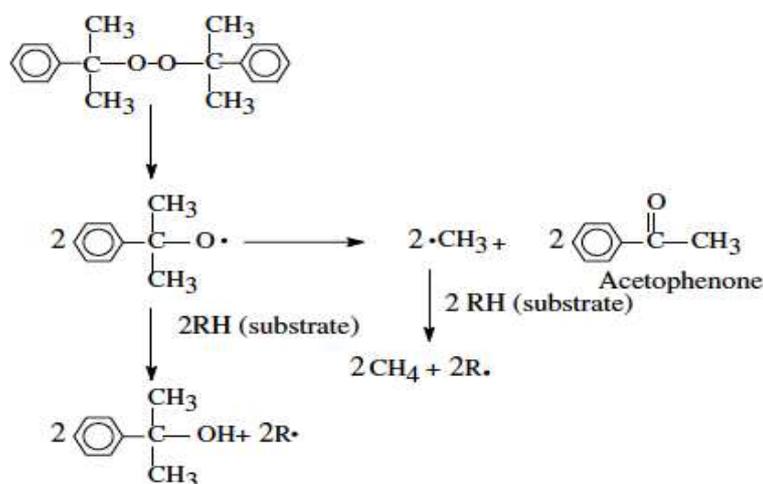


Figure I.17 : Mécanisme de la décomposition du peroxyde DCP [100]

Dans le même axe de recherche, C. Nakason et al [103] ont étudié l'effet des différents systèmes de vulcanisation et le recyclage sur les propriétés du mélange ENR/PP compatibilisé par 5% d'un agent compatibilisant qui est le polypropylène greffé par le phénol (Ph-PP). Les systèmes de vulcanisation sont : le soufre, le peroxyde, le mélange : soufre/peroxyde et les résines phénoliques telles que : diméthylol phénolique et la résine

phénolique avec des groupements hydroxyméthyle actifs. Les mélanges ont été préparés comme suit : dans la première étape, L'ENR est malaxé sur un mélangeur à deux cylindres à température ambiante puis les agents vulcanisant sont ajoutés et bien mélangés. Dans la deuxième étape, le PP est introduit dans un mélangeur interne (Brabender) et préchauffé à 180°C pendant 6 minutes, ensuite le Ph-PP est ajouté. Après 1 minute de mélangeage, le mélange préparé dans la première étape est additionné, le tout est mélangé jusqu'à la stabilisation du torque. Le recyclage du blend est effectué par l'extrusion des échantillons préparés par moulage par injection à 180°C et testés mécaniquement. Une série de 4 cycles est réalisée. D'après les résultats trouvés, les mélanges vulcanisés par le soufre, par le peroxyde et par le mélange (soufre/péroxyde) ont donné les mêmes résultats que ceux de l'étude précédente [99]. Les mélanges vulcanisés par les résines phénoliques ont donné des résultats similaires aux résultats trouvés pour les mélanges vulcanisés par le mélange (S₈/DCP) soit pour l'étude des propriétés rhéologiques ou bien mécaniques. En ce qui concerne l'effet du recyclage, il a été montré que les propriétés mécaniques (résistance à la traction) ainsi que la déformation rémanente après compression, ne sont pas changées par le recyclage du matériau. Ceci confirme que le mélange ENR/PP est recyclable.

D'autres travaux ont été réalisés dans le même axe mais la phase caoutchouc naturel était modifiée par une autre technique : c'est le greffage par l'anhydride maléique (NR-g-MA). Dans ce contexte C. Nakason et al [4] ont étudié l'effet des agents compatibilisants tels que le polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA) et le polypropylène modifié par la résine phénol (Ph-PP) sur les propriétés rhéologiques du mélange à base du caoutchouc naturel modifié chimiquement par l'anhydride maléique (NR-g-MA) et le polypropylène : NR-g-MA/PP. Le NR-g-MA est préparé à l'état fondu dans un mélangeur interne (Brabender) sans utilisation d'un initiateur. Le cisaillement fort du caoutchouc naturel va créer des radicaux libres ou les molécules d'anhydride maléique vont se fixer. La réaction de greffage est confirmée par IRTF, la concentration du MA utilisé est égale à 10 pcr. Comme il est illustré sur la figure I.18, le spectre IRTF du Caoutchouc greffé par 10 pcr de l'anhydride maléique, montre l'apparition de deux bandes d'absorption situées à 1784 cm⁻¹ et à 1854 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des groupements C=O de l'anhydride maléique ce qui confirme la réaction du greffage.

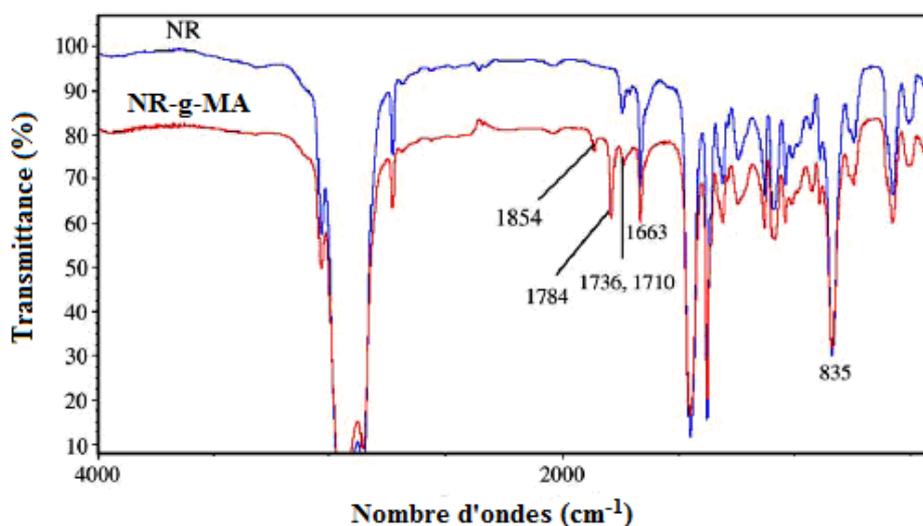


Figure I.18 : Spectres IRTF du NR et NR-g-MA greffé par 10 pcr de MA [11]

Le PP-g-MA est élaboré dans un mélangeur interne à l'état fondu, le peroxyde (DCP) est utilisé comme initiateur avec une concentration égale à 2%, l'anhydride maléique est ajouté à des concentrations variées de 1 à 19 % et la concentration optimale égale à 7 %. L'IRTF est utilisée pour confirmer la réaction de greffage. En ce qui concerne la quantification du taux d'anhydride maléique fixé sur les chaînes du polypropylène, le dosage des groupements acide dérivés à partir de l'hydrolyse du MA est la technique utilisée. Il a été trouvé que pour la concentration de 7 % du MA, le taux de greffage est de l'ordre de 0,9 %. La figure I.19 représente l'IRTF du PP-g-MA. Le deuxième agent compatibilisant utilisé est le Ph-PP préparé dans un mélangeur interne avec utilisation de 4 % de la résine phénolique et 0,8 % de dichloro stannique [104]. Le PP-g-MA et le Ph-PP sont ajoutés durant la préparation du mélange NR-g-MA/PP (60/40) à des pourcentages variant entre 3 et 20 % en masse du PP.

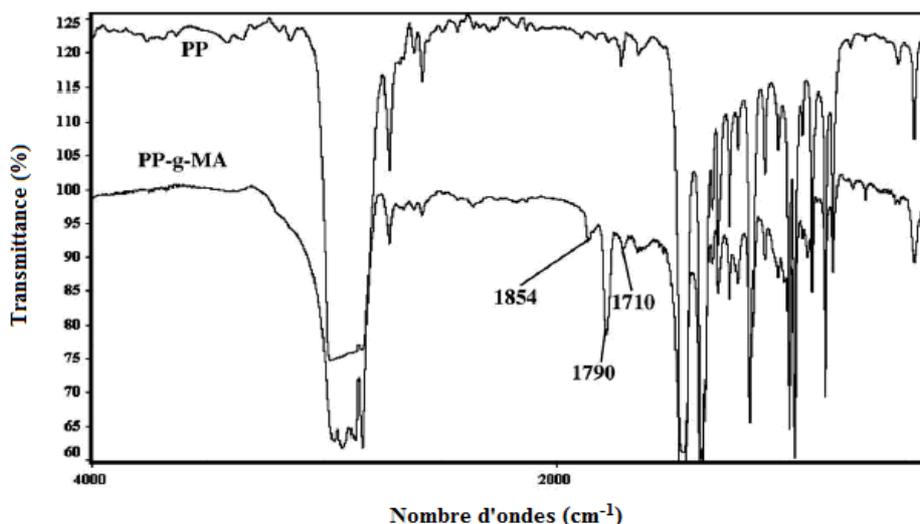


Figure I.19 : Spectres IRTF du PP et PP-g-MA greffé par 7 % du MA [4]

L'étude des propriétés rhéologiques est effectuée dans un rhéomètre à capillaire et dans un intervalle de vitesses de cisaillement ($100-1600$) s^{-1} et à $180^{\circ}C$. Aux concentrations 3 et 5 % d'agent compatibilisant et à vitesse de cisaillement donnée, la contrainte de cisaillement et la viscosité sont plus élevées que celles des matériaux sans compatibilisant. Ceci est attribué aux interactions chimiques entre les phases du blend établies par les agents compatibilisants. L'augmentation des interactions chimiques conduit à l'amélioration de la tension interfaciale et à la diminution de la taille de la phase mineure PP dispersée dans le NR-g-MA. L'augmentation de la concentration du PP-g-MA et Ph-PP au-delà de 5 %, cause une diminution des propriétés à l'écoulement. Ceci est dû à la formation des micelles dispersées dans la matrice NR-g-MA. Ces micelles jouent le rôle d'un lubrifiant dans le mélange à l'état d'écoulement comme le montre la figure I.20. L'indice d'écoulement n prend une valeur maximale à 5 % du PP-g-MA et Ph-PP ($n=0,9$). Au-delà de cette concentration, n diminue, ce qui montre que les mélanges ont un comportement pseudo-plastique.

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

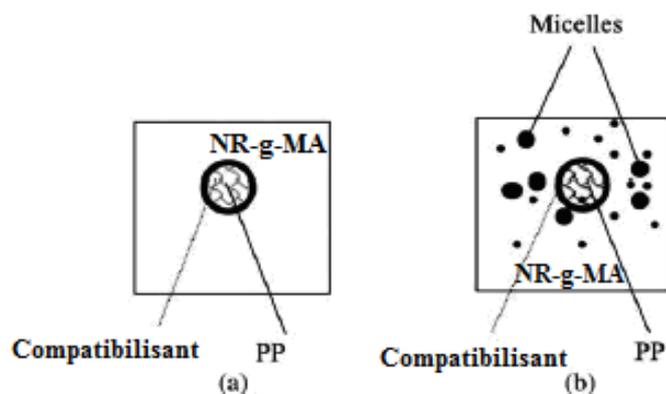


Figure I.20 : Formation des micelles dans le mélange NR-g-MA/PP (60/40) dans le cas d'une concentration élevée d'agent compatibilisant (b) [4]

C. Nakason et al [11] ont montré que durant la préparation du NR-g-MA l'augmentation de la concentration de l'anhydride maléique utilisée conduit à l'augmentation du taux de greffage, de la viscosité Mooney et aussi de la viscosité du matériau; ceci est dû aux interactions chimiques entre les groupements polaires dans le NR-g-MA. La température de transition vitreuse T_g et la température de dégradation T_d obtenues à partir de l'analyse dynamique mécanique (DMA) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) ont tendance à augmenter lorsque la concentration du MA augmente.

Le NR-g-MA peut être préparé à l'état de solution. Dans ce sens C. Nakason et al [12] ont préparé le NR-g-MA à l'état de solution. Cette méthode consiste à dissoudre le NR dans le toluène après l'initiateur (peroxyde de benzoyle) et l'anhydride maléique sont ajoutés. Le copolymère greffé est précipité avec l'addition de l'acétone. Cette étude a montré que le taux de greffage augmente avec la concentration du MA jusqu'à 10 pcr, au-delà de laquelle le taux diminue. Cette concentration est considérée optimale.

L'étude des propriétés rhéologiques et morphologiques du mélange NR-g-MA avec le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est réalisée par C. Nakason et al [11]. Cette étude a montré qu'à une vitesse de cisaillement donnée, les mélanges NR-g-MA/PMMA avec différentes proportions de phases et à 10 pcr du MA dans le NR-g-MA, montrent une viscosité de cisaillement élevée par rapport aux matériaux NR, NR-g-MA et PMMA purs. La valeur maximale de la viscosité est obtenue dans le cas du mélange NR-g-MA/PMMA (60/40). Ainsi il a été trouvé que la viscosité augmente avec l'augmentation de la

concentration du MA dans le mélange. Les résultats obtenus de la rhéologie confirment la compatibilité entre le NR-g-MA et le PMMA. L'étude de la morphologie après extraction de la phase PMMA a montré une diminution de la taille de la phase dispersée PMMA avec l'augmentation de la concentration du MA dans le mélange.

Conclusion

Les élastomères thermoplastiques (TPE) sont une nouvelle classe de matériaux qui exhibent les propriétés physiques et mécaniques des élastomères et qui offrent aux élastomères les avantages d'être transformés et recyclés comme les matériaux thermoplastiques. Beaucoup de travaux très récents ont été réalisés dans le domaine des TPE. Les études effectuées ces dernières années sur les TPE et spécifiquement sur les élastomères à base du caoutchouc naturel (TPNR) sont basées sur l'amélioration des propriétés de ces matériaux. L'amélioration de la compatibilité entre la phase thermoplastique et la phase élastomère est le sujet traité par plusieurs chercheurs. L'amélioration peut être effectuée par la modification chimique de l'élastomère ou bien de la phase thermoplastique. La modification chimique du caoutchouc naturel peut être réalisée par plusieurs techniques comme il est indiqué dans ce chapitre. Les techniques les plus étudiées sont l'époxydation (ENR) et le greffage du caoutchouc naturel par l'anhydride maléique (NR-g-MA). Les travaux réalisés dans le domaine des TPNR modifiés montrent que l'époxydation du caoutchouc naturel améliore les propriétés mécaniques ainsi que la stabilité thermique des mélanges ENR/PVC et ENR/PEHD. Il a été trouvé que la modification chimique du caoutchouc naturel par l'anhydride maléique, améliore la compatibilité entre le caoutchouc naturel et le poly(méthacrylate de méthyle).

Chapitre II

MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.1. MATERIAUX

II.1.1. Les polymères

Les deux polymères de base utilisés dans cette étude sont le polypropylène (PP) et le caoutchouc naturel (NR) qui ont été obtenus de l'entreprise nationale des plastiques et des caoutchoucs (ENPC, Algérie). Les caractéristiques du PP et du NR sont regroupées dans le tableau II-1.

Tableau II.1 : Caractéristiques des deux polymères de base

Caractéristiques	NR	PP
Grade	SMR 20 (Viscosity Stabilized)	CLYRELL RC1314 (moulage par injection)
Indice de fluidité (ISO 1133, 230°C/2,16Kg) (g/10min)	/	9
Densité	0.93	0,90
La viscosité Mooney $M_L (1+4) 100^\circ C$	60	/

II.1.2. Le Peroxyde

Le peroxyde utilisé pour la réaction de greffage et pour la réaction de la vulcanisation est le peroxyde de dicumyle (DCP). Il est sous forme de poudre, fourni par la société Bayer Ltd. Sa densité est égale à 1 et sa température de décomposition est de 130°C.

II.1.3. L'anhydride maléique (MA)

L'anhydride maléique utilisé pour la réaction de greffage est sous forme de poudre, c'est un produit sensible à l'humidité fourni par la firme Fluka Co, sa température de fusion égale à 80°C.

II.1.4. Le Soufre

Le soufre utilisé comme agent de vulcanisation est obtenu de l'entreprise nationale des plastiques et des caoutchoucs (ENPC, Algérie), sa pureté égale à 99,99%, sa température de fusion est de 120°C.

II.1.5. Le Monosulfure de Tétra Méthyle Thiurame (TMTM)

Le Monosulfure de Tétra Méthyle Thiurame (TMTM) est un accélérateur de vulcanisation. Il a été obtenu de l'entreprise nationale des plastiques et des caoutchoucs (ENPC, Algérie). Sa température de fusion est de 140°C et sa masse volumique est de 1.4 g/cm³.

II.1.6. L'oxyde de zinc (ZnO)

C'est un activateur qui accélère la vitesse de vulcanisation. Il a été obtenu de l'entreprise nationale des plastiques et des caoutchoucs (ENPC, Algérie). Il a une masse volumique de 0.5 g/cm³ et une surface spécifique entre (3.5 – 5.5) m²/g.

II.1.7. L'acide stéarique

Il Joue le rôle d'un co-activateur avec le ZnO, ainsi c'est un lubrifiant qui facilite la transformation. Il a une température de fusion de 69°C et une masse volumique égale à 0.92 g/cm³. Il a été obtenu de l'entreprise nationale des plastiques et des caoutchoucs (ENPC, Algérie).

II.2. PREPARATION DU CAOUTCHOUC NATUREL GREFFE PAR L'ANHYDRIDE MALEIQUE

Le caoutchouc naturel greffé par l'anhydride maléique (NR-g-MA) a été préparé à l'état fondu dans un mélangeur interne de type Brabender Plasti-corder (Plastograph EC) avec l'utilisation du peroxyde de dicumyle comme initiateur et l'utilisation des rotors spécialement pour le caoutchouc. L'anhydride maléique et le peroxyde ont été séchés dans une étuve avant à 40°C pendant 24 heures. Le caoutchouc naturel est introduit dans la chambre du mélangeur interne et cisailé pendant 2 minutes à température égale à 145°C et une vitesse des rotors égale à 60 tr/min. 0,1 pcr du peroxyde et 1 pcr de l'anhydride maléique ont été ajoutés après et puis on a laissé la réaction pendant 10 minutes. La masse obtenue à la fin est découpée en granulés.

II.3. PREPARATION DU POLYPROPYLENE GREFFE PAR L'ANHYDRIDE MALEIQUE

Le greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène (PP-g-MA) a été réalisé aussi à l'état fondu dans un mélangeur interne de type Brabender Plasti-corder avec l'utilisation du peroxyde de dicumyle comme initiateur. Après le séchage de l'anhydride maléique et le peroxyde à 40°C pendant 24 heures, le polypropylène est introduit dans la chambre du

mélangeur interne et cisailé pendant 2 minutes à 180°C et une vitesse des rotors égale à 60 tr/min. 0,05% du peroxyde et 2% de l'anhydride maléique ont été ajoutés puis on a laissé la réaction pendant 10 minutes. La masse obtenue est broyée.

II.4. PREPARATION DES MELANGES

Les différents mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA notés M_0 , M_1 et M_2 respectivement ont été préparés dans un mélangeur interne avec une proportion NR/PP de 70/30 et à 180°C et une vitesse égale à 60 tr/min. Le polypropylène est introduit en premier lieu dans la chambre du mélangeur et cisailé pendant 2 minutes. Après que le caoutchouc naturel est ajouté, les deux polymères sont mélangés pendant 10 minutes.

Pour la préparation des mélanges vulcanisés dynamiquement, le polypropylène est introduit au début dans la chambre du mélangeur interne à 180°C et une vitesse de 60 tr/min, cisailé pendant 2 minutes. Après le caoutchouc naturel est ajouté et après 2 minutes de malaxage du mélange les agents vulcanisants ont été ajoutés puis on a laissé la réaction de vulcanisation s'effectuer pendant 6 minutes.

Deux systèmes d'agents de vulcanisation sont utilisés : le soufre (S_8) et le peroxyde de dicumyle (DCP). Les concentrations des agents vulcanisant et des autres ingrédients sont représentées dans le tableau II-2.

Tableau II.2 : Ingrédients des deux systèmes de la vulcanisation

Ingrédients	Système soufre	Système peroxyde
	Quantité (pct)	Quantité (pct)
NR/PP= M_0 NR-g-MA/PP= M_1 NR-g-MA/PP-g-MA= M_2	70/30	70/30
S_8	0,5	
ZnO	5	5
TMTM	0,5	/
Acide stéarique	1	/
DCP	/	1

II.5. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons destinés aux caractérisations mécaniques (Traction) et mécaniques dynamiques (DMA) ont été découpés à partir des plaques d'une épaisseur égale à 2 mm préparées par moulage par compression sur une presse hydraulique de type DAVENPORT. La matière est introduite dans le moule entre les plateaux est préchauffée pendant 5 minutes à 180°C puis compressée à une pression de 100 Kg/cm² pendant 5 minutes. Le moule sorti de la presse est refroidi à l'air libre.

La préparation des échantillons destinés à la caractérisation de la déformation rémanente après compression, est réalisée par moulage par compression sur une presse de type Gumix, model TP300/450/1. En premier lieu, le moule est chauffé entre les plateaux de la presse pendant 20 minutes à température égale à 180°C, ensuite les cavités du moule ont été remplies par la matière en excès. Après le moule est placé entre les deux plateaux de la presse et laissé 5 minutes ensuite compressé à une pression de 150 Kg/cm² pendant 5 minutes. A la fin le moule est refroidi à l'intérieur de la presse jusqu'à une température égale à 60°C. Pour les formulations non vulcanisées, les échantillons préparés ont été déformés lors du démoulage donc ils ne sont pas caractérisés.

II.6. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.6.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les deux polymères greffés par l'anhydride maléique ont été caractérisés par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier dans le but de confirmer la réaction de greffage. L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF PERKIN-ELMER travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée et stockée avec possibilité d'enregistrement des spectres. La résolution est de 4 cm⁻¹ pour un domaine d'étude de 4000 à 400 cm⁻¹.

II.6.2. Détermination du taux de greffage du MA sur le NR

La quantité d'anhydride maléique greffée sur le caoutchouc naturel est déterminée par le dosage des groupements acide dérivés des fonctions d'anhydride maléique. Après la dissolution d'une masse de 1g du NR-g-MA dans un volume égal à 100 ml du toluène à température d'ébullition (120°C) et pendant 4 heures. 0,2 ml d'eau distillée sont ajoutés à la solution dans le but d'hydrolyser les fonctions (C=O) d'anhydride maléique en fonctions acide (COOH). Cette réaction est effectuée pendant 2 heures et sous agitation. Ensuite la

solution obtenue est dosée par une solution basique (NaOH) alcoolique, sa normalité est de 0,1N, en utilisant un indicateur coloré qui est le phénolphtaléine. Le taux de greffage est calculé suivant la relation (II.1).

$$Taux(\%) = \left[\frac{(V_1 - V_0) \times N \times M_{MA}}{2 \times P} \right] \times 100 \quad (\text{II.1})$$

V_0 : Volume de la solution NaOH utilisée dans le dosage de la solution témoin ;

V_1 : Volume de la solution NaOH utilisée dans le dosage de la solution ;

N : Normalité de la solution NaOH ;

M_{MA} : Masse moléculaire de l'anhydride maléique ;

P : Masse de l'échantillon.

II.6.3. Détermination du taux de greffage du MA sur le PP

La quantité d'anhydride maléique greffée sur le polypropylène est déterminée par le dosage des groupements acide dérivés des fonctions d'anhydride maléique. Après la dissolution d'une masse de 1g du PP-g-MA dans 100 ml du xylène à température d'ébullition (110°C) pendant 1 heure, 0,2 ml d'eau distillée sont ajoutés à la solution dans le but d'hydrolyser les fonctions (C=O) d'anhydride en fonctions acide (COOH), cette réaction est effectuée pendant 2 heures. Ensuite la solution obtenue est dosée par une solution basique (NaOH), sa normalité est de 0,1N, en utilisant un indicateur coloré qui est le phénolphthaléine. Le taux de greffage est calculé suivant la relation (II.1).

II.6.4. Détermination des propriétés rhéologiques

La détermination des propriétés rhéologiques est réalisée à l'aide d'un rhéomètre à capillaire de type GOTTFERT (RHEOGRAPHE 2003) assisté par un micro-ordinateur qui donne directement les courbes d'écoulement en terme de la variation de la contrainte et de la viscosité de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement.

Le capillaire utilisé a le rapport de sa longueur sur son diamètre : $L/D = 30$ ($L=30$ mm et $D=1$ mm). Cela nous a permis d'éviter de faire les corrections nécessaires (Bagley et Rabinovitch). Les mesures ont été effectuées à deux températures : $T_1=180^\circ\text{C}$ et $T_2=190^\circ\text{C}$, et dans un intervalle de vitesses de cisaillement : $[36,1 - 7220] \text{ s}^{-1}$.

- La vitesse de cisaillement à la paroi est calculée par la relation (II.2).

$$\gamma_{app} = \frac{4.Q}{\pi.R_c^3} = \frac{4V_p.R_p^2}{R_c^3} \quad (\text{II.2})$$

Q : Débit volumique d'extrusion (cm³/s) ;

R_p et R_c : sont respectivement les rayons du piston et du capillaire ;

V_p : Vitesse linéaire de déplacement du piston.

- La contrainte de cisaillement à la paroi est calculée par la relation (II.3).

$$\tau_{app} = \frac{\Delta P \cdot R_c}{2L} \quad (\text{II.3})$$

ΔP : la perte de charge dans le capillaire;

L : longueur du capillaire.

- La viscosité apparente est calculée par la relation (II.4).

$$\eta_{app} = \frac{\tau_{app}}{\gamma_{app}} \quad (\text{II.4})$$

II.6.5. Indice de gonflement

Dans le but d'estimer le taux de réticulation, l'indice de gonflement est mesuré par immersion dans le toluène et durant 24 heures d'échantillons rectangulaires de 15 mm de longueur et 10 mm de largeur. L'indice de gonflement est calculé par la relation (II.5).

$$I.G = \frac{m_1}{m_0} \quad (\text{II.5})$$

I.G : Indice de gonflement ;

m₁ : masse de l'échantillon gonflé ;

m₀ : masse initiale de l'échantillon.

II.6.6. Détermination des propriétés en traction

Le test de traction a été réalisé sur une machine de traction de type INSTRON 3366 assistée par un micro-ordinateur et suivant la norme NF EN ISO 527. Les éprouvettes ont été découpées à partir des plaques réalisées sur la presse et sont testées dans les conditions normales de température et de pression à une vitesse d'élongation égale à 200 mm/min.

II.6.7. Analyse mécanique dynamique (DMA)

La détermination des propriétés mécaniques dynamiques est réalisée en utilisant un appareil de type NETZSCH DMA 242 analyseur. La mesure du module de conservation E',

le module de perte E'' et le facteur de perte $\tan\delta$ est effectuée dans un intervalle de température de -100°C à 100°C avec une vitesse de chauffage égale à $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les échantillons de dimensions $(60 \times 10 \times 2) \text{ mm}^3$ ont été vibrés en mode de tension sous une fréquence de 10 Hz et une amplitude de 0,2 mm.

II.6.8. La déformation rémanente après compression

Le test de la déformation rémanente après compression est réalisé comme suit : les échantillons de forme cylindrique avec un diamètre égale à 13 mm et une épaisseur de 6 mm sont compressés entre deux plateaux du dispositif à un taux de 28% de l'épaisseur initiale : c'est-à-dire l'épaisseur durant la compression égale à 4,38 mm pour tous les échantillons. Le test est réalisé dans une étuve à une température égale à 70°C et pendant 24 heures. La mesure de l'épaisseur finale après la compression est effectuée après 30 minutes de l'ouverture de l'appareil et à température ambiante. La déformation rémanente après compression (D.R) est calculée suivant la formule (II.6).

$$D.R = \frac{t_0 - t_r}{t_0 - t_s} \times 100 \quad (\text{II.6})$$

D.R : Déformation rémanente après compression ;

t_0 : Epaisseur initiale de l'échantillon ;

t_s : Epaisseur durant la compression ;

t_r : Epaisseur finale après la compression.

II.6.9. Morphologie

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour déterminer la morphologie des mélanges modifiés et non modifiés et vulcanisés par les deux systèmes dans les deux cas, avant et après l'extraction de la phase polypropylène. L'appareil utilisé est de Model XL3. Les échantillons ont été solidifiés en les émergeant dans de l'azote liquide pour faciliter la fracture. Les observations sont réalisées sur les faciès de rupture. L'extraction de la phase PP est réalisée en émergeant les échantillons dans le xylène à 110°C et pendant 30 minutes, ensuite les échantillons ont été séchés sous vide pendant 12 heures.

II.6.10. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle est réalisée sur un appareil modèle PERKIN-ELMER DSC-7. L'analyse des différents échantillons est réalisée comme suit : une masse de 5 mg de chaque mélange est programmée à un refroidissement avec une vitesse égale à $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à température égale à -70°C ensuite à un chauffage avec une vitesse égale à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à température égale à 180°C sous azote. Ce cycle est répété : refroidissement et chauffage une deuxième fois avec la même vitesse. Le maximum du pic obtenu à partir du cycle du chauffage est considéré comme le point de fusion (T_f) et l'aire de ce pic représente l'enthalpie de fusion ΔH_f . Le taux de cristallinité χ_c est calculé en utilisant la formule (II.7).

$$\chi_c = \left[\frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \right] x \left[\frac{100}{\phi} \right] \quad (\text{II.7})$$

χ_c : Cristallinité du polypropylène dans le mélange;

ΔH_f : Chaleur de fusion du mélange;

ΔH_0 : Chaleur de fusion du polypropylène cristallin 100% ($\Delta H_0=209 \text{ J/g}$) [71];

Φ : Fraction massique du PP dans le mélange.

II.6.11. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est effectuée sur un appareil de type Q600. La caractérisation des échantillons est réalisée sous azote et les échantillons ont été chauffés à partir de la température ambiante jusqu'à 600°C et avec une vitesse de chauffage égale à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le maximum du pic obtenu à partir de la courbe de la dérivée représente la température de décomposition (T_d).

Chapitre III

ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE FTIR ET PROPRIETES RHEOLOGIQUES

Ce présent chapitre présente les résultats et les discussions des caractérisations suivantes :

-La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier IRTF.

-L'étude rhéologique.

Dans la première partie, on présente les résultats obtenus de l'analyse IRTF des deux polymères greffés (NR-g-MA et PP-g-MA) et leurs discussions. La deuxième partie est consacrée à la discussion des plastogrammes des mélanges (NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA) ainsi les plastogrammes de ces mélanges vulcanisés par le soufre et par le peroxyde. Aussi dans cette partie on présente les courbes d'écoulement en termes de la variation de la contrainte de cisaillement et la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges vulcanisés et non vulcanisés.

III.1. CARACTERISATION PAR IRTF DE LA REACTION DE GREFFAGE DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE SUR LE CAOUTCHOUC NATUREL

La figure III.1 représente les spectres IRTF d'anhydride maléique : MA (a), du caoutchouc naturel : NR (b) et du caoutchouc naturel greffé par l'anhydride maléique : NR-g-MA (c).

Le spectre IRTF de l'anhydride maléique (MA) montre l'apparition de deux bandes d'absorption situées à 1782 cm^{-1} et 1854 cm^{-1} correspondent au mode de vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement C=O, ainsi que l'apparition d'une bande d'absorption de forte intensité située à 698 cm^{-1} qui correspond au mode de vibration symétrique des liaisons C=C.

Le spectre IRTF du caoutchouc naturel (NR) pur montre l'apparition d'une bande d'absorption située à 1665 cm^{-1} correspondant au mode de vibration d'élongation des liaisons C=C. Une large bande d'absorption apparaît entre 2972 cm^{-1} et 2846 cm^{-1} et correspond au mode de vibration d'élongation symétrique des groupements CH_2 et CH_3 .

Le spectre IRTF du caoutchouc naturel greffé par l'anhydride maléique (NR-g-MA) montre l'apparition de deux bandes d'absorption situées à 1782 cm^{-1} et 1854 cm^{-1} correspondant au mode de vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement C=O de l'anhydride maléique. La bande d'absorption située à 698 cm^{-1} dans le spectre du MA ne figure pas sur le spectre du NR-g-MA; ceci confirme que la quantité d'anhydride maléique utilisée a réagit avec le NR. C. Nakason et al [12] ont réalisé le greffage du NR par le MA en solution en utilisant le peroxyde de benzoyle comme

initiateur et avec une concentration d'anhydride maléique égale à 10 pcr. Ils ont trouvé les mêmes résultats.

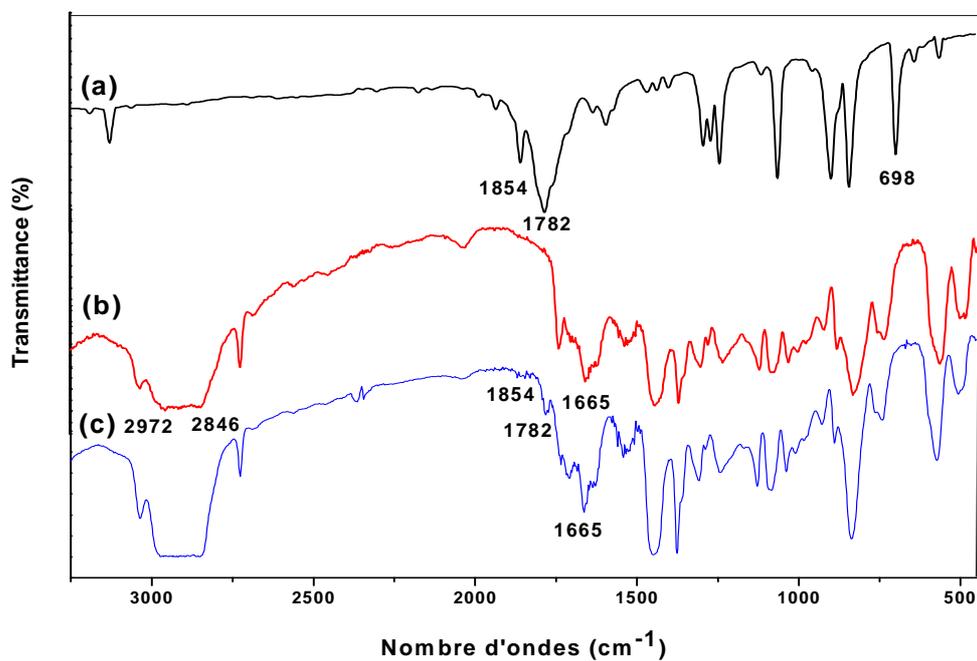


Figure III.1 : Spectres IRTF de MA (a), NR (b), NR-g-MA (c)

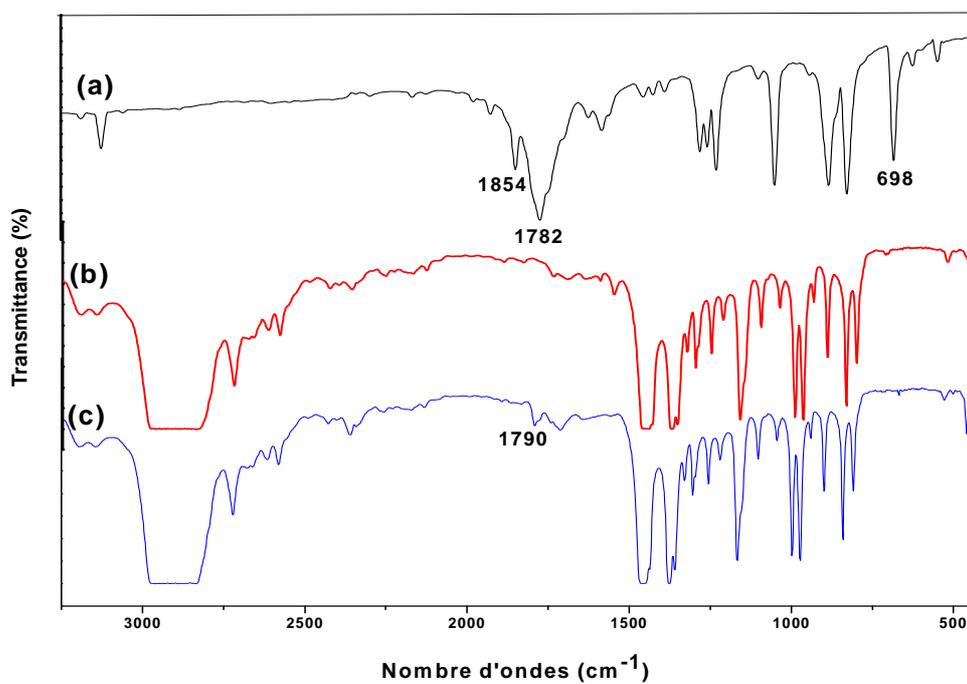


Figure III.2 : Spectres IRTF de MA (a), PP (b), PP-g-MA (c)

III.2. CARACTERISATION DE LA REACTION DE GREFFAGE DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE SUR LE POLYPROPYLENE

La figure III.2 représente les spectres IRTF de l'anhydride maléique : MA (a), du polypropylène : PP (b) et du polypropylène greffé par l'anhydride maléique PP-g-MA (c). L'analyse du spectre IRTF du PP-g-MA en comparaison avec celui du PP montre l'apparition d'une bande d'absorption située à 1790 cm^{-1} qui correspond au mode de vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement C=O de l'anhydride maléique; ceci confirme la réaction de greffage du PP par l'anhydride maléique.

III.3. DETERMINATION DES TAUX DE GREFFAGE DU MA SUR LE NR ET SUR LE PP

Les taux de greffage de l'anhydride maléique sur le caoutchouc naturel et sur le polypropylène sont déterminés par le dosage des groupements acides dérivés de l'hydrolyse des groupements C=O de l'anhydride maléique. En appliquant la formule (II.1) citée dans le chapitre précédent, dans le cas du NR-g-MA le taux d'anhydride maléique est égal à 0,43 % et pour le PP-g-MA, le taux de greffage est égal à 0,25%. Il est à noter que ces taux de greffage peuvent apparaître comme étant faibles. Ceci peut être attribué à la faible concentration du peroxyde utilisé. Il faut rappeler que R. Doufnoune [48] a étudié l'effet de la concentration de l'anhydride maléique sur le taux de greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène et les résultats trouvés montrent qu'au-delà d'une concentration optimale du MA de 2%, le taux de greffage sur le PP chute.

III.4. ETUDE DES PLASTOGRAMMES

III.4.1. Effet de la modification chimique du caoutchouc naturel et du polypropylène sur la variation du torque

La variation du torque en fonction du temps des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA non vulcanisés est présentée sur la figure III.3. L'analyse des plastogrammes de ces matériaux montre une légère augmentation du torque lorsque le polypropylène est introduit dans la chambre du plastographe, après 2 minutes le PP commence à fondre et le torque diminue. Lorsque le NR est ajouté, le torque augmente jusqu'à une valeur maximale au-delà de laquelle il diminue jusqu'à une certaine valeur où il se stabilise. La stabilité du torque est observée seulement dans le cas du mélange NR/PP, par contre pour les deux autres mélanges, le torque ne se stabilise pas mais il continue à diminuer légèrement avec le temps.

Les valeurs du torque maximales et finales des mélanges modifiés sont inférieures aux valeurs du mélange non modifié. La diminution du torque des mélanges où le caoutchouc naturel et le polypropylène sont modifiés, est due à la diminution de la viscosité des mélanges à cause de la présence du peroxyde (DCP) qui provoque la scission des chaînes du PP.

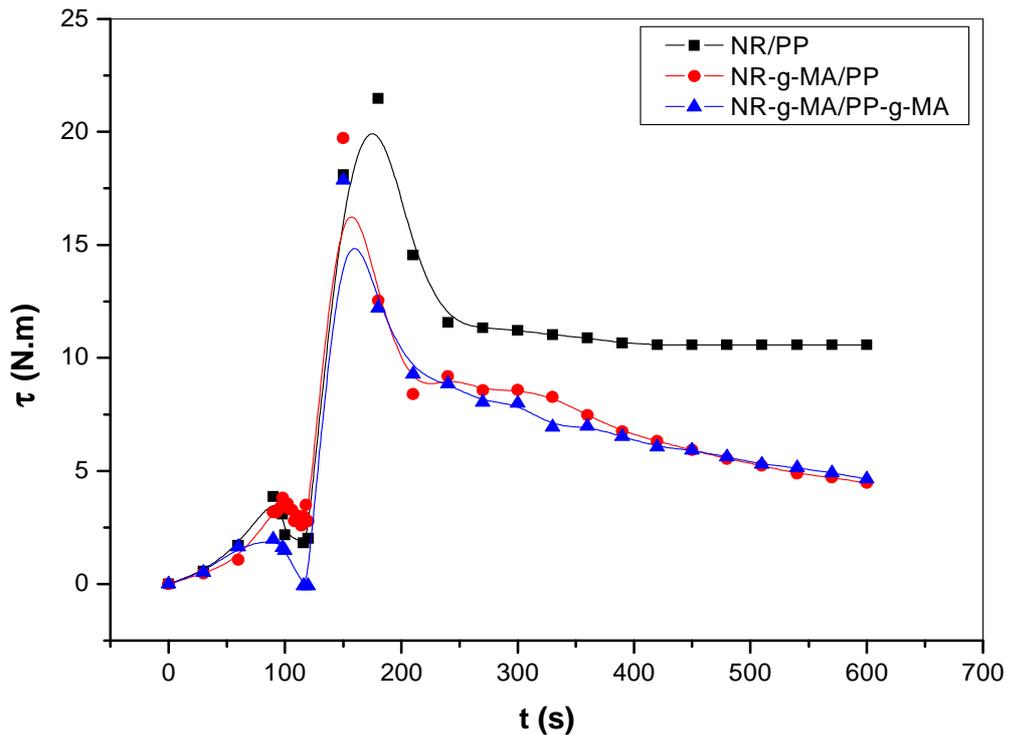


Figure III.3 : Plastogrammes des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA

III.4.2. Effet de la vulcanisation dynamique sur la variation du torque

Les variations du torque en fonction du temps des mélanges vulcanisés par le soufre et par le peroxyde, sont présentées dans les figures III.4, III.5 et III.6. Dans le cas des trois mélanges (NR/PP, NR-g-MA/PP, NR-g-MA/PP-g-MA), on note une augmentation du torque dès l'addition des agents vulcanisant (après 4 minutes de malaxage du NR avec le PP) jusqu'à une valeur maximale après le torque diminue, puis il se stabilise. L'augmentation du torque est due à la formation d'un réseau, c'est à dire la formation des liaisons entre les chaînes du caoutchouc naturel par l'agent vulcanisant, ce qui rend la viscosité des mélanges vulcanisés plus élevée que celle des mélanges non vulcanisés. La variation du torque des matériaux vulcanisés par le soufre montre des valeurs supérieures à celles des matériaux vulcanisés par le peroxyde. Ce résultat confirme bien que le soufre a

mieux vulcanisé la phase caoutchouc que le peroxyde. La variation du torque du mélange NR/PP vulcanisé par le peroxyde montre des valeurs inférieures à celles du mélange non vulcanisé, ceci peut être dû à l'effet du peroxyde sur la phase PP mais cet effet n'est pas observé dans le cas des mélanges où les deux polymères sont modifiés.

L'analyse des différentes courbes montre que dès l'ajout des agents vulcanisant, le torque commence à augmenter dans le cas du peroxyde avant le torque dans le cas du soufre. Ceci permet de dire que la réaction de la vulcanisation par le peroxyde est plus rapide que la réaction de la vulcanisation par le soufre.

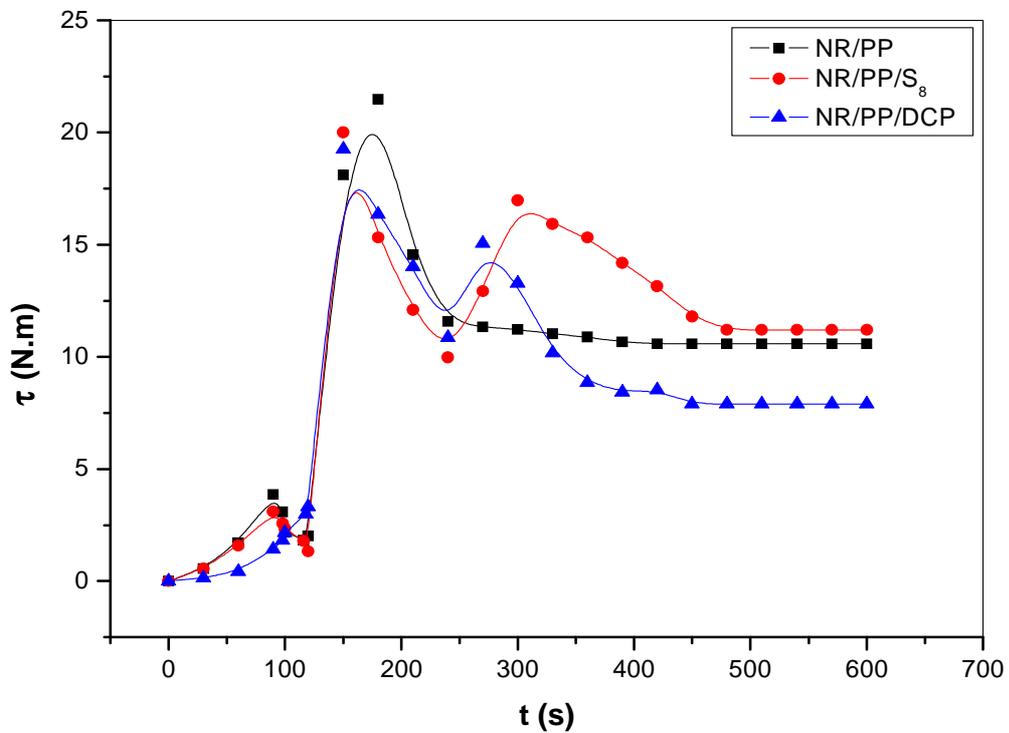


Figure III.4 : Plastogrammes du mélange NR/PP vulcanisé par le soufre et par le peroxyde

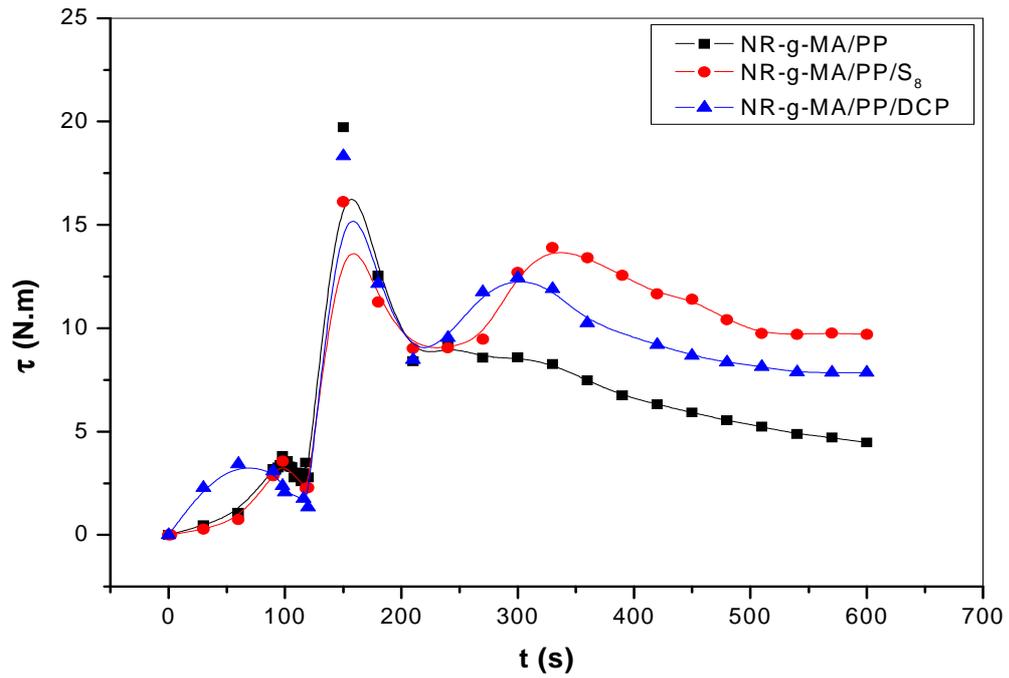


Figure III.5 : Plastogrammes du mélange NR-g-MA/PP vulcanisé par le soufre et par le peroxyde

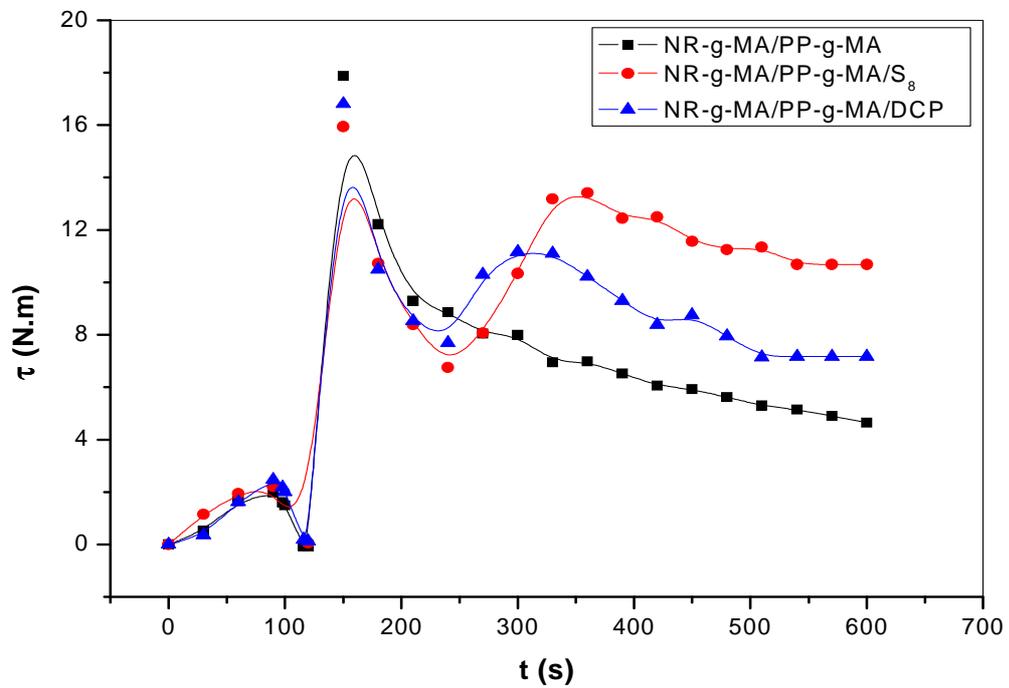


Figure III.6 : Plastogrammes du mélange NR-g-MA/PP-g-MA vulcanisé par le soufre et par le Peroxyde

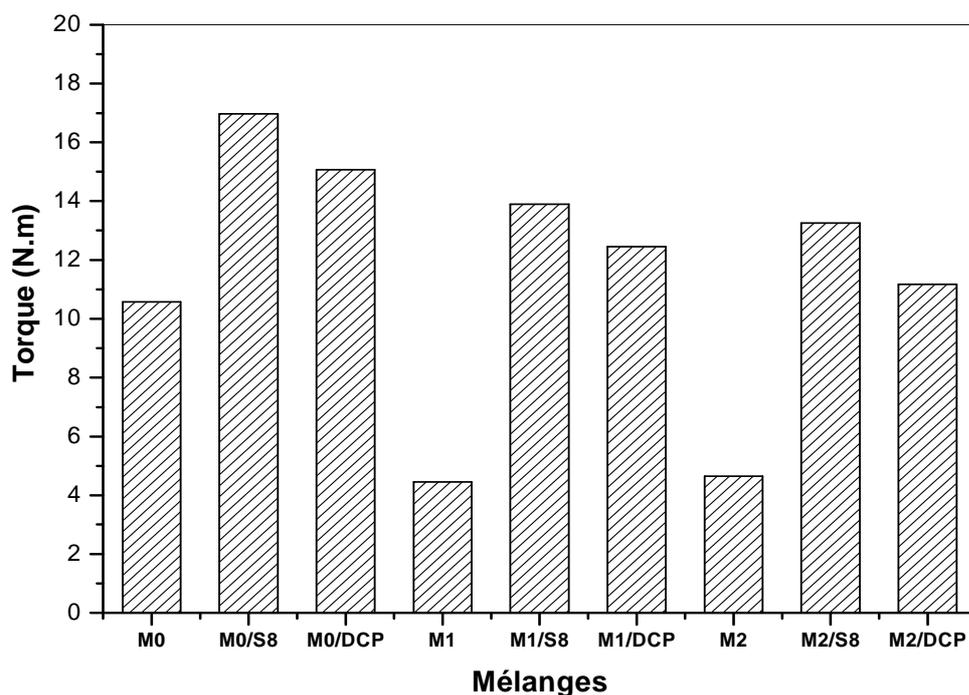


Figure III.7 : Valeurs maximales du torque des mélanges vulcanisés et non vulcanisés

La figure III.7 montre les valeurs maximales du torque des différents mélanges, dans le cas des mélanges modifiés (NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA) et vulcanisés par les deux systèmes, les valeurs maximales du torque sont supérieures à celles des mélanges non vulcanisés mais la supériorité est plus marquée dans le cas du soufre. Ceci permet de conclure que le soufre est le meilleur agent vulcanisant.

III.5. ETUDE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES (COURBES D'ÉCOULEMENT)

III.5.1. Effet de la modification chimique du caoutchouc naturel et du polypropylène

Les variations de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement du caoutchouc naturel et du polypropylène à deux températures : $T_1=180^\circ\text{C}$ et $T_2=190^\circ\text{C}$ et celle du caoutchouc naturel modifié et du polypropylène modifié à température égale à 180°C sont représentées dans les figures III.8 et III.9 respectivement.

La contrainte de cisaillement augmente avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. La figure III.8 montre que la contrainte de cisaillement du caoutchouc naturel

est plus élevée que celle du polypropylène, ceci est dû au fait que le NR est un polymère qui résiste fortement à l'écoulement et que le PP est un thermoplastique. Cette figure montre aussi que l'intervalle de la différence entre les contraintes du NR et PP devient plus étroit avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement.

La figure III.9 montre que la contrainte de cisaillement du caoutchouc greffé par l'anhydride maléique est plus élevée par rapport à celle du caoutchouc pur dans tout le domaine de vitesses de cisaillement. L'augmentation de la contrainte est due à l'augmentation du poids moléculaire du NR-g-MA d'un côté par la réaction du greffage et de l'autre côté, à la faible réticulation qu'a subi le caoutchouc naturel par le peroxyde durant la préparation du NR-g-MA.

Pour le polypropylène, le greffage du PP par l'anhydride maléique fait diminuer légèrement la contrainte de cisaillement. Ceci est dû peut être à la réduction du poids moléculaire par la présence du peroxyde malgré que le greffage est établi. Ceci a été confirmé par les résultats de la caractérisation par IRTF. Le polypropylène est très sensible à la dégradation par le peroxyde. Ce qui justifie l'utilisation d'une faible concentration du DCP.

Les figures III.10 et III.11 représentent la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des matériaux NR et PP à deux températures $T_1=180^\circ\text{C}$ et $T_2=190^\circ\text{C}$ et du NR-g-MA, PP et PP-g-MA à $T=180^\circ\text{C}$ respectivement. La viscosité diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement pour tous les matériaux. Ceci confirme que tous les mélanges ont un comportement pseudo-plastique dans tout le domaine de cisaillement. La figure III.10 montre que la viscosité du NR est plus élevée que celle du PP ainsi que la différence entre les deux viscosités diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. La viscosité du NR-g-MA est supérieure à celle du NR. Ceci est dû à l'augmentation du poids moléculaire, contrairement au PP-g-MA où on note une diminution de sa viscosité en comparaison avec le PP.

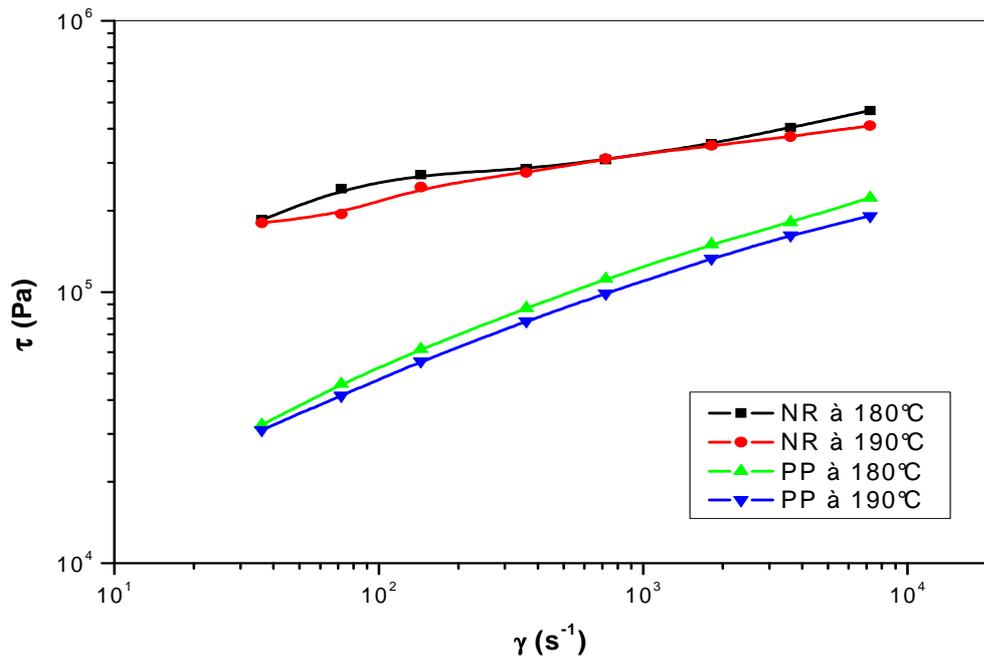


Figure III.8 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement du NR et PP à $T_1=180^\circ\text{C}$ et à $T_2=190^\circ\text{C}$

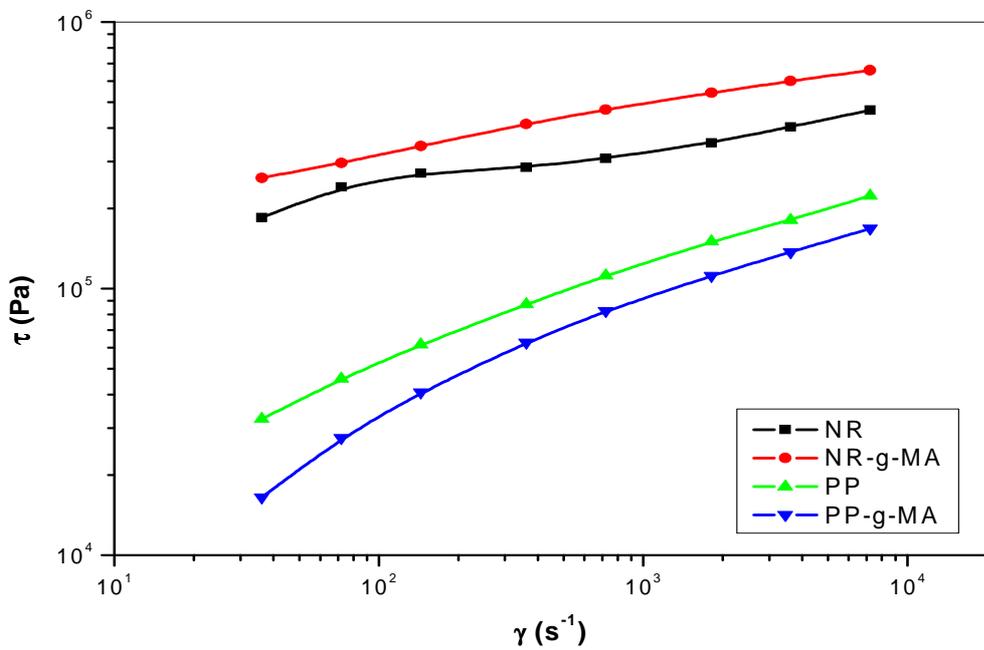


Figure III.9 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement du NR, NR-g-MA, PP et PP-g-MA à $T=180^\circ\text{C}$

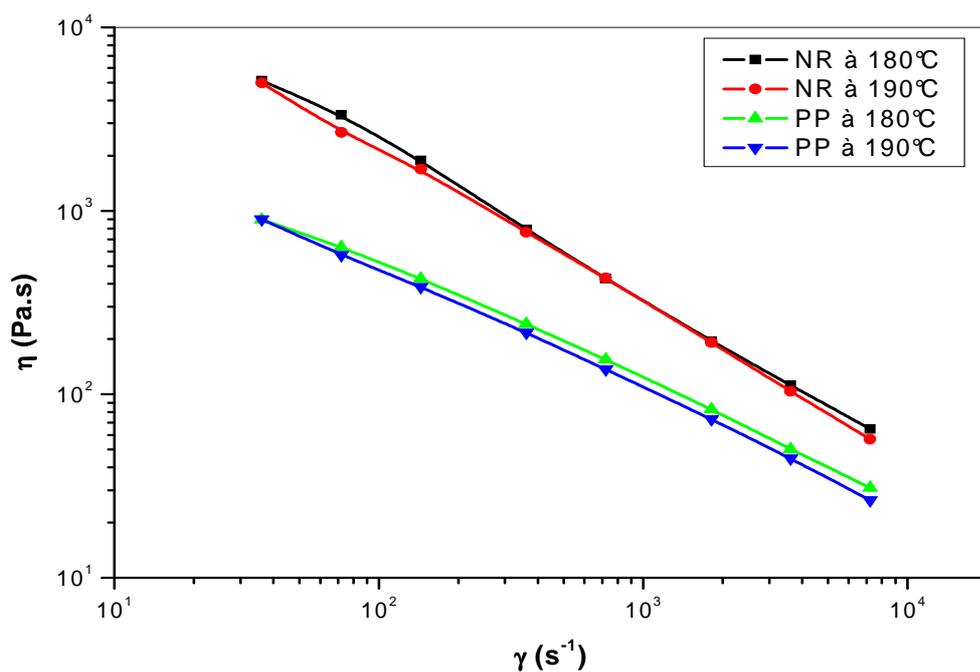


Figure III.10 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement du NR et PP à $T_1=180^\circ\text{C}$ et à $T_2=190^\circ\text{C}$

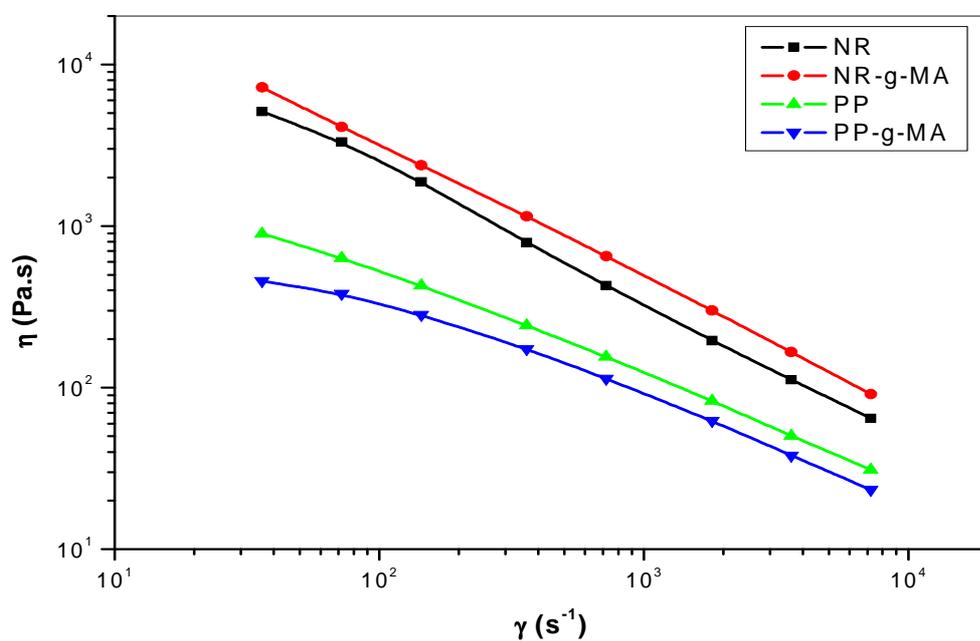


Figure III.11 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement du NR, NR-g-MA, PP et PP-g-MA à $T=180^\circ\text{C}$

Les figures III.12 et III.13 présentent les variations de la contrainte de cisaillement et la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA à une température égale à 180°C.

La contrainte de cisaillement de tous les mélanges augmente avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Le mélange NR-g-MA/PP-g-MA dont les deux phases sont modifiées exhibe une contrainte de cisaillement légèrement supérieure à celles des deux autres mélanges dans le domaine des plus basses vitesses de cisaillement. La modification chimique de la phase élastomère (NR) n'a pas eu d'effet ni sur la contrainte ni sur la viscosité du mélange NR-g-MA/PP.

A température constante, la viscosité diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente pour tous les mélanges; ce qui confirme que les matériaux étudiés possèdent un comportement pseudoplastique dans le domaine de cisaillement exploré. La modification chimique de la phase élastomère n'a pas eu d'effet sur la variation de la viscosité. Pour le mélange où le PP est greffé (NR-g-MA/PP-g-MA), on note une légère supériorité dans les valeurs de la viscosité dans l'intervalle de basses vitesses par rapport aux autres matériaux.

Les valeurs de l'indice d'écoulement (n) des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA à deux températures, sont représentées dans la figure III.14. Les valeurs de l'indice d'écoulement de tous les mélanges sont inférieures à l'unité ceci confirme le caractère pseudoplastique. D'autre part on note que globalement la modification par greffage n'a pas trop affecté le caractère pseudoplastique des mélanges du moment que les valeurs de l'indice d'écoulement restent dans l'intervalle [0,27-0,33].

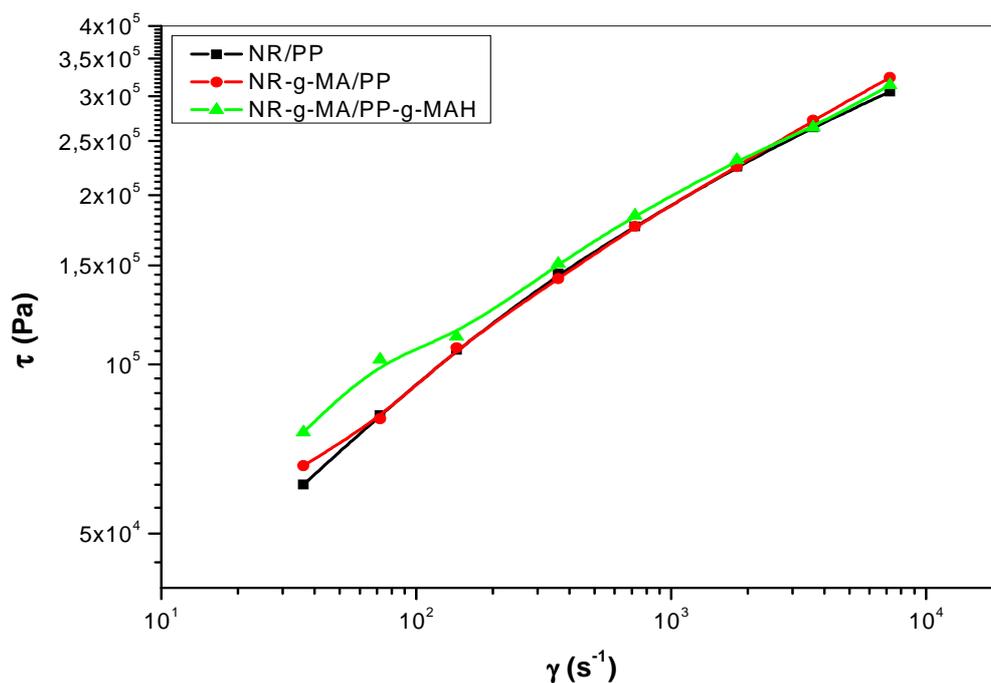


Figure III.12 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA à T=180°C

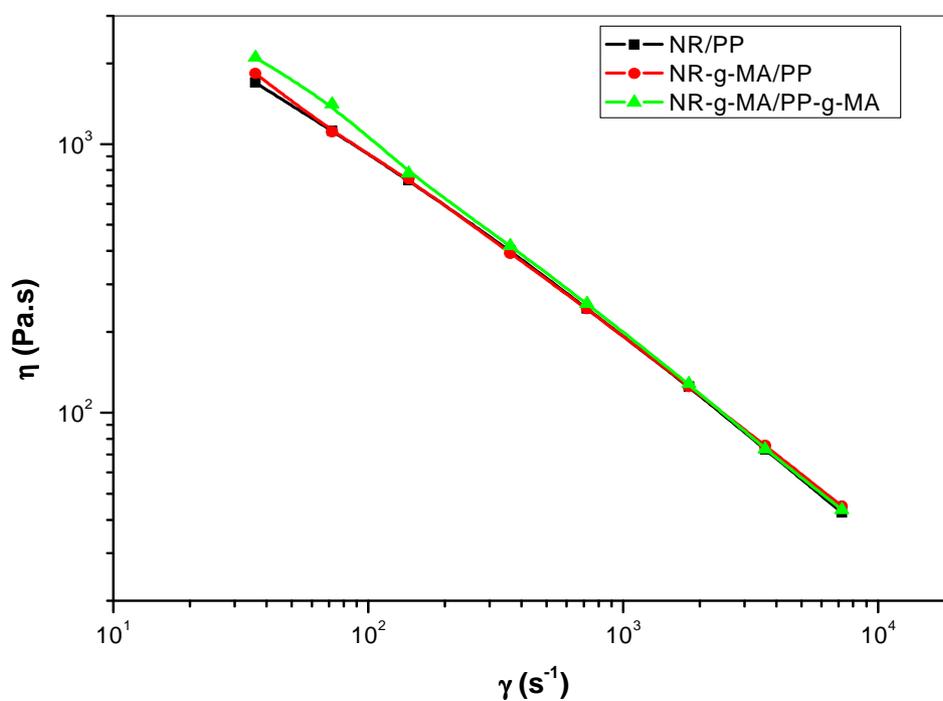


Figure III.13 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA à T=180°C

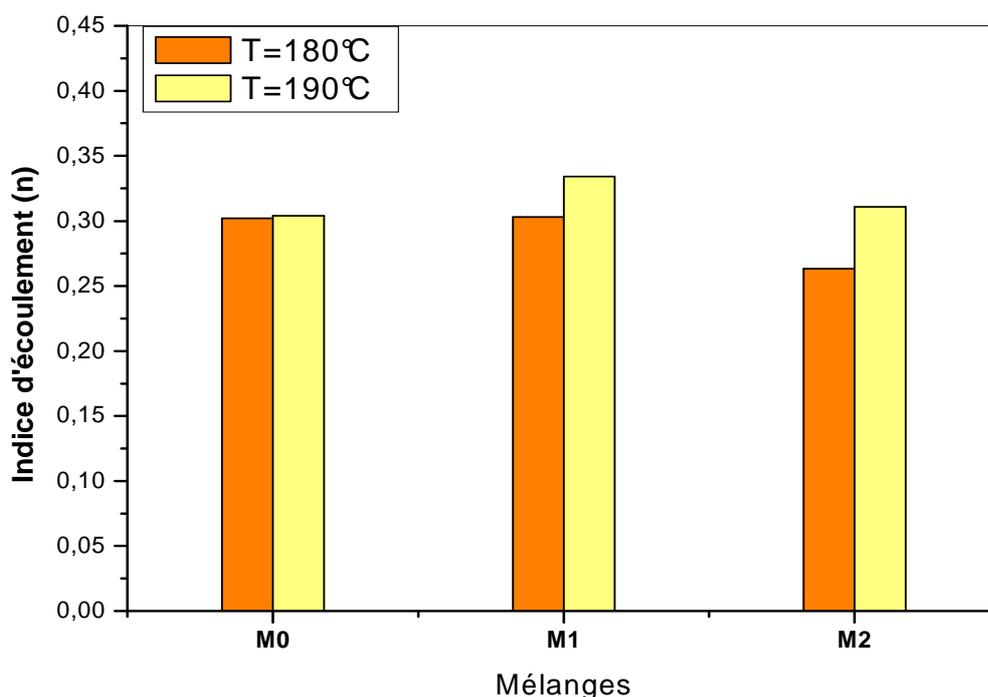


Figure III.14 : Variation de l'indice d'écoulement des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA à $T_1=180^\circ\text{C}$ et à $T_2=190^\circ\text{C}$

III.5.2. Effet de la vulcanisation dynamique

Les figures III.15 et III.16 représentent les courbes d'écoulement en terme de la variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges vulcanisés dynamiquement par les deux systèmes qui sont le soufre et le peroxyde de dicumyle.

L'analyse de ces courbes montre que la contrainte de cisaillement augmente avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement pour tous les mélanges. La contrainte de cisaillement des mélanges vulcanisés dynamiquement par le soufre et par le peroxyde est supérieure à celle des mélanges non vulcanisés dans tout le domaine de vitesses de cisaillement. Ceci est dû à l'augmentation de la résistance à l'écoulement des matériaux vulcanisés suite à la formation des pontages entre les chaînes de la phase caoutchouc (formation d'un réseau tridimensionnel). En comparant les deux systèmes de vulcanisation, les matériaux vulcanisés par le soufre présentent des valeurs de la contrainte supérieures à celles des matériaux vulcanisés par le peroxyde.

Les courbes d'écoulement montrent aussi que les matériaux modifiés (NR-g-MA/PP/S₈ et NR-g-MA/PP-g-MA/S₈) vulcanisés par le soufre possèdent des contraintes de cisaillement inférieures à celles du mélange non modifié (NR/PP/S₈), contrairement au cas de la vulcanisation par le peroxyde où les mélanges modifiés et vulcanisés par le peroxyde exhibent des contraintes de cisaillement plus élevées que le mélange NR/PP/DCP.

La variation de la viscosité des mélanges non vulcanisés et vulcanisés par le soufre et par le peroxyde est illustrée dans les figures III.17 et III.18. La viscosité de tous les mélanges diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement ce qui confirme que les matériaux étudiés ont un comportement pseudoplastique. La vulcanisation dynamique des mélange modifiés et non modifiés, fait augmenter la viscosité. Cette augmentation qui est plus marquée dans le cas du soufre, peut être attribuée à la densité de pontage obtenue qui est plus élevée dans les mélanges vulcanisés au soufre. La densité de pontage dans les systèmes vulcanisés par le peroxyde est inférieure en conséquence aux réactions concomitantes de scission des chaînes causées par le DCP.

La figure III.19 montre les valeurs de l'indice d'écoulement (n) des différents mélanges à deux températures à savoir $T_1=180^\circ\text{C}$ et $T_2=190^\circ\text{C}$. L'ensemble des matériaux vulcanisés par le soufre et par le peroxyde montre des valeurs de n inférieures à l'unité et inférieures aussi aux valeurs de n des matériaux non vulcanisés. Ceci est dû à l'augmentation de la résistance à l'écoulement et la viscosité des mélanges par la vulcanisation dynamique. L'augmentation de la température fait diminuer l'indice d'écoulement dans le cas des mélanges vulcanisés

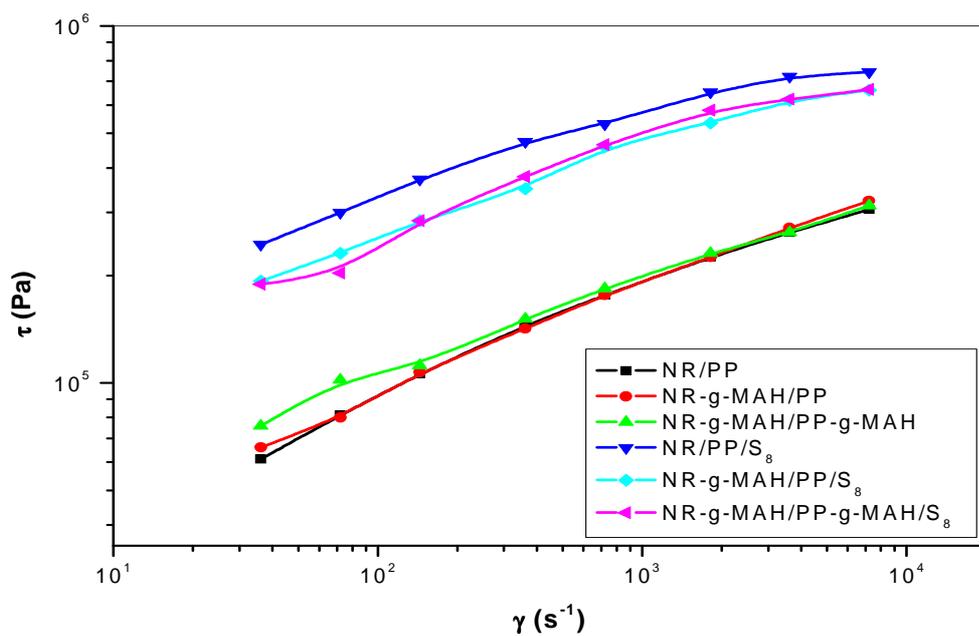


Figure III.15 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges non vulcanisés et vulcanisés par le soufre à T=180°C

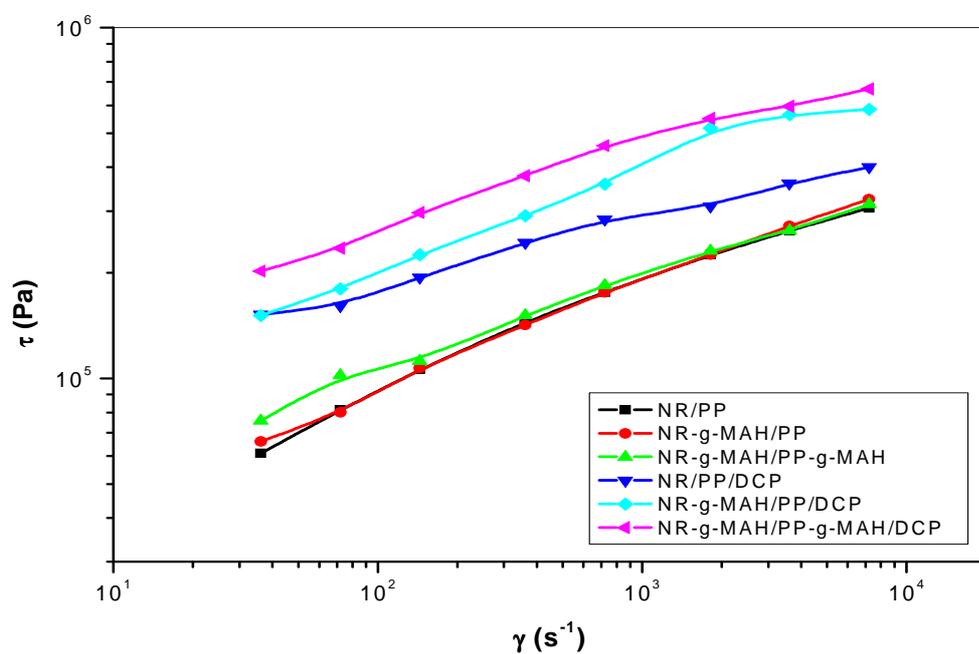


Figure III.16 : Variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges non vulcanisés et vulcanisés par le peroxyde à T=180°C

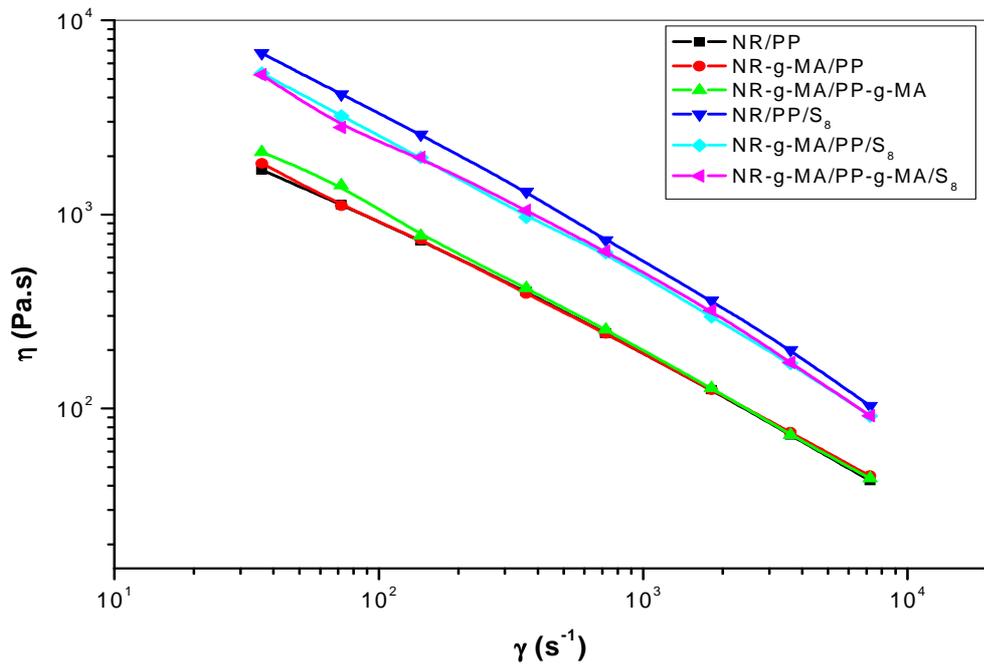


Figure III.17 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges non vulcanisés et vulcanisés par le soufre à T=180°C

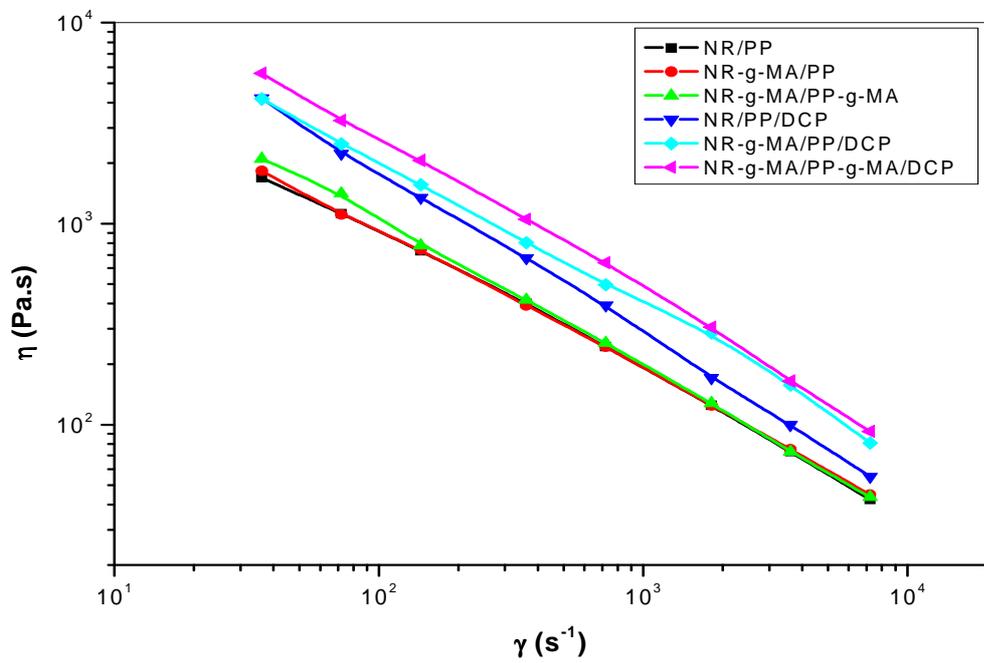


Figure III.18 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des mélanges non vulcanisés et vulcanisés par le peroxyde à T=180°C

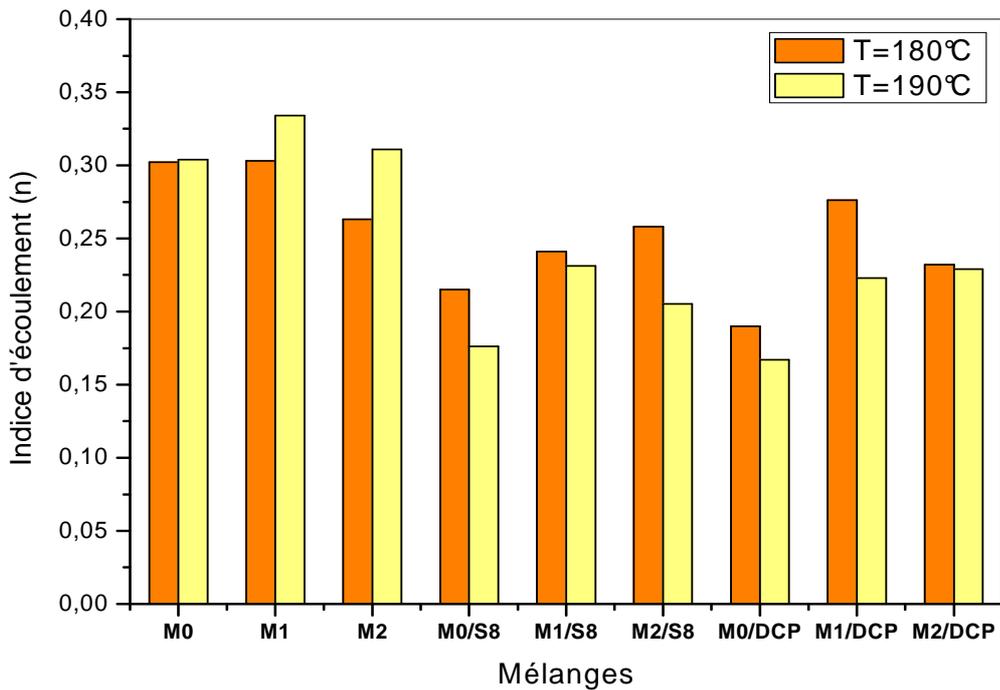


Figure III.19 : Valeurs de l'indice d'écoulement des différents mélanges vulcanisés et non vulcanisés à $T_1=180^\circ\text{C}$ et à $T_2=190^\circ\text{C}$

III.6. INDICE DE GONFLEMENT

Les mesures de l'indice de gonflement sont généralement effectuées pour caractériser la réticulation des élastomères et pour quantifier la densité de pontage. La détermination de la densité de réticulation d'un matériau est déterminée suivant l'équation de Flory / Rehner (III.1) :

$$\rho_c = \left(\frac{1}{V_s} \right) \left[\frac{\log(1-V_r) + V_r + xV_r^2}{V_r^{\frac{1}{3}} - \frac{V_r}{2}} \right] \quad (\text{III.1})$$

Où : ρ_c est la densité de réticulation, V_s est le volume molaire du solvant, V_r est la fraction volumique du caoutchouc dans le gel gonflant et x le paramètre d'interaction polymère/solvant. Mais cette équation qui est utilisée seulement pour les élastomères monophasiques vulcanisés, n'est pas valable pour les mélanges polymériques. Dans le cas

de notre mélange, l'indice de gonflement est défini comme étant le rapport de la masse gonflée sur la masse initiale d'un échantillon immergé dans un solvant [71].

La figure III.20 présente les valeurs de l'indice de gonflement (I.G) des mélanges vulcanisés et non vulcanisés. L'analyse de cette figure montre que le mélange NR-g-MA/PP possède un indice de gonflement supérieur à celui du mélange NR/PP et l'indice de gonflement du mélange NR-g-MA/PP-g-MA est supérieur à celui du mélange NR-g-MA/PP, donc les modifications chimiques du caoutchouc et du polypropylène font augmenter le gonflement des mélanges. En ce qui concerne l'effet de la vulcanisation dynamique sur le I.G, on remarque que l'indice de gonflement diminue avec la vulcanisation; ceci est observé pour tous les mélanges sauf le mélange NR/PP vulcanisé par le soufre où on note une augmentation du I.G. La diminution du I.G des matériaux vulcanisés est due à la diminution du volume libre entre les chaînes du caoutchouc par la formation des pontages ce qui empêche le solvant à entrer dans le polymère. Des travaux similaires ont été rapportés pour d'autres systèmes. C. Nakason et al [99] ont mesuré l'indice de gonflement des mélanges à base du caoutchouc naturel époxydé et le polypropylène (ENR/PP) : 75/25 vulcanisés par trois systèmes à savoir le soufre, le peroxyde (DCP) et le système soufre/péroxyde. Les résultats trouvés ont montré que l'indice de gonflement des mélanges vulcanisés par les trois systèmes est inférieur à celui des mélanges non vulcanisés.

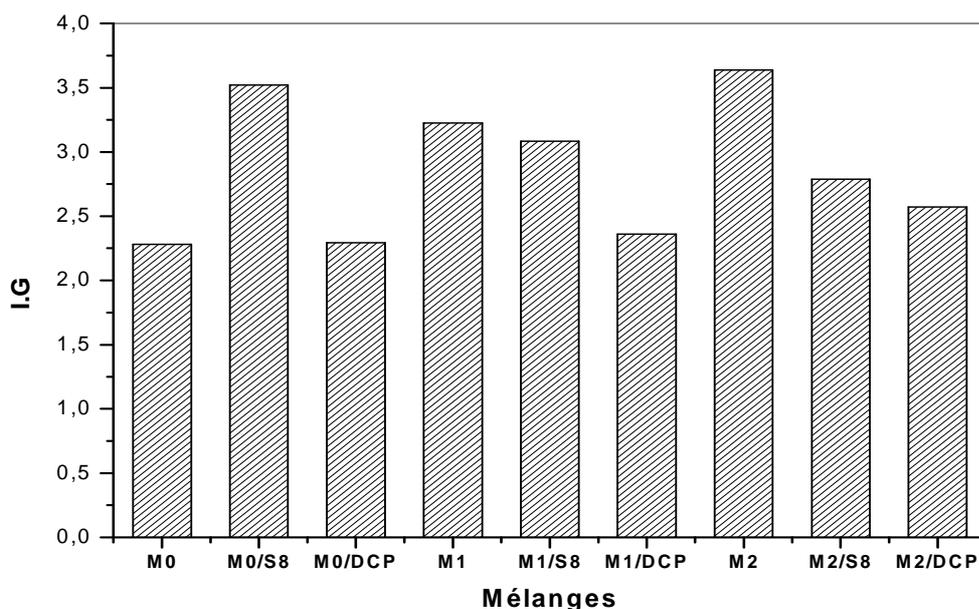


Figure III.20 : Indice de gonflement des différents mélanges vulcanisés et non vulcanisés

Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'étude des analyses IRTF de deux polymères greffés par l'anhydride maléique ainsi l'étude du comportement rhéologique des différents matériaux élaborés. La caractérisation IRTF a montré l'apparition de deux bandes d'absorption sur le spectre du NR-g-MA et une bande d'absorption sur le spectre du PP-g-MA caractérisant le groupement C=O de l'anhydride maléique.

L'étude des propriétés rhéologiques sur un rhéomètre à capillaire montre que les modifications chimiques du caoutchouc naturel et du polypropylène n'ont pas changé le comportement rhéologique du mélange NR/PP. Selon les valeurs trouvées de l'indice d'écoulement n et qui sont inférieures à l'unité, les mélanges préparés exhibent un comportement pseudoplastique dans un large domaine de cisaillement.

La mesure de l'indice de gonflement I.G montre une diminution de l'I.G des matériaux vulcanisés dans le cas des deux systèmes de vulcanisation à savoir le soufre et le peroxyde.

Chapitre IV

**PROPRIETES MECANIKES,
MECANIKES DYNAMIQUES,
MORPHOLOGIQUES ET
THERMIQUE**

Ce chapitre comporte plusieurs parties, dans la première partie on présente les résultats et la discussion obtenus des tests mécaniques tels que la traction et la déformation rémanente après compression. La deuxième partie est consacrée à exposer les résultats de l'étude des propriétés dynamiques mécaniques. L'étude des propriétés morphologique est illustrée dans la troisième partie de ce chapitre. A la fin et dans la dernière partie, on présente les résultats et la discussion de l'étude des propriétés thermiques telles que l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

IV.1. PROPRIETES MECANIQUES

IV.1.1. Etude des propriétés en traction

IV.1.1.1. Effet de la modification chimique du caoutchouc naturel et du polypropylène

La variation de la contrainte en fonction de la déformation des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA est représentée sur la figure IV.1. Cette figure montre que le mélange NR-g-MA/PP, où la phase élastomère est seulement modifiée, montre des contraintes supérieures par rapport aux deux autres mélanges. Cette supériorité est très importante dans la partie linéaire de la courbe; ceci montre que ce mélange possède un module d'élasticité élevé. Ainsi on remarque que ce matériau possède aussi la plus basse déformation à la rupture (ϵ_r) et une contrainte à la rupture (σ_r) la plus élevée en comparaison avec les deux autres matériaux. Ce résultat montre bien l'effet de la modification chimique du caoutchouc naturel sur le comportement contrainte-déformation de l'élastomère thermoplastique NR/PP.

En ce qui concerne l'effet du greffage de la phase thermoplastique PP, on observe la diminution de la contrainte du mélange NR-g-MA/PP-g-MA par rapport aux deux autres matériaux dans la partie linéaire de la courbe mais au-delà de cette partie, on note une supériorité dans les valeurs de la contrainte par rapport au mélange NR/PP. Ainsi on remarque que le mélange NR-g-MA/PP-g-MA possède la plus grande déformation à la rupture et une contrainte à la rupture modérée. Par ceci on conclut que le matériau NR-g-MA/PP exhibe un comportement caractérisé par une rigidité élevée et le matériau NR-g-MA/PP-g-MA est caractérisé par une élasticité élevée.

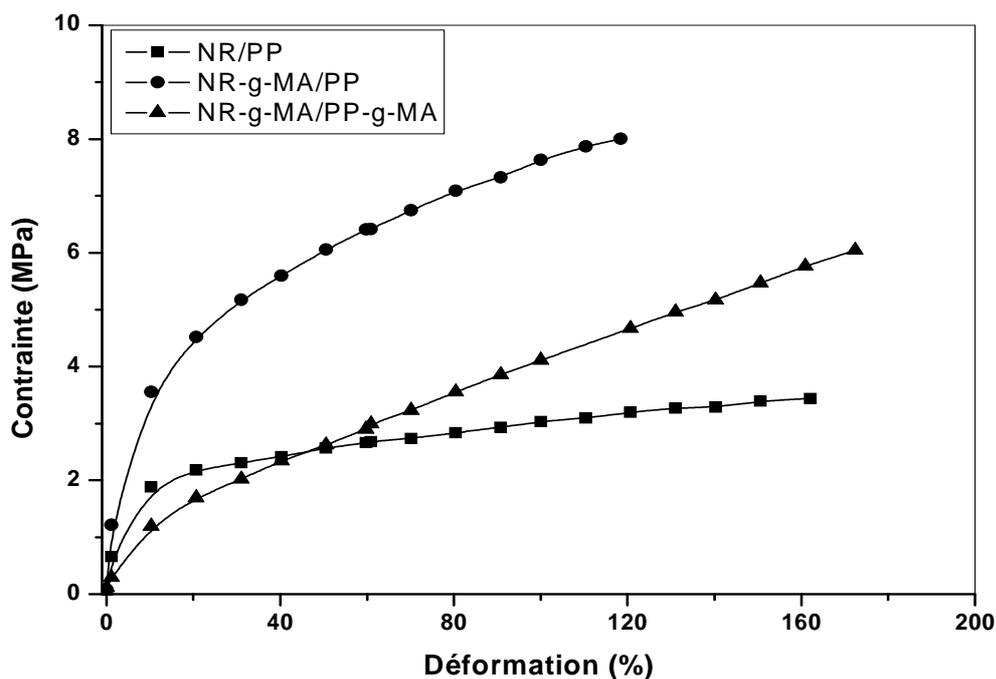


Figure IV.1 : Courbes contrainte-déformation des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA

Dans un autre travail S. Pichaiyut, et al [82] ont étudié l'effet de l'addition d'un agent compatibilisant sur les propriétés mécaniques du mélange caoutchouc naturel greffé par l'anhydride maléique/polyéthylène à haute densité NR-g-MA/PEHD (60/40). L'agent compatibilisant utilisé est le polyéthylène à haute densité greffé par l'anhydride maléique (PEHD-g-MA). L'étude des propriétés en traction a montré que l'addition de l'agent compatibilisant (PEHD-g-MA) fait augmenter la déformation à la rupture du mélange NR-g-MA/PEHD mais n'a pas d'effet sur le module d'élasticité.

IV.1.1.2. Effet de la vulcanisation dynamique

L'effet de la vulcanisation dynamique par le soufre sur le comportement en traction (contrainte-déformation) est illustré sur la figure IV.2. L'analyse de cette figure montre que dans la partie linéaire des courbes des matériaux vulcanisés par le soufre, les contraintes sont inférieures aux contraintes des matériaux non vulcanisés, ceci entraîne à la diminution du module d'élasticité de ces matériaux et cela est représenté dans la figure IV.5.

L'effet de la vulcanisation dynamique est observé aussi par l'augmentation plus rapide de la contrainte avec l'augmentation de la déformation des mélanges vulcanisés au-delà de la partie linéaire pour atteindre des valeurs très élevées de la contrainte à la rupture ainsi de

la déformation à la rupture en comparaison avec les matériaux non vulcanisés (résultats sont montrés sur les figures IV.6 et IV.7). L'augmentation de la contrainte des matériaux vulcanisés est due à l'augmentation de la résistance de ces derniers par la formation des pontages entre les chaînes du caoutchouc naturel. La remarque la plus importante ici est que les mélanges modifiés et vulcanisés (NR-g-MA/PP/S₈ et NR-g-MA/PP-g-MA/S₈) possèdent des contraintes plus élevées que celles du mélange non modifié et vulcanisé (NR/PP/S₈).

La figure IV.3 montre la variation de la contrainte en fonction de la déformation des mélanges vulcanisés par le peroxyde, on remarque que la vulcanisation dynamique des mélanges NR/PP et NR-g-MA/PP-g-MA par le peroxyde a augmenté la contrainte de ces matériaux dans la partie linéaire (augmentation du module de Young) ainsi qu'au-delà de la partie linéaire, mais dans le cas du mélange NR-g-MA/PP on note une augmentation de la contrainte par la vulcanisation seulement au delà de la partie linéaire. Tous les mélanges vulcanisés par le peroxyde ont des contraintes à la rupture plus élevées que celles des mélanges non vulcanisés et le mélange où les deux phases sont modifiées et vulcanisées, possède les σ_r et ε_r les plus élevés.

L'effet de la vulcanisation dynamique du mélange caoutchouc naturel époxydé/polypropylène ENR/PP (70/30) par trois systèmes de vulcanisation à savoir le soufre, le peroxyde et le mélange soufre/peroxyde sur les propriétés mécaniques en traction a été étudié par C. Nakason et al [103]. La vulcanisation dynamique par le soufre a donné un matériau qui est caractérisé par une déformation et une contrainte à la rupture plus élevées que celles du matériau vulcanisé par le peroxyde mais les deux matériaux vulcanisés ont la même valeur du module d'élasticité. Le matériau vulcanisé par le mélange soufre/peroxyde possède un module d'élasticité, une déformation et une contrainte à la rupture plus élevées que ceux des deux autres matériaux.

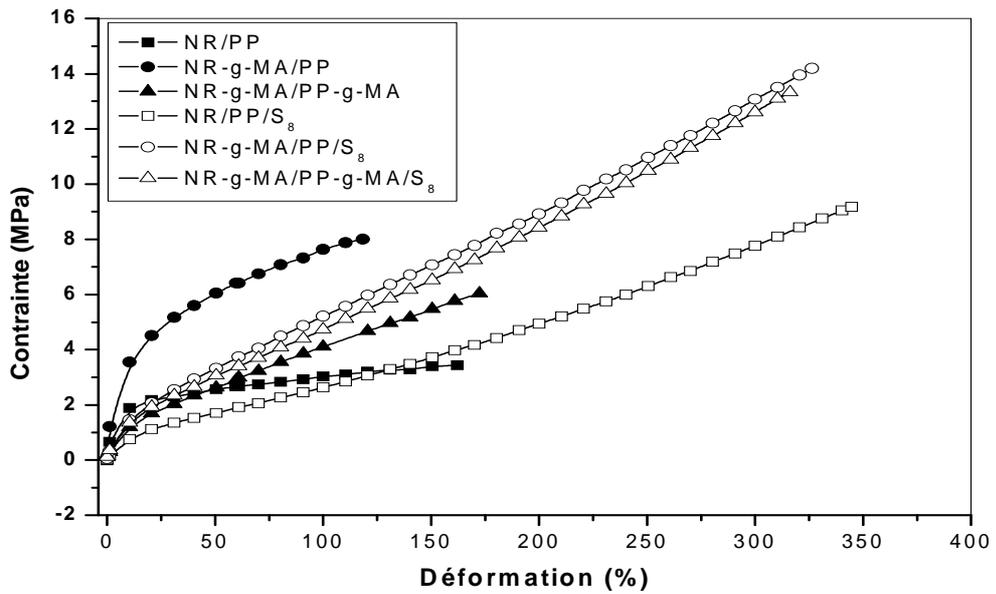


Figure IV.2 : Courbes contrainte-déformation des mélanges vulcanisés par le soufre et non vulcanisés

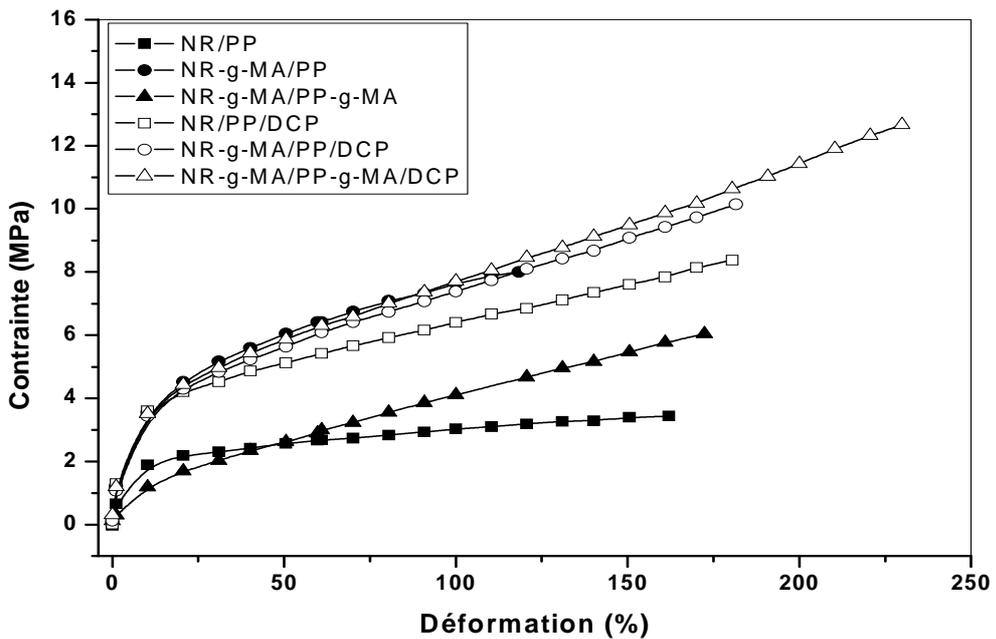


Figure IV.3 : Courbes contrainte-déformation des mélanges vulcanisés par le peroxyde et non vulcanisés

En comparant les propriétés en traction des mélanges vulcanisés par les deux systèmes, on peut dire que la vulcanisation par le soufre a donné des matériaux caractérisés par une grande élasticité (allongement élevé) et une grande résistance à la rupture (matériaux souples et résistants); par contre la vulcanisation par le peroxyde (DCP) a donné des

matériaux qui sont caractérisés par leur rigidité (module élevé) et par des contraintes et des déformations à la rupture qui sont inférieures à celles des mélanges vulcanisés par le soufre.

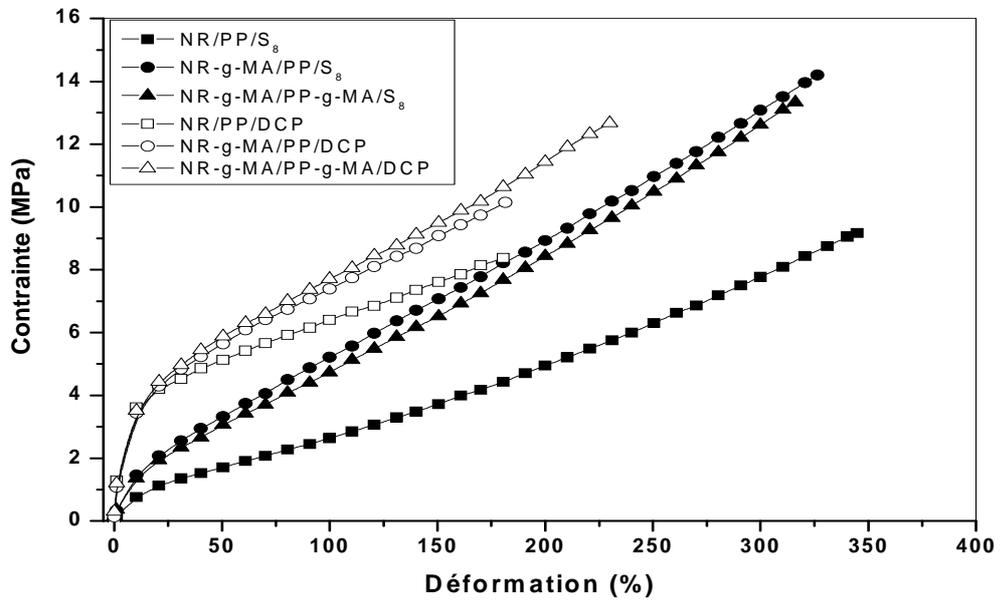


Figure IV.4 : Comparaison des comportements (contrainte-déformation) des mélanges vulcanisés par le soufre et par le peroxyde

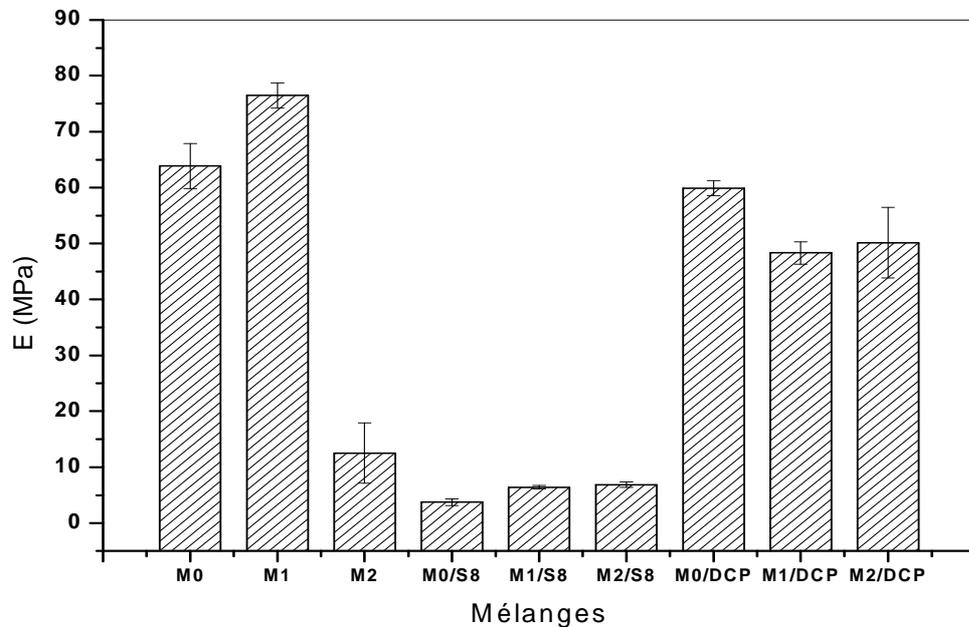


Figure IV.5 : Valeurs du module d'élasticité des différents mélanges

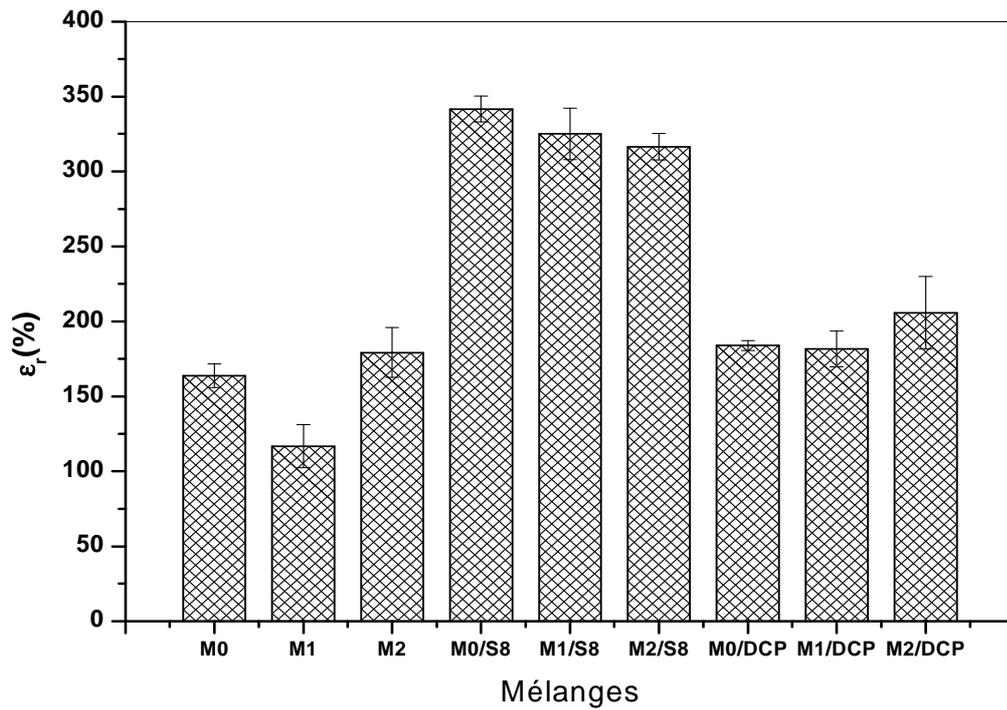


Figure IV.6 : Valeurs de la déformation à la rupture des différents mélanges

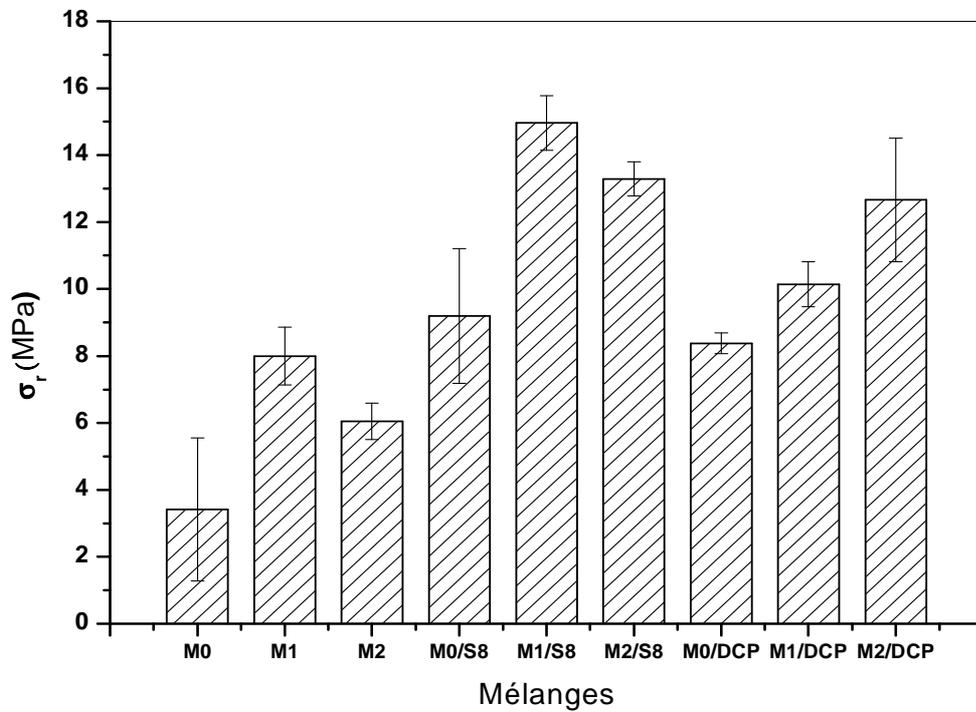


Figure IV.7 : Valeurs de la contrainte à la rupture des différents mélanges

IV.1.2. Etude de la déformation rémanente après compression

Le test de la déformation rémanente après compression est réalisé dans le but de caractériser le pouvoir des matériaux à recouvrer l'épaisseur initiale après une compression. La figure IV.8 représente les valeurs de la déformation rémanente des mélanges vulcanisés par les deux systèmes de vulcanisation. D'après les résultats trouvés on remarque que les matériaux vulcanisés par le peroxyde ont des valeurs de la déformation rémanente inférieures aux valeurs des mélanges vulcanisés par le soufre. Ceci montre bien que le recouvrement ou bien la réversibilité élastique des mélanges vulcanisés par le peroxyde est supérieure à celle des autres mélanges. Ainsi on observe une augmentation de la déformation rémanente des mélanges par l'effet de la modification chimique des deux phases.

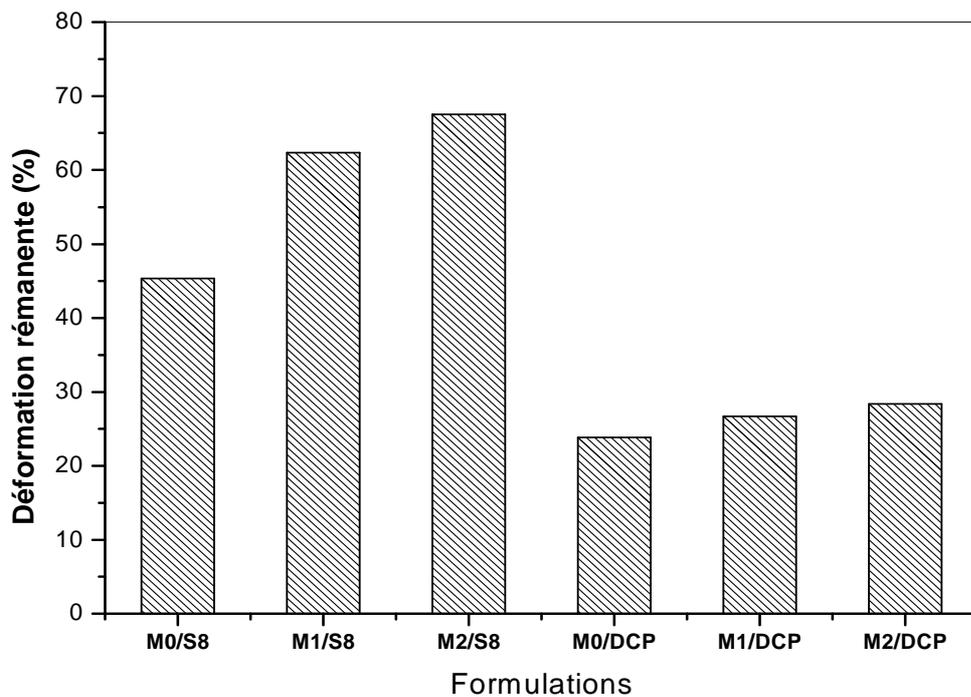


Figure IV.8 : Valeurs de la déformation rémanente après compression des mélanges vulcanisés par le soufre et par le peroxyde

IV.2. Propriétés mécaniques dynamiques

IV.2.1. Effet de la modification chimique du NR et du PP

L'analyse dynamique mécanique (DMA) est une caractérisation qui sert à étudier les propriétés viscoélastiques d'un matériau en lui imposant une contrainte (une déformation) qui varie cours du temps avec une fréquence. Cette technique permet de déterminer la capacité du matériau à dissiper ou à stocker l'énergie. La DMA sert à déterminer aussi les différentes transitions du matériau telle que la température de transition vitreuse T_g .

Le module de conservation E' représente la composante élastique du matériau, il exprime sa capacité à stocker l'énergie mécanique, le module de perte E'' représente la composante visqueuse du matériau, il exprime sa capacité à dissiper l'énergie et le facteur de perte $\tan \delta$ représente le rapport de module de perte sur le module de conservation

$$\left(\tan \delta = \frac{E''}{E'} \right).$$

Les variations du module de conservation, du module de perte et du facteur de perte en fonction de la température des matériaux purs : le caoutchouc naturel et le polypropylène et des matériaux greffés par l'anhydride maléique : NR-g-MA et PP-g-MA sont illustrées dans les figures IV.9, IV.10 et IV.11 respectivement. Pour le PP pur, le module de conservation diminue avec l'augmentation de la température, la transition est observée aux environs de 20°C, cette température est la transition T_β et elle est liée à la mobilité des segments de chaînes de la partie amorphe du PP. La valeur exacte de cette transition est déterminée à partir de la courbe IV.11 (variation du $\tan \delta$ en fonction de la température) et elle est égale à 21°C. Une autre transition est observée c'est la transition T_α elle est attribuée à la température de fusion de la partie cristalline du PP, sa valeur est égale à 114°C (figure IV.12). Le greffage du PP par l'anhydride maléique n'a pas d'effet sur la transition T_β , mais T_α a diminué de 114°C à 107°C (figure IV.12), ainsi que le greffage fait augmenter E' et E'' aux basses températures. Dans le cas du caoutchouc naturel pur, on remarque une diminution de E' en fonction de la température. La température de transition vitreuse T_g est déterminée à partir de la courbe IV.11, c'est la température qui correspond à la valeur maximale (maximum du pic) du $\tan \delta$, $T_g = -41^\circ\text{C}$. La modification chimique du NR par l'anhydride maléique fait diminuer E' et E'' vers des basses températures, au-delà de la transition ($T > T_g$) les valeurs soit de E' ou de E'' se superposent, ainsi on note que cette modification n'a pas d'effet significatif sur la T_g . Dans un autre travail, N. R. Choudhury et al [72] ont étudié les propriétés dynamiques mécaniques du mélange

NR/PP (70/30). Les résultats trouvés dans cette étude sont similaires à nos résultats, ils ont trouvé deux transitions la première est située à $T=-57^{\circ}\text{C}$ c'est la température de transition vitreuse de NR. La deuxième transition est située à $T=16^{\circ}\text{C}$ c'est la transition T_{β} du PP

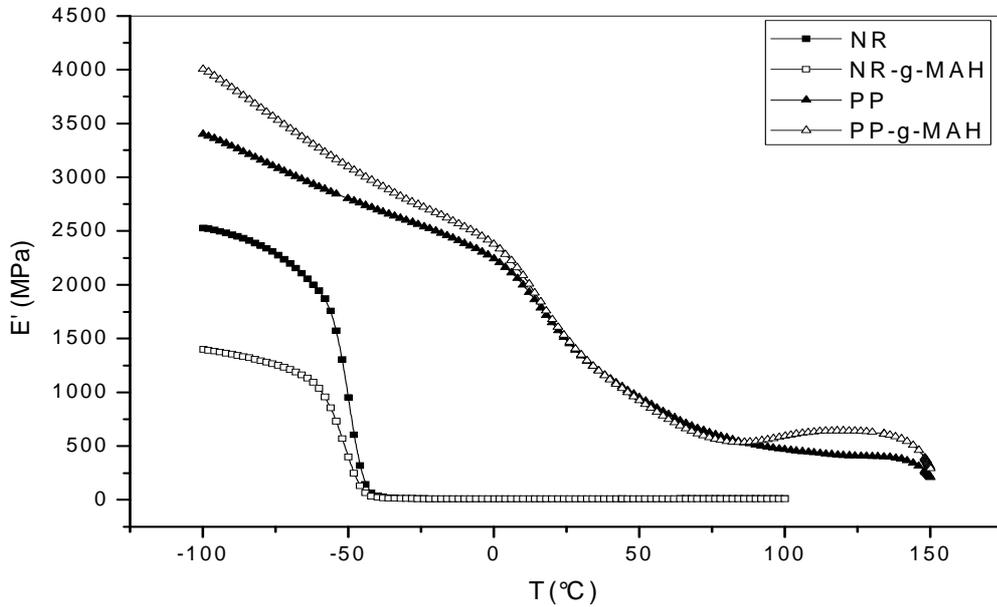


Figure IV.9 : Variation du module de conservation en fonction de la température des matériaux NR, NR-g-MA, PP et PP-g-MA

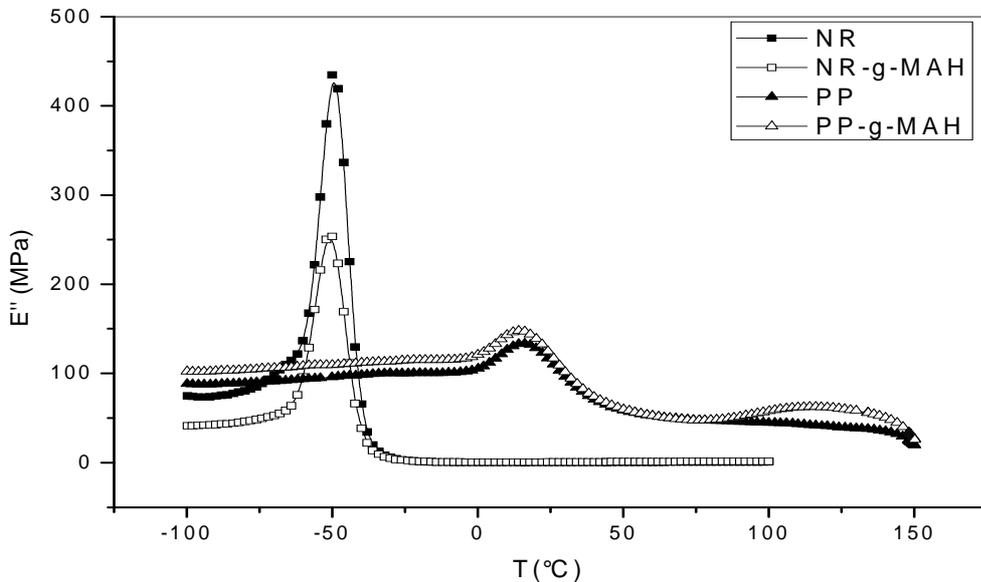


Figure IV.10 : Variation du module de perte en fonction de la température des matériaux NR, NR-g-MA, PP et PP-g-MA

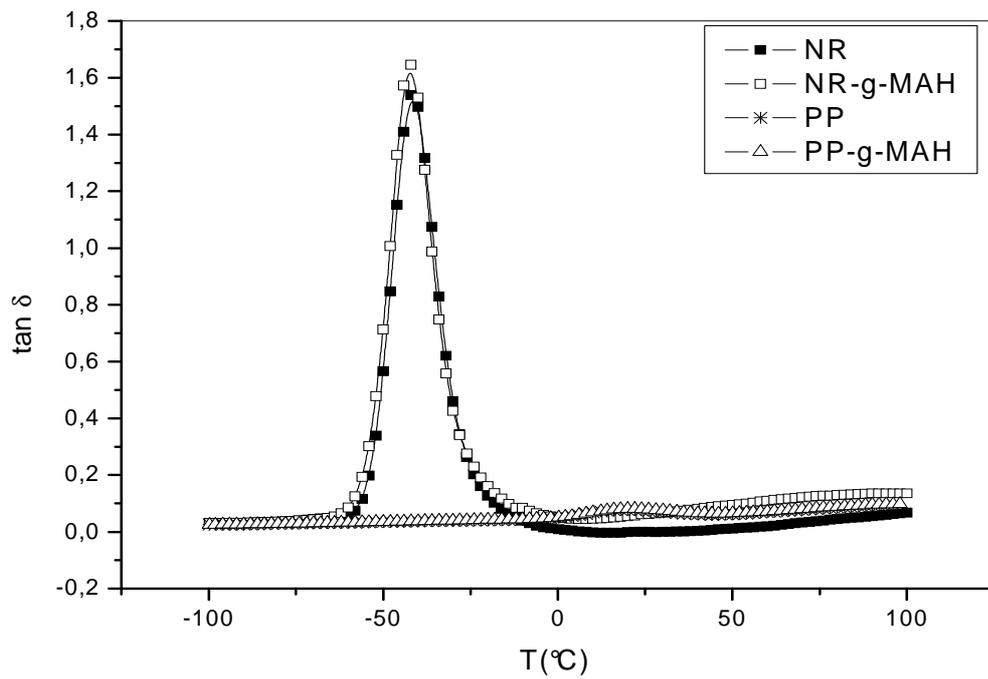


Figure IV.11 : Variation du facteur de perte en fonction de la température des matériaux NR, NR-g-MA, PP et PP-g-MA

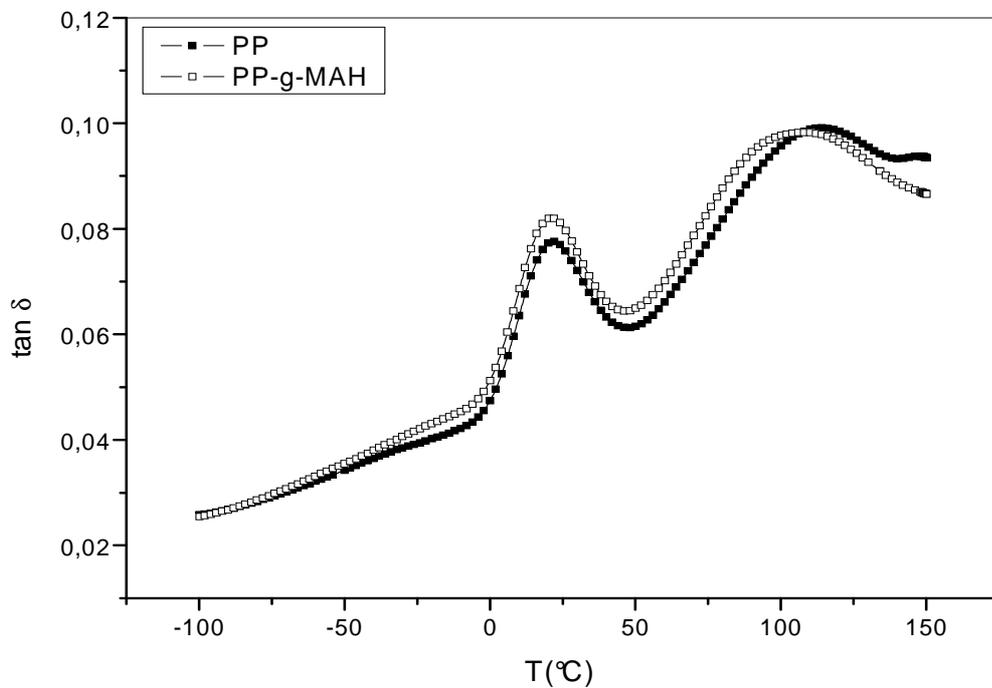


Figure IV.12 : Variation du facteur de perte en fonction de la température des matériaux PP et PP-g-MA

L'effet de la modification chimique du NR et du PP sur les propriétés mécaniques dynamiques du mélange NR/PP est représenté sur les figures IV.13, IV.14 et IV.15. Les courbes de la variation du module de conservation se composent de trois régions. La partie des basses températures (1^{ère} région), le matériau est à l'état vitreux et il est caractérisé par un module élevé. La deuxième partie c'est la région de transition du matériau de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Cette région est caractérisée par une diminution brusque et rapide du module de conservation avec l'augmentation de la température. Ainsi, dans cette partie de transition on détermine la température du début de mouvement des chaînes de la phase caoutchouc (phase amorphe) : c'est la température de transition vitreuse T_g , au-delà de T_g (3^{ème} région), le matériau devient à l'état caoutchoutique et son module de conservation reste constant avec l'augmentation de la température.

L'analyse des courbes montre que dans la région des basses températures ($T < T_g$), le module de conservation ainsi que le module de perte des matériaux modifiés (NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA) sont inférieurs aux modules du matériau non modifié (NR/PP). Au-delà de T_g ($T > T_g$) les valeurs de E' et E'' des matériaux modifiés se superposent avec celles du matériau non modifié. On note ainsi une diminution de la valeur du module de perte qui correspond à la transition (maximum du pic) avec la modification chimique du NR et du PP.

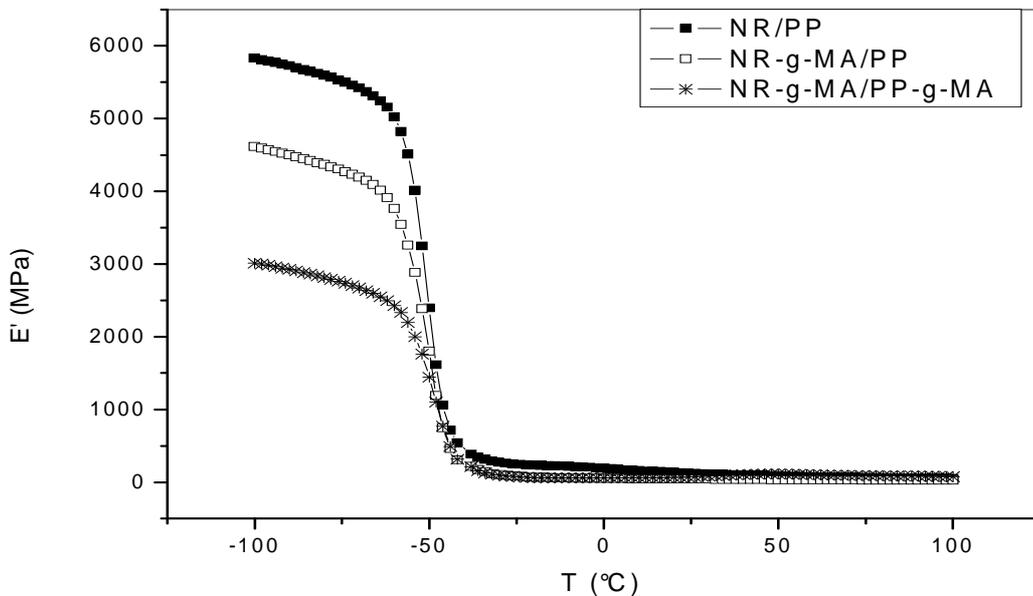


Figure IV.13 : Variation du module de conservation en fonction de la température des matériaux NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA

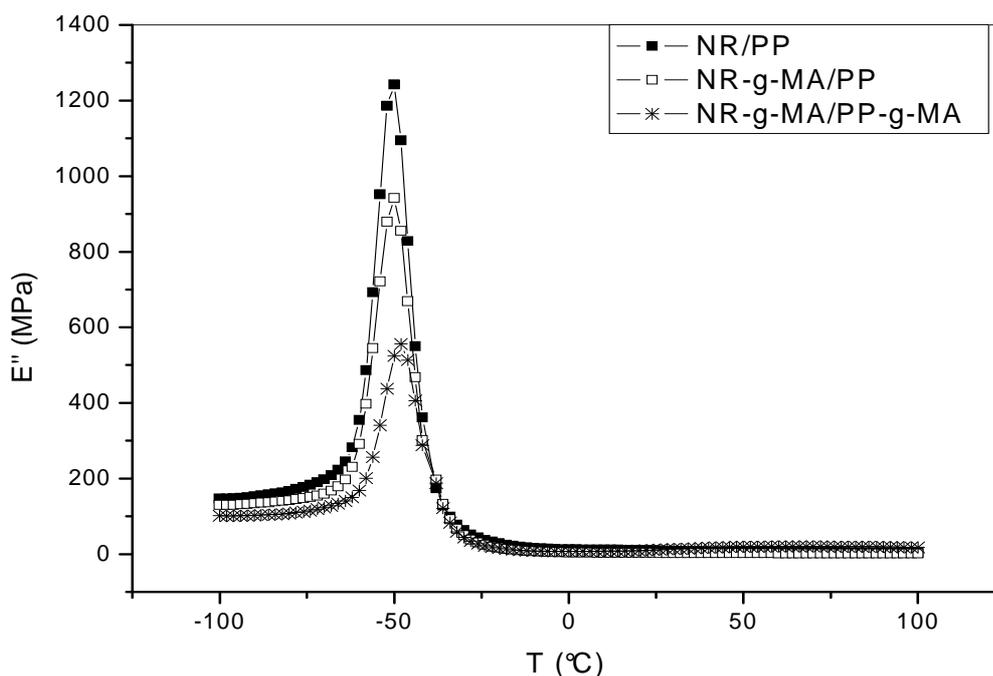


Figure IV.14 : Variation du module de perte en fonction de la température des matériaux NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA

L'analyse de la figure IV.15 montre un décalage (une augmentation) de la température de transition vitreuse T_g du mélange où les deux phases sont modifiées de presque 4°C par rapport au mélange non modifié (NR/PP). La variation du facteur de perte du mélange NR-g-MA/PP-g-MA montre la disparition de la transition T_β de la phase PP, ces deux résultats trouvés nous a permis de conclure qu'il y'a une certaine compatibilité entre le NR-g-MA et le PP-g-MA due aux interactions établies entre ces deux phases par la présence des groupements fonctionnels de l'anhydride maléique [105]. Les valeurs des différentes transitions ainsi que les valeurs du module de perte et du facteur de perte des matériaux sont regroupés dans le tableau IV.1.

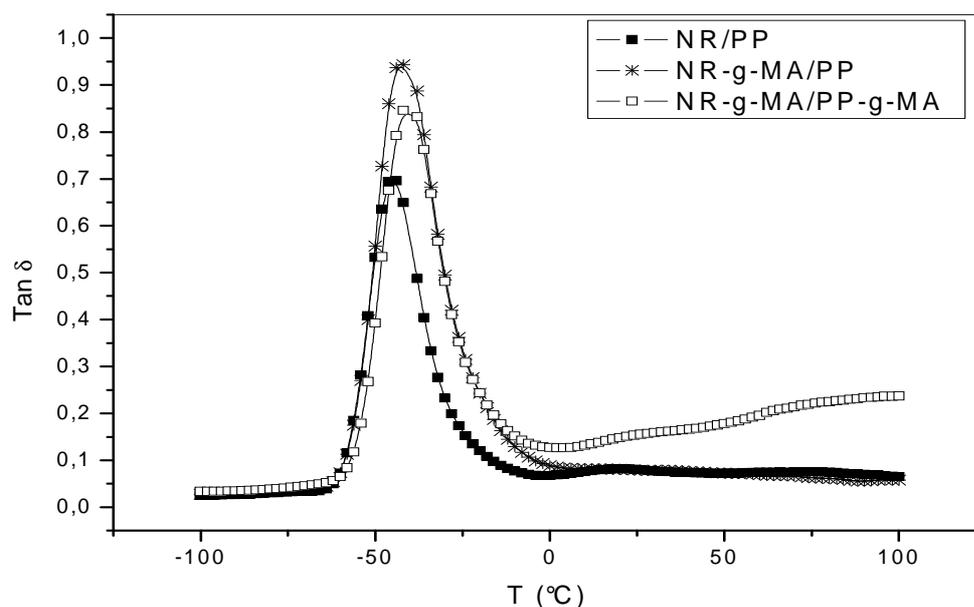


Figure IV.15 : Variation du facteur de perte en fonction de la température des matériaux NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA

Tableau IV.1 : Valeurs de E'' , $\tan \delta$, T_g , T_β des différents mélanges

Matériaux	E'' (MPa)	$\tan \delta$	T_g (°C)	T_β (°C)
NR	437,69	1,53	-41	/
NR-g-MA	256,15	1,64	-42	/
PP	133,32	0,077	/	21
PP-g-MA	147,88	0,082	/	21
NR/PP	1248	0,696	-45	20
NR-g-MA/PP	942,37	0,943	-42	/
NR-g-MA/PP-g-MA	556,37	0,854	-41	/
NR/PP/S ₈	829,24	0,602	-40	16
NR-g-MA/PP/S ₈	389,12	0,567	-40	22
NR-g-MA/PP-g-MA/S ₈	512,86	0,419	-42	30
NR/PP/DCP	2728	0,439	-47	19
NR-g-MA/PP/DCP	817,64	0,475	-43	18
NR-g-MA/PP-g-MA/DCP	799,62	0,384	-43	22

IV.2.2. Effet de la vulcanisation dynamique

Les figures IV.16 et IV.17 représentent la variation du module de conservation E' en fonction de la température des mélanges vulcanisés par le soufre (S_8) et par le peroxyde (DCP) respectivement. Ces figures montrent qu'aux températures inférieures à T_g , la vulcanisation dynamique par le soufre fait diminuer le module de conservation des mélanges NR/PP et NR-g-MA/PP par contre elle fait augmenter celui du mélange NR-g-MA/PP-g-MA. La vulcanisation dynamique par le peroxyde fait augmenter le module de conservation de tous les mélanges toujours à $T < T_g$; le matériau NR/PP vulcanisé par le peroxyde possède le module le plus élevé. A hautes températures ($T > T_g$), on remarque une superposition des valeurs du E' pour les mélanges vulcanisés soit par le soufre soit par le peroxyde sauf pour le mélange NR/PP/DCP.

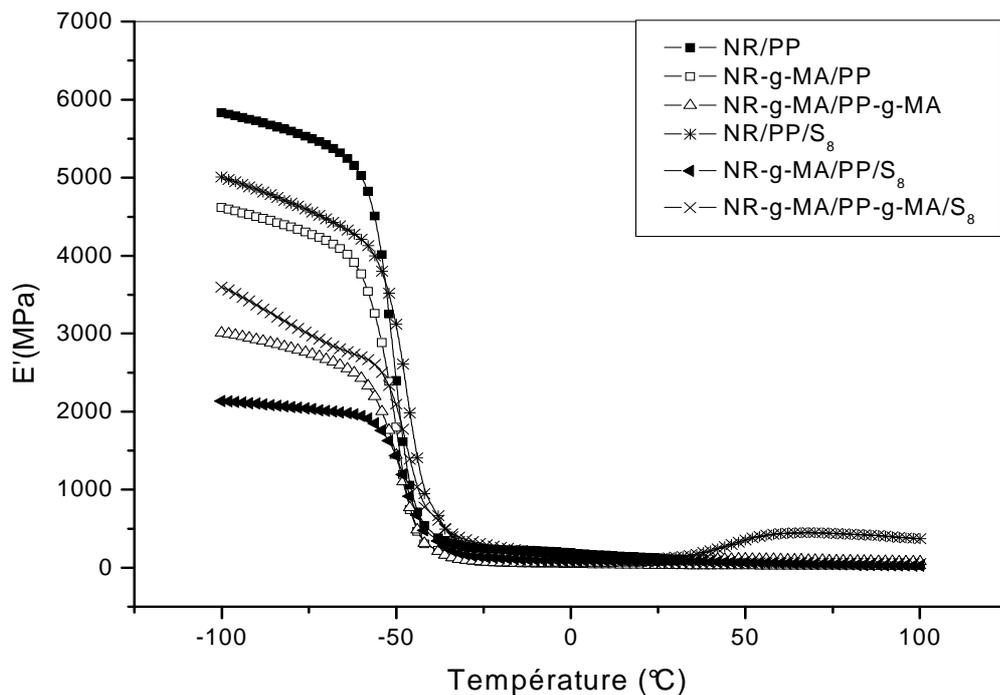


Figure IV.16 : Variation du module de conservation en fonction de la température des matériaux vulcanisés par le soufre

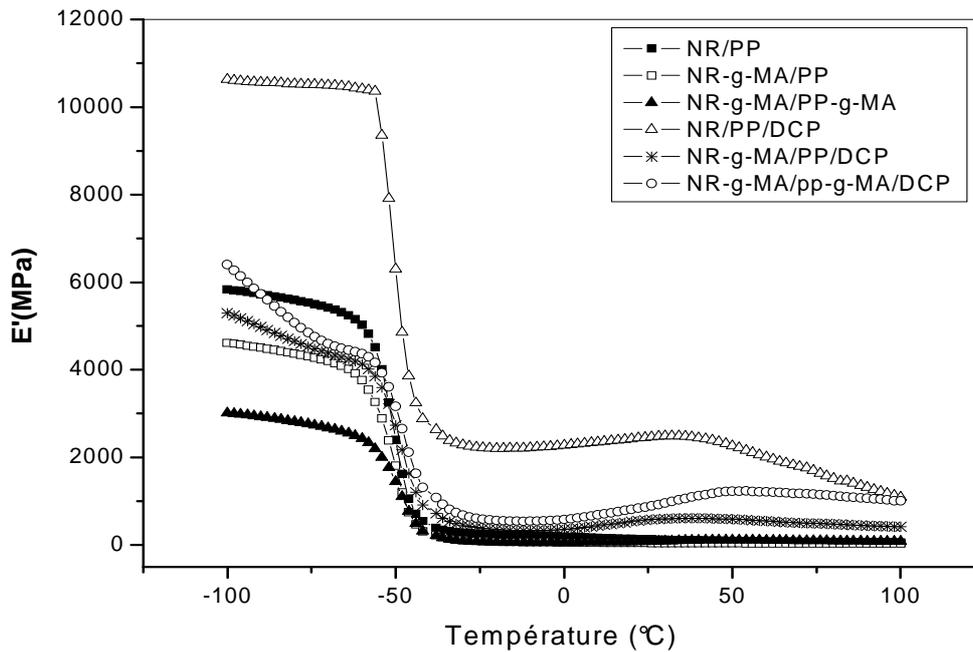


Figure IV.17 : Variation du module de conservation en fonction de la température des matériaux vulcanisés par le peroxyde

La variation du module de perte E'' en fonction de la température des matériaux vulcanisés par le soufre et par le peroxyde est représentée dans les figures IV.18 et IV.19 respectivement. Ces figures montrent que les valeurs les plus élevées du module de perte correspondent aux valeurs des transitions vitreuses et sont observées dans le cas des mélanges vulcanisés par le peroxyde (fig IV.19).

Les mélanges modifiés possèdent les plus basses valeurs de E'' . On observe sur ces figures un élargissement dans le pic du module de perte du mélange NR/PP vulcanisé par le peroxyde. On remarque que les valeurs maximales du E'' des mélanges vulcanisés par le peroxyde sont supérieures à celles des matériaux non vulcanisés mais le contraire est remarqué dans le cas de la vulcanisation par le soufre.

La variation du facteur de perte en fonction de la température des mélanges vulcanisés par le soufre et par le peroxyde est montrée sur les figures IV.20 et IV.21. On remarque un décalage dans les températures de transitions vitreuses (T_g) des mélanges vulcanisés par le soufre et par le peroxyde mais ce décalage n'est pas significatif. La remarque la plus importante tirée de ces courbes est l'apparition de la transition T_β de nouveau; ceci est dû à la séparation des deux phases par l'effet de la vulcanisation dynamique de la phase caoutchouc.

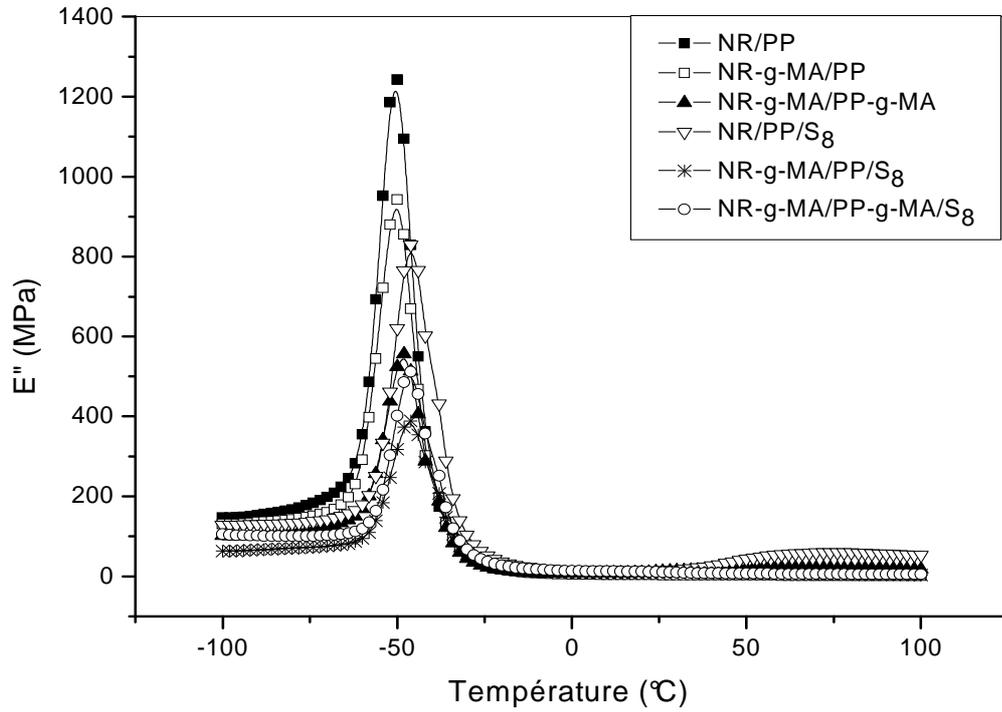


Figure IV.18 : Variation du module de perte en fonction de la température des matériaux vulcanisés par le soufre

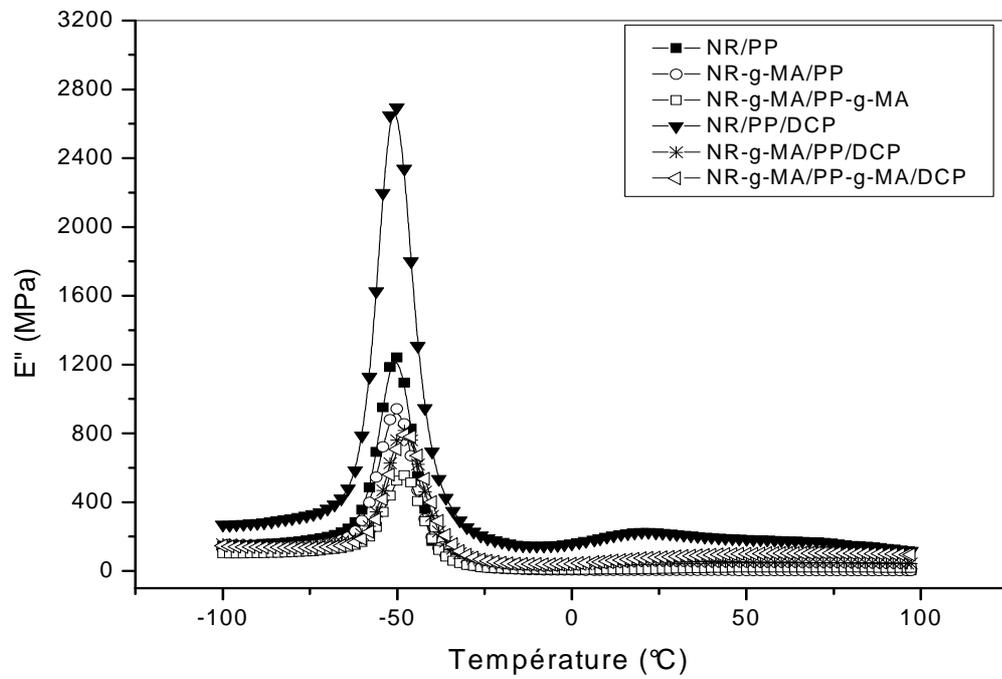


Figure IV.19 : Variation du module de perte en fonction de la température des matériaux vulcanisés par le peroxyde

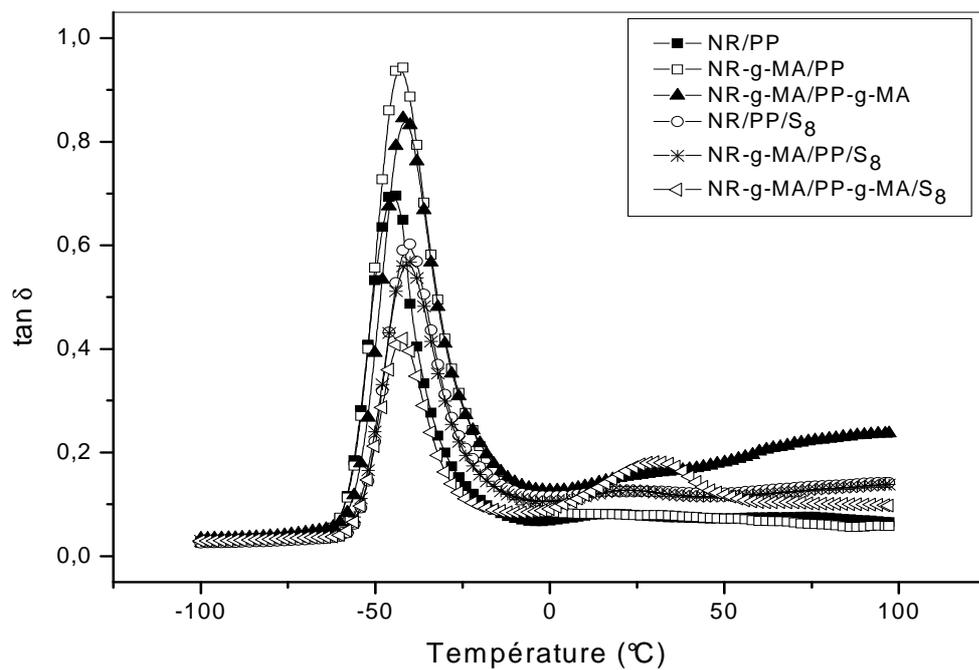


Figure IV.20 : Variation du facteur de perte en fonction de la température des matériaux vulcanisés par le soufre

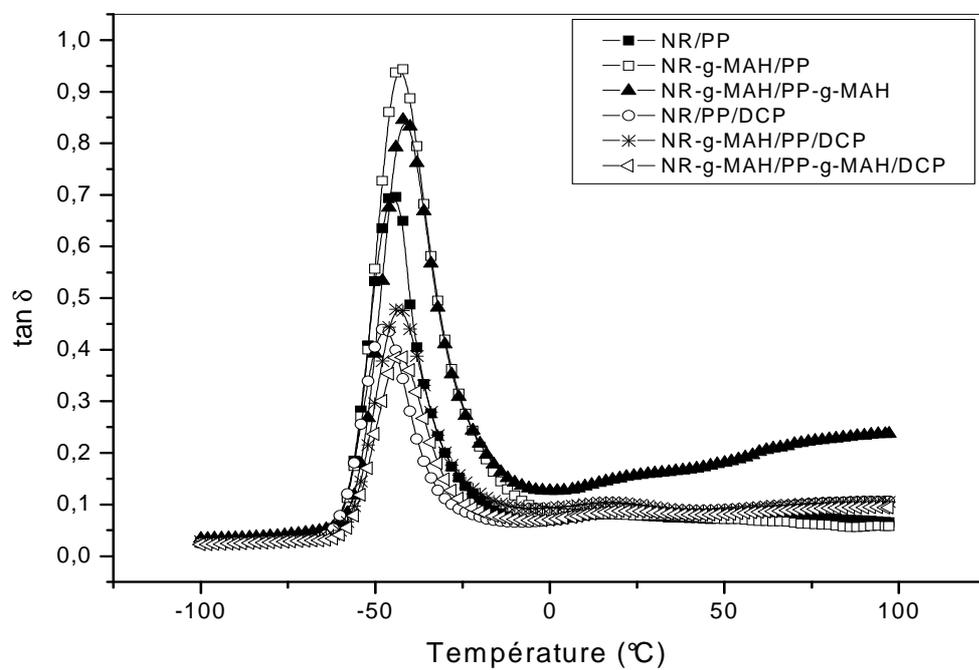


Figure IV.21 : Variation du facteur de perte en fonction de la température des matériaux vulcanisés par le peroxyde

IV.3. ANALYSE MORPHOLOGIQUE

IV.3.1. Etude de la morphologie avant l'extraction de la phase PP

La figure IV.22 représente les morphologies des mélanges NR/PP (a) et NR-g-MA/PP-g-MA (b) (70/30) non vulcanisés. L'image (a) qui correspond au mélange NR/PP dont les deux phases ne sont pas modifiées montre la dispersion de la phase Polypropylène (phase claire) dans la phase du caoutchouc naturel (foncée). Dans ce cas le NR représente la phase continue, on observe une dispersion aléatoire des particules du PP. La phase PP se localise dans des endroits d'une façon désordonnée et dans les autres endroits on observe la phase NR de couleur foncée. Les nodules de PP n'ont pas la même taille. Dans l'image (b) qui correspond au mélange dont les deux phases sont modifiées, la dispersion de la phase PP est différente par rapport à l'image (a), les particules du PP se localisent d'une façon uniforme et ordonnée et ont presque les mêmes tailles. Ceci peut être attribué à l'amélioration de la dispersion et la compatibilité entre les deux phases et aux interactions qui sont établies entre le NR et le PP par l'effet de la modification chimique des deux phases.

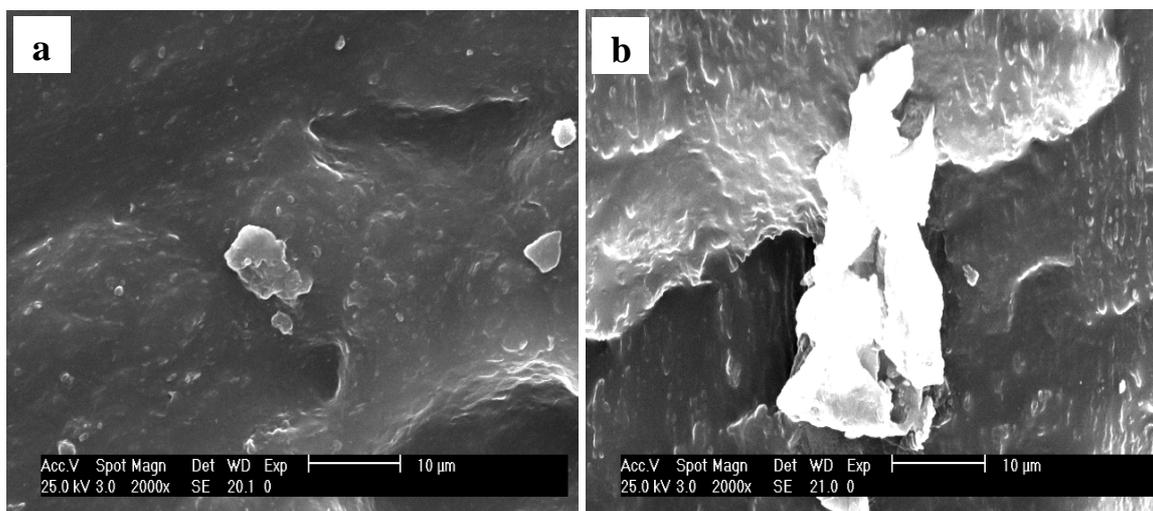


Figure IV.22: Micrographies des mélanges NR/PP (a) et NR-g-MA/PP-g-MA (b)

La figure IV.23 montre les micrographies des mélanges NR/PP et NR-g-MA/PP-g-MA vulcanisés par le soufre et par le peroxyde. L'analyse des différentes morphologies montre l'apparition des particules blanches dispersées, ces particules représentent la phase NR vulcanisée. Les particules du NR vulcanisé par le peroxyde dans le mélange NR/PP/DCP (image d) ont des tailles plus grandes que celles de la phase NR-g-MA vulcanisée dans le

mélange NR-g-MA/PP-g-MA/DCP (image f). Il est à rappeler que dans une autre étude analogue S. Akhtar [106], (qui a étudié la morphologie des TPE à base du caoutchouc naturel et le polyéthylène à haute densité), a rapporté que la morphologie de tels systèmes dépend de la composition et de la cinétique qui se développe lors de la vulcanisation dynamique. Dans ce contexte, il a rapporté qu'à une composition de NR/PEHD (70/30) il est généralement admis que la phase PEHD sera dispersée en tant que nodules dans la phase continue du NR. Mais, à cause de la viscosité faible du PEHD et de la proportion plus élevée du NR, les deux polymères forment des couches co-continues. Par analogie, on peut donc s'attendre à ce que la morphologie de notre système NR/PP (70/30) sera caractérisée par, comme il a été cité ci-dessus, des nodules de NR (dynamiquement vulcanisés) dispersés.

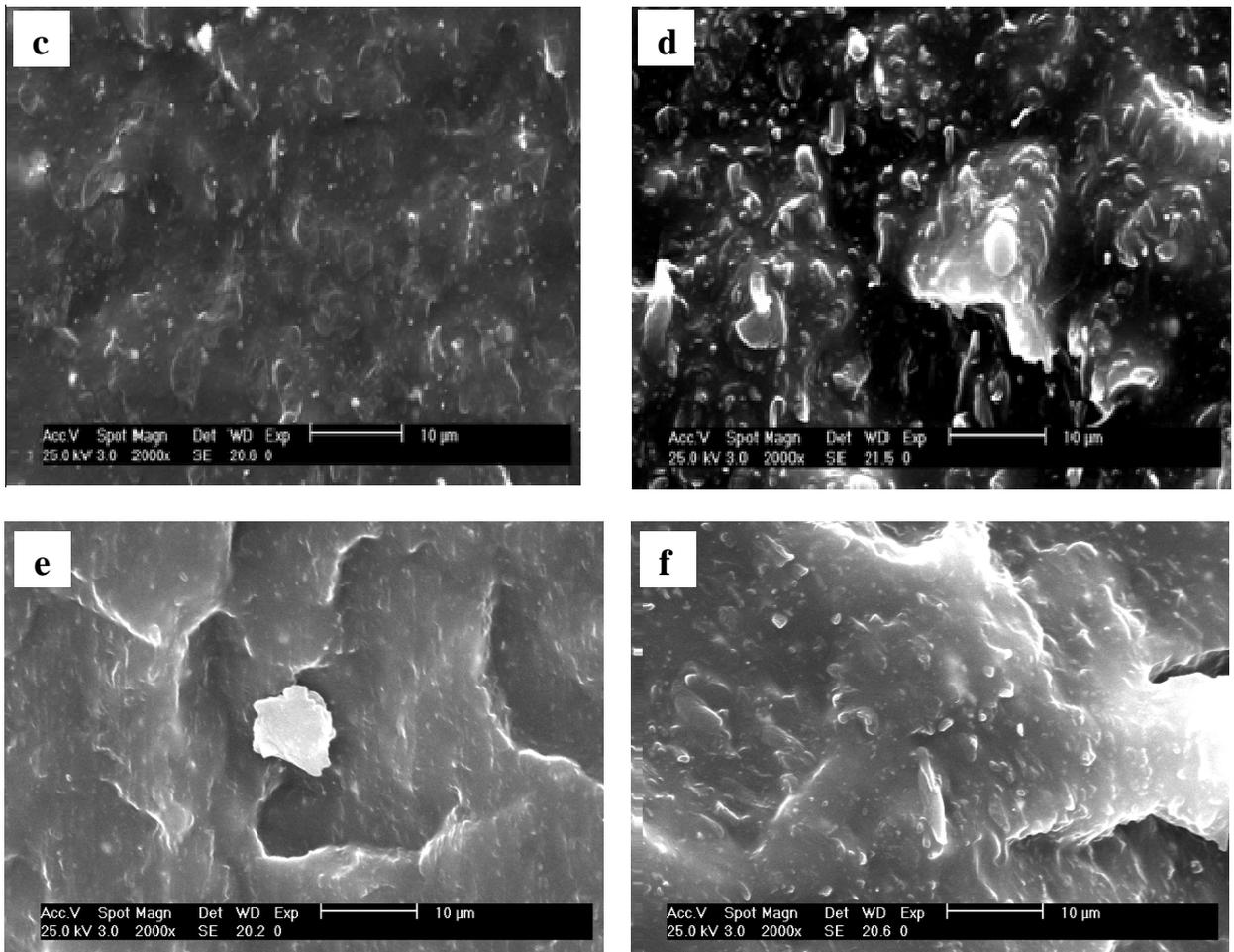


Figure IV.23 : Micrographies des mélanges avant extraction : NR/PP/S₈ (c), NR/PP/DCP (d), NR-g-MA/PP-g-MA/S₈ (e), NR-g-MA/PP-g-MA/DCP (f)

Pour éclaircir la morphologie des phases dans un élastomère thermoplastique lors d'une vulcanisation dynamique, la figure IV.24 représente les morphologies du mélange EPDM/PP avant et après vulcanisation. Avant la vulcanisation la phase EPDM est la phase continue, le PP est dispersé. Après la vulcanisation dynamique du mélange EPDM/PP l'EPDM se présente sous forme de particules dispersées dans le PP [71].

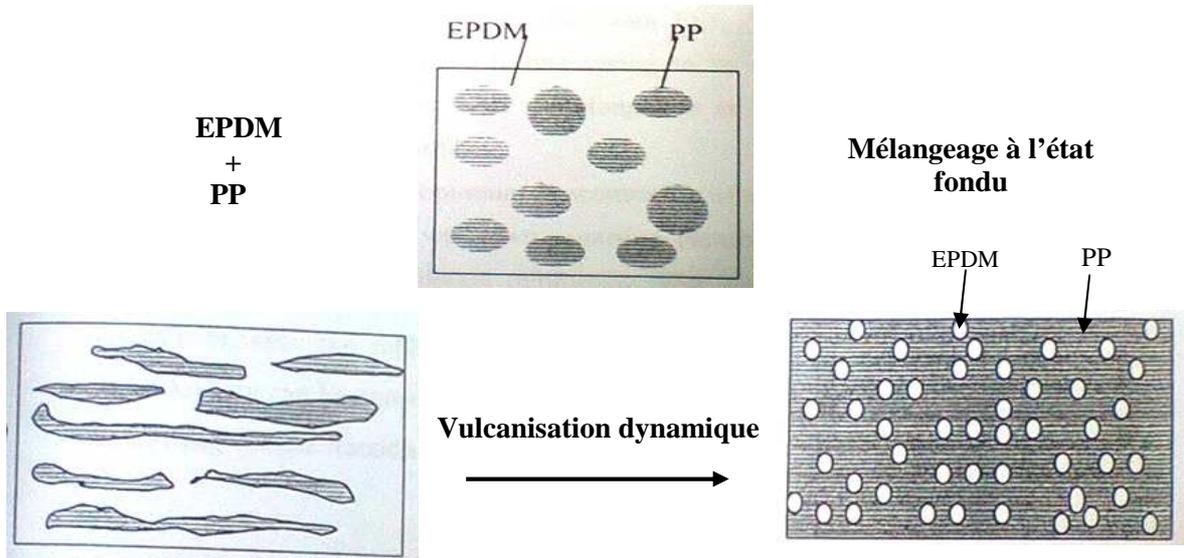


Figure IV.24 : Schéma représentatif du développement de la morphologie du blend EPDM/PP vulcanisé dynamiquement [71]

IV.3.2. Etude de la Morphologie après l'extraction de la phase PP

Les morphologies des mélanges NR/PP (a) et NR-g-MA/PP-g-MA (b) non vulcanisés après l'extraction de la phase polypropylène sont représentées dans la figure IV.25. Les deux morphologies formées par une phase co-continue montrent l'apparition des cavités (trous), ces vides correspondent aux nodules de polypropylènes extraits par le xylène. Les trous sont dispersés dans la phase élastomère. Les cavités du PP dans le mélange NR/PP sont désordonnées et n'ont pas les mêmes tailles par contre celles du mélange NR-g-MA/PP-g-MA sont ordonnées et presque de même taille et ceci est observé dans la figure IV.22 (avant extraction).

Les deux mélanges vulcanisés par le soufre (images c et d) montrent des morphologies différentes. Dans ce cas, la phase caoutchouc est vulcanisée et la phase polypropylène est représentée par le vide. Ce vide est plus large dans le mélange NR/PP

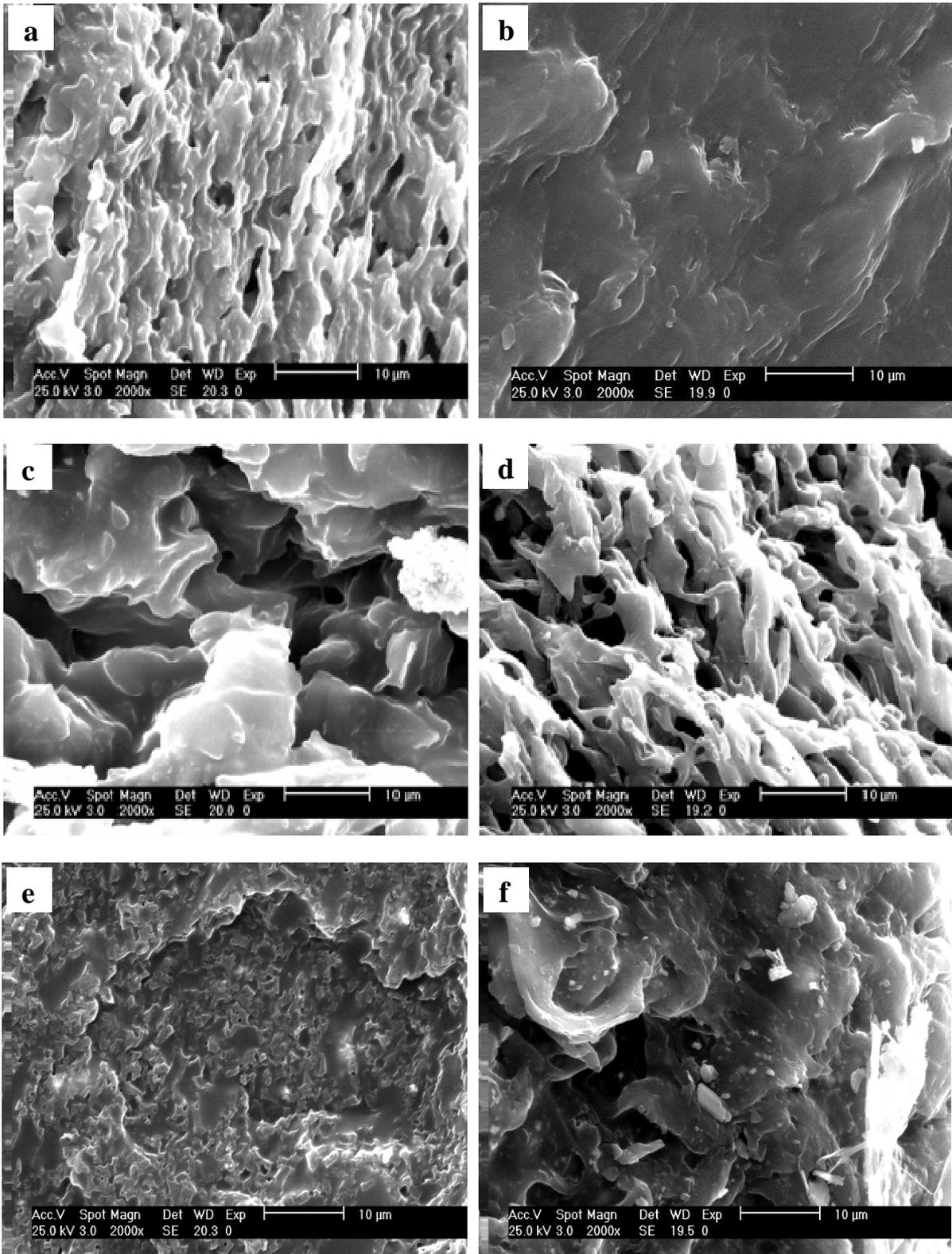


Figure IV.25: Micrographies des mélanges après extraction du PP: NR/PP (a), NR-g-MA/PP-g-MA (b), NR/PP/S₈ (c), NR-g-MA/PP-g-MA/S₈ (d), NR/PP/DCP (e), NR-g-MA/PP-g-MA/DCP (f)

par rapport au vide observé dans le mélange NR-g-MA/PP-g-MA. Les particules du caoutchouc naturel vulcanisé par le soufre sont plus larges et plus grandes que celles du caoutchouc vulcanisé par le peroxyde. Ce résultat est en conformité avec l'étude qui a été réalisée par C. Nakason [99] sur le mélange caoutchouc naturel époxydé/polypropylène ENR/PP (75/25) vulcanisé par les deux systèmes : le soufre et le peroxyde. L'étude de la morphologie des mélanges vulcanisés après l'extraction de la phase polypropylène a montré que la phase ENR vulcanisée par le soufre dans le mélange est sous forme de particules de grandes tailles par contre l'ENR vulcanisé par le peroxyde est sous forme de particules de petites tailles.

IV.4. ETUDES DES PROPRIETES THERMIQUES

IV.4.1. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC)

IV.4.1.1. Effet de la modification chimique du NR et du PP

Les figures IV.26 et IV.27 montrent les thermogrammes DSC des matériaux PP et PP-g-MA lors des cycles de chauffage et de refroidissement respectivement. D'après ces thermogrammes, la température correspondant au sommet du pic représente la température de fusion (T_f) du polypropylène. Dans le cas du PP non modifié la température de fusion $T_f=163^\circ\text{C}$ et pour le PP-g-MA $T_f=160$. Ainsi d'après les résultats obtenus de cette analyse et qui sont regroupés dans le tableau IV.2, on remarque une diminution de la chaleur de fusion (ΔH_f) ainsi que du taux de cristallinité par la modification du PP par l'anhydride maléique. La diminution de T_f et de ΔH_f est due à la diminution du poids moléculaire du PP provoqué par la présence du peroxyde. L'analyse de la figure IV.27 montre que la température qui correspond au pic indique la température de cristallisation (T_C). Une diminution de T_C et de la chaleur de cristallisation ΔH_C du mélange PP-g-MA est observée par rapport au mélange PP.

La figure IV.28 représente les thermogrammes DSC des matériaux : caoutchouc naturel et caoutchouc naturel modifié. On remarque la superposition des deux thermogrammes des deux matériaux dans la zone de transition ce qui indique que la température de transition vitreuse T_g n'a pas changé par l'effet de la modification chimique et ceci est montré dans le tableau IV.2.

Les thermogrammes des mélanges NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA sont représentés dans les figures IV.29 et IV.30 lors des cycles du chauffage et du refroidissement respectivement. La modification chimique du NR seulement et la modification du NR et du PP n'ont pas d'effet sur la température de transition vitreuse T_g du NR des mélanges. En ce qui concerne la température de fusion des mélanges, on observe une diminution de T_f dans le mélange NR/PP par rapport au PP pur et une augmentation de T_f dans le cas du mélange NR-g-MA/PP, ensuite une diminution de T_f dans le cas du mélange NR-g-MA/PP-g-MA par rapport au mélange NR/PP. La température de cristallisation T_c n'a pas changé par l'effet de la modification chimique des deux phases. Le taux de cristallinité des différents mélanges est calculé par le rapport de la chaleur de fusion du blend sur la chaleur de fusion du polypropylène 100% cristallin dont sa valeur égale à 209 J/g. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau IV.2, La

crystallinité du PP-g-MA est inférieure à celle du PP pur ceci est toujours dû à la scission des chaînes du polypropylène par le peroxyde.

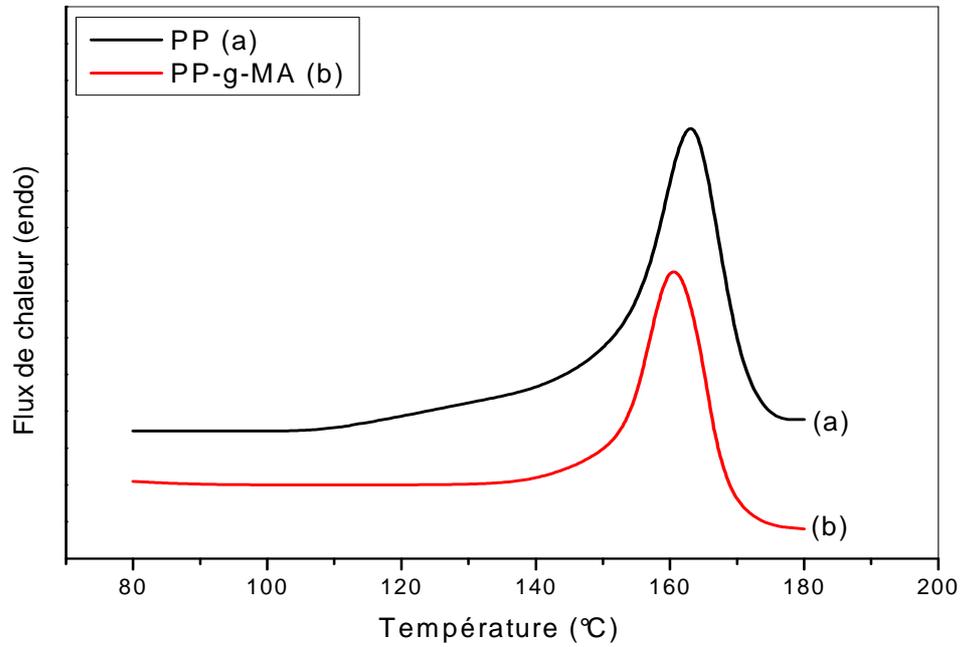


Figure IV.26 : Thermogrammes de DSC des matériaux PP (a) et PP-g-MA (b)

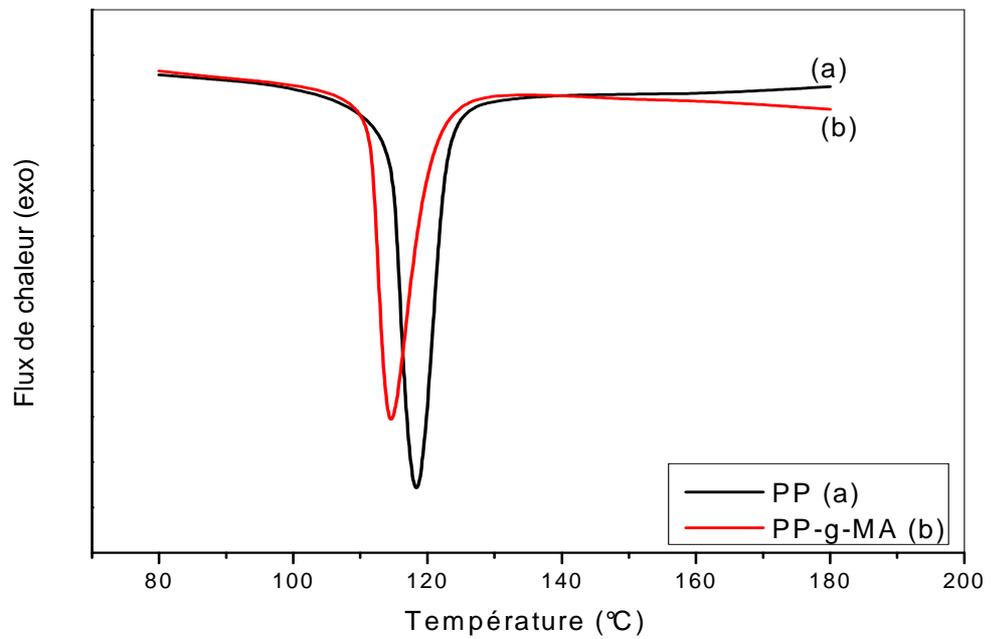


Figure IV.27 : Thermogrammes de DSC des matériaux PP (a) et PP-g-MA (b)

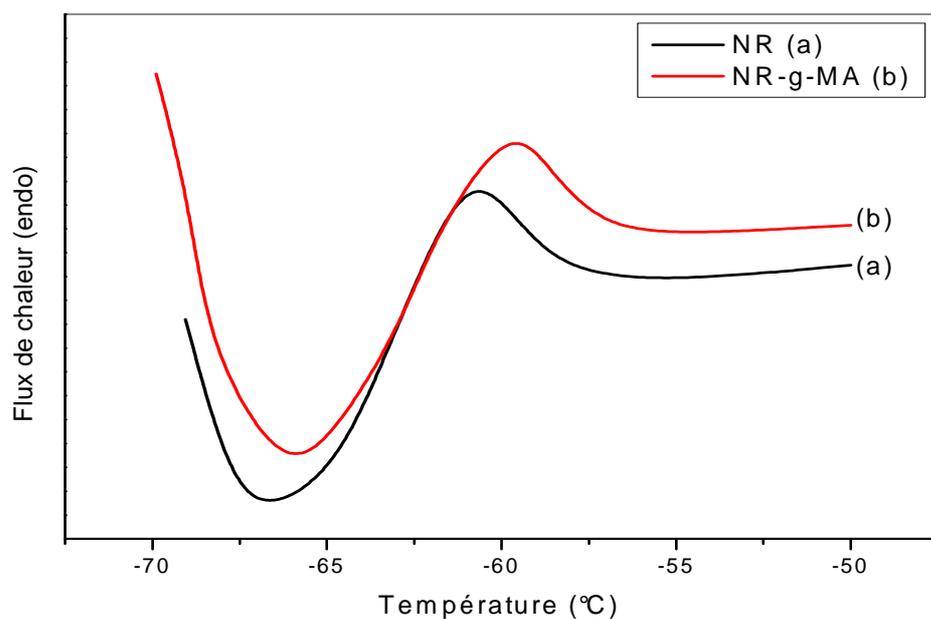


Figure IV.28 : Thermogrammes DSC des matériaux NR (a) et NR-g-MA (b)

Tableau IV.2 : Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) des différents mélanges

Matériaux	T_g (°C)	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
NR	-63	/	/	/	/	/
PP	/	163	118	86,11	-92,54	41,20
NR-g-MA	-62	/	/	/	/	/
PP-g-MA	/	160	114	80,55	-89,23	38,54
NR/PP	-63	160	113	25,47	-24,47	40,62
NR-g-MA/PP	-62	163	112	23,96	-21,26	38,33
NR-g-MA/PP-g-MA	-63	159	112	25,41	-21,49	40,50
NR-g-MA/PP-g-MA/S ₈	-62	162	120	26,91	-26,26	43,00
NR-g-MA//PP-g-MA/DCP	-62	159	120	26,29	-25,95	42,00

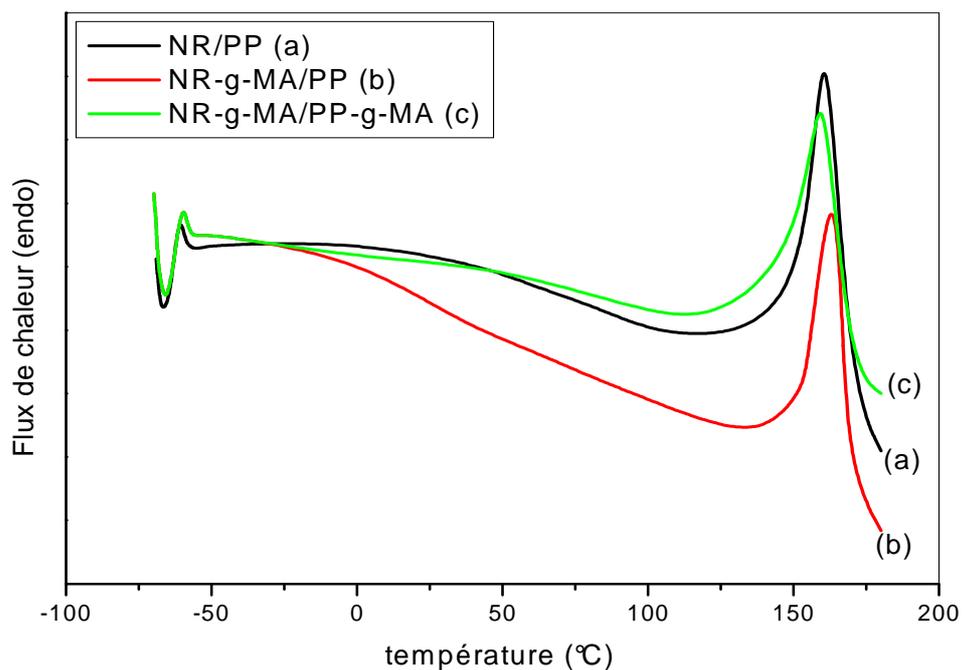


Figure IV.29 : Thermogrammes DSC des matériaux NR/PP (a), NR-g-MA/PP (b) et NR-g-MA/PP-g-MA (c)

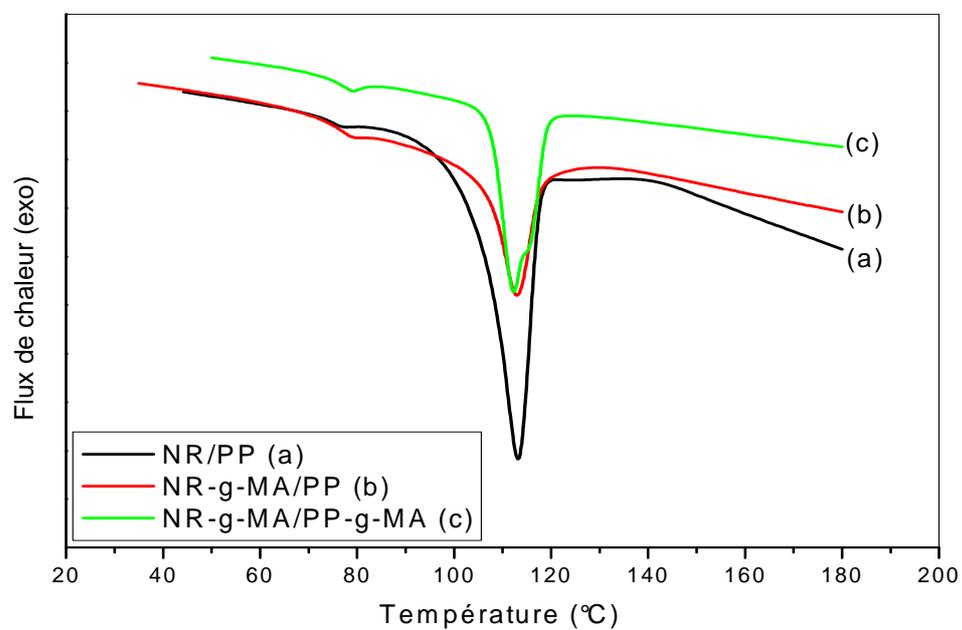


Figure IV.30 : Thermogrammes DSC des matériaux NR/PP, NR-g-MA/PP et NR-g-MA/PP-g-MA

IV.4.1.2. Effet de la vulcanisation dynamique

L'étude des thermogrammes DSC (chauffage et refroidissement) du mélange NR-g-MA/PP-g-MA vulcanisé par le soufre et par le peroxyde (voir les figures IV.31 et IV.32) montre une augmentation de la température de fusion du mélanges vulcanisé par le soufre ainsi, une augmentation significative de la température de cristallisation des mélanges vulcanisés par le soufre et par le peroxyde. La température de cristallisation du mélange vulcanisé par les deux systèmes est presque la même ($T=120^{\circ}\text{C}$). Pour le mélange vulcanisé dynamiquement et modifié NR-g-MA/PP-g-MA, une légère augmentation du taux de cristallinité est observée, ceci est dû probablement à l'amélioration des interactions développées entre les deux polymères par l'effet de la modification chimique des deux phases [105]. L'analyse de la figure IV.31 montre que la vulcanisation dynamique du mélange NR-g-MA/PP-g-MA n'a pas d'effet sur la transition vitreuse T_g du NR (superposition des courbes des trois mélanges dans la partie des basses températures). Pour le mélange vulcanisé dynamiquement et modifié NR-g-MA/PP-g-MA, une légère augmentation du taux de cristallinité

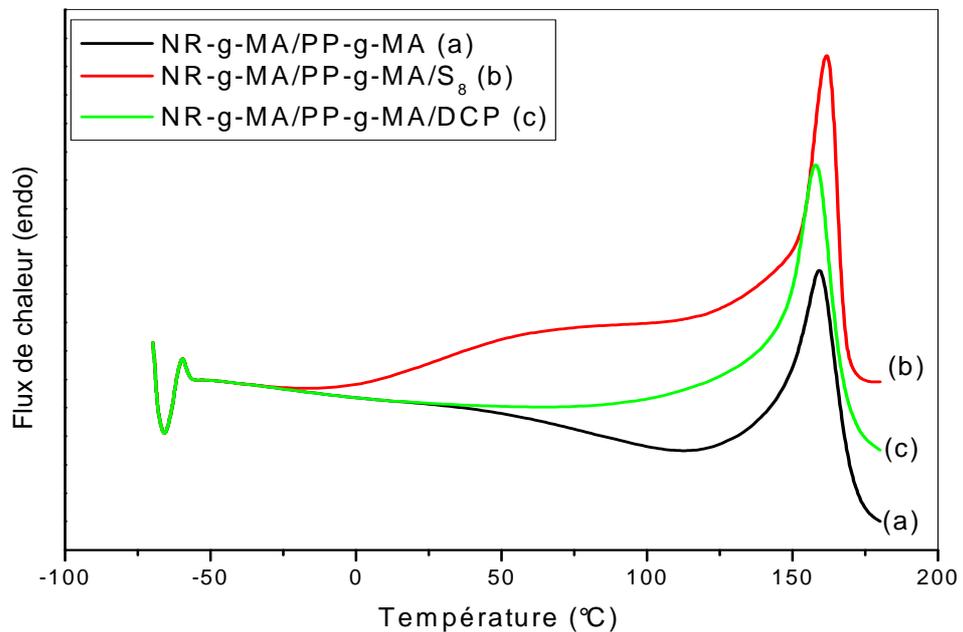


Figure IV.31 : Thermogrammes DSC du matériau NR-g-MA/PP-g-MA
Vulcanisé par le soufre et par le peroxyde

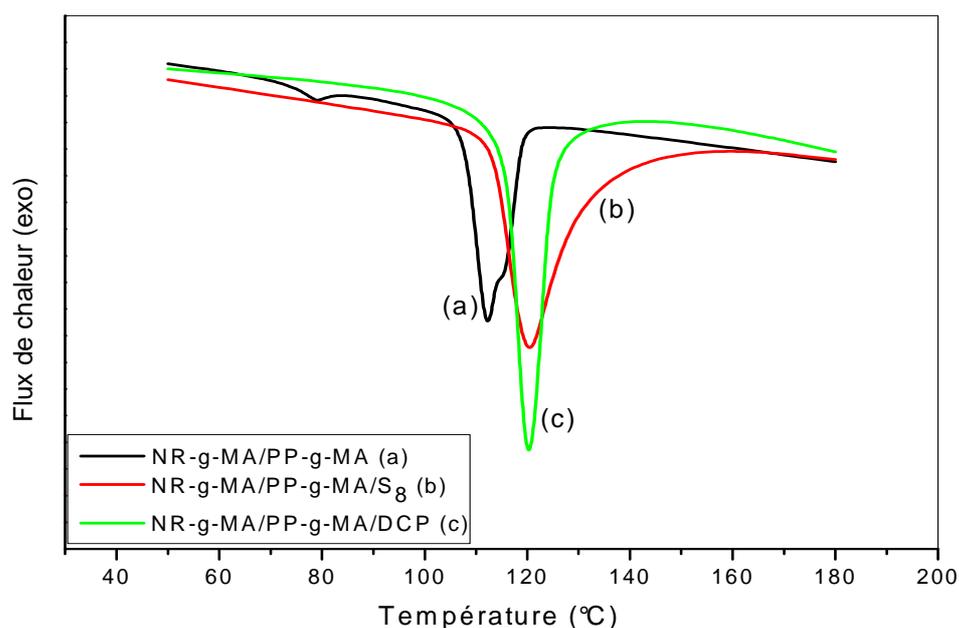


Figure IV.32 : Thermogrammes DSC du matériau NR-g-MA/PP-g-MA
Vulcanisé par le soufre et par le peroxyde

IV.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les figures IV.33, 34, 35, 36, 37 et 38 représentent les courbes de la variation de la perte de masse ainsi que la dérivée de perte de masse en fonction de la température pour les mélanges NR/PP/S₈, NR/PP/DCP, NR-g-MA/PP/S₈, NR-g-MA/PP/DCP, NR-g-MA/PP-g-MA/S₈ et NR-g-MA/PP-g-MA/DCP respectivement. Pour la variation de la masse, la masse diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à une certaine valeur de température où on note la stabilisation (masse résiduelle) pour tous les matériaux. La température qui correspond à 5% de la perte de masse représente la température de début de dégradation et elle est notée par T₀. On note la température de la fin de dégradation T_f et elle correspond à la dégradation totale du matériau. L'analyse des courbes de la variation de la dérivée de perte de masse (DTG) montre l'apparition de deux pics dans le cas de tous les mélanges. Ces pics correspondent aux températures de décomposition des deux polymères. En ce qui concerne le pic de début de dégradation et celui de la fin de dégradation ils sont observés clairement sur la figure IV.37. Les valeurs des températures de dégradation (tirées de ces courbes) ainsi que les valeurs de perte de masse et les résidus sont regroupées dans tableau IV.3. Suivant les valeurs des températures de début de dégradation, les matériaux préparés sont stables thermiquement à des températures

inférieures à 300°C. Globalement, la modification chimique (greffage de l'anhydride maléique sur l'une ou les deux phases) n'a pas affecté la stabilité thermique des matériaux.

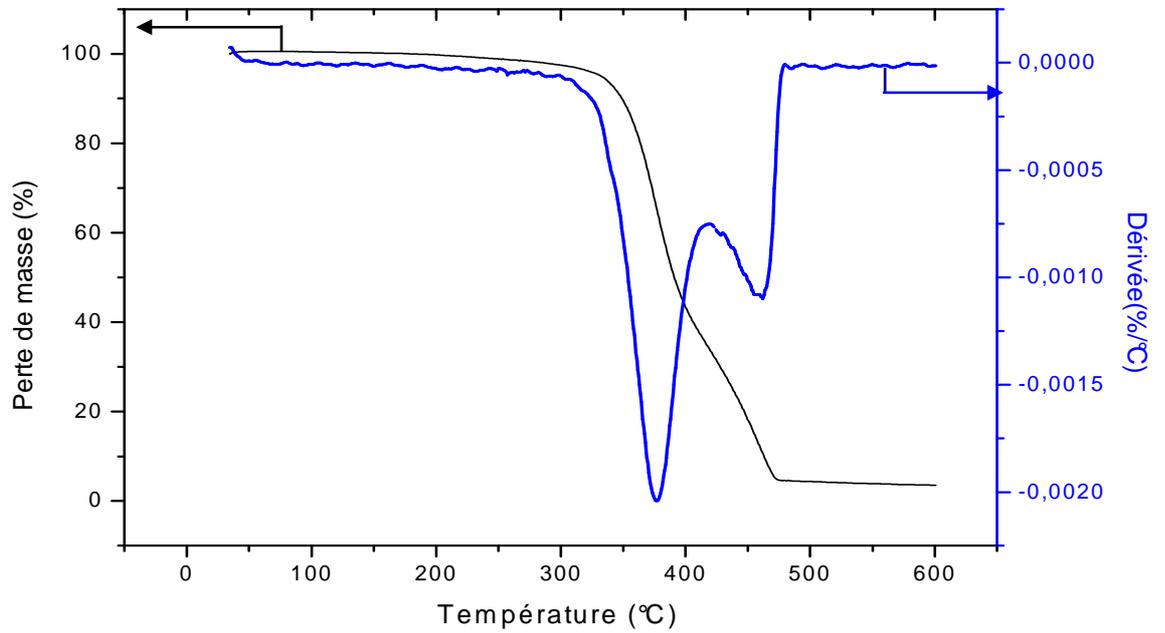


Figure IV.33 : Thermogramme ATG du mélange NR/PP/S₈

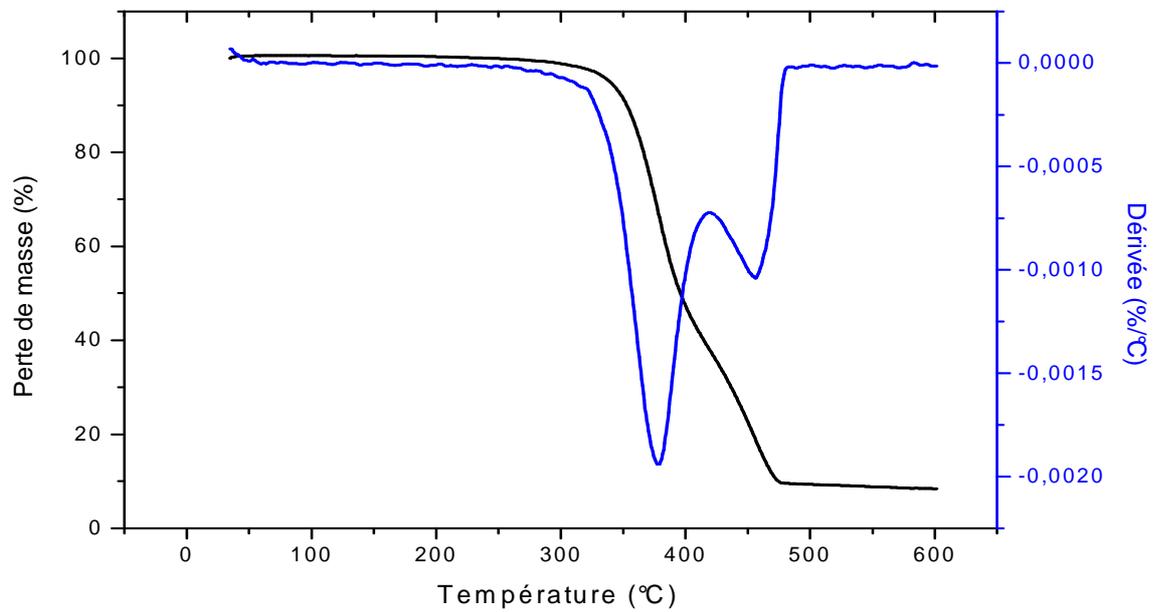


Figure IV.34 : Thermogramme ATG du mélange NR/PP/DCP

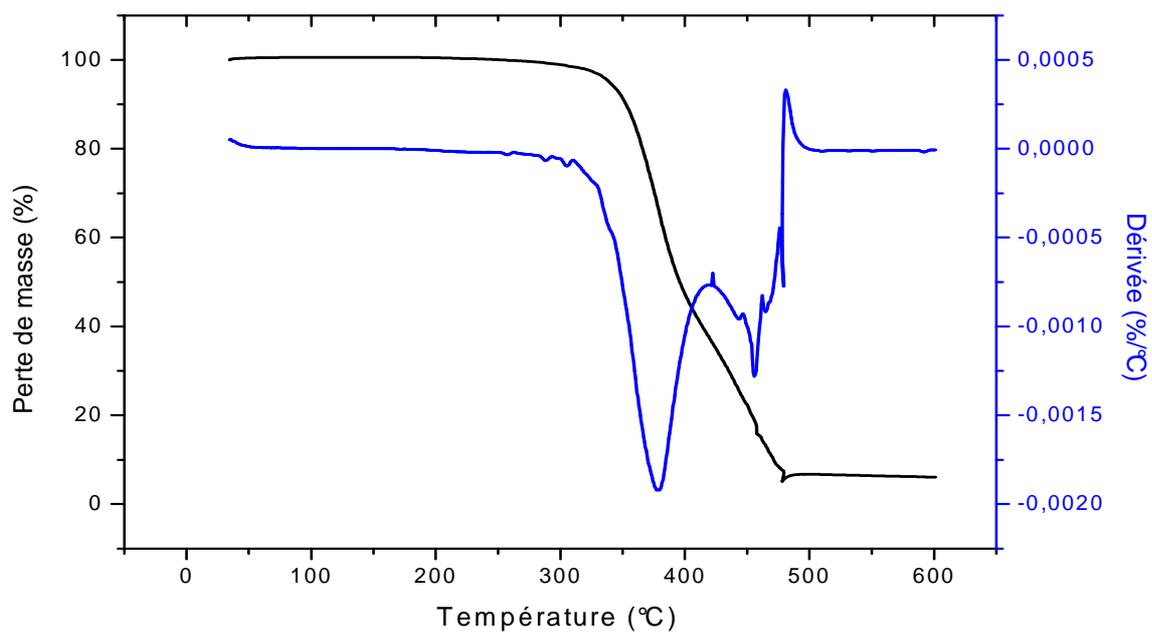


Figure IV.35 : Thermogramme ATG du mélange NR-g-MA/PP/S₈

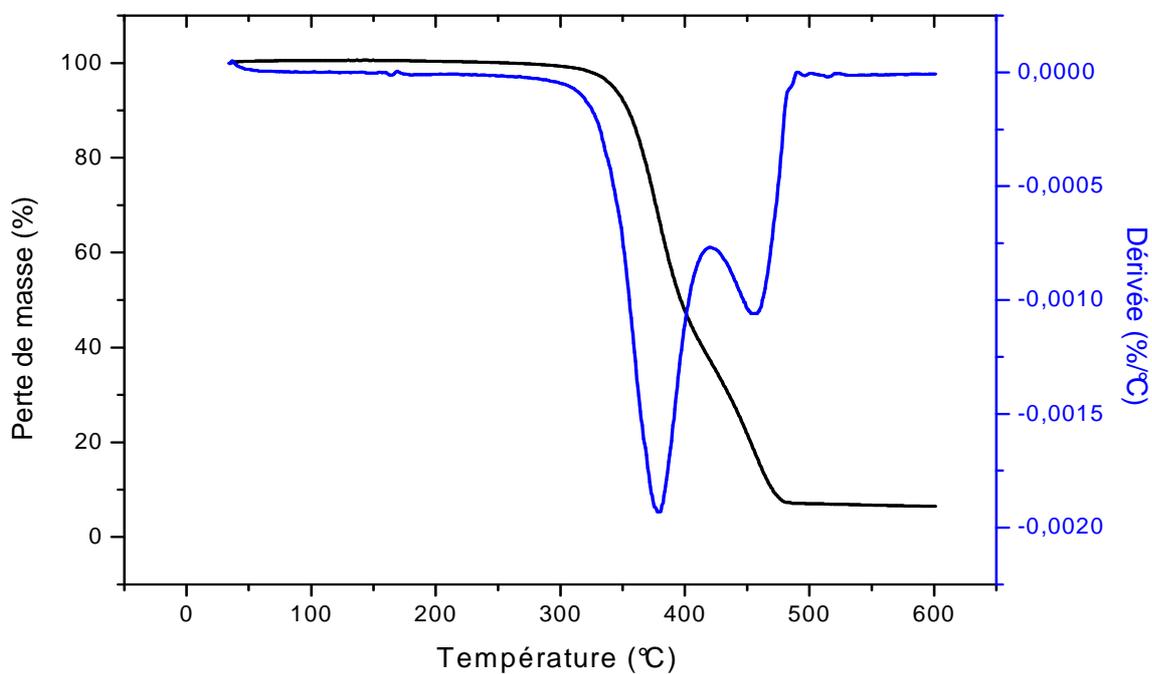


Figure IV.36 : Thermogramme ATG du mélange NR-g-MA/PP/DCP

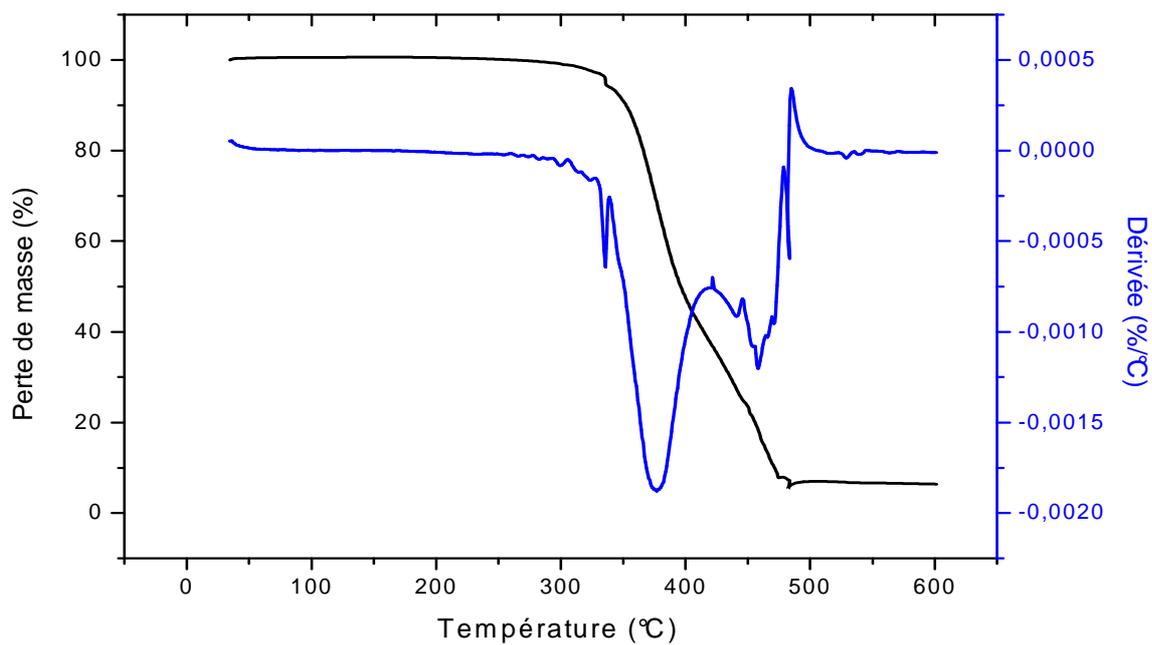


Figure IV.37 : Thermogramme ATG du mélange NR-g-MA/PP-g-MA/S₈

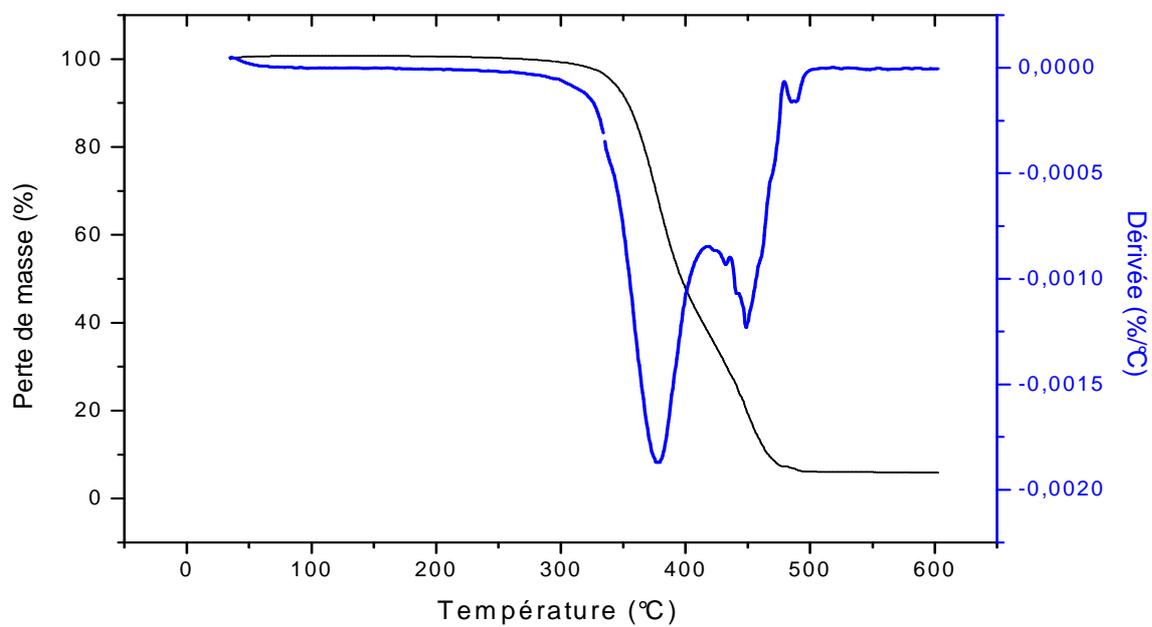


Figure IV.38 : Thermogramme ATG du mélange NR-g-MA/PP-g-MA/DCP

Tableau IV.3 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des différents mélanges

Mélanges	T₀ (°C)	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)	T_f (°C)	Perte de masse (%)	Résidu (%)
NR/PP/S ₈	324,48	378,55	460,10	474,21	96,44	3,56
NR-g-MA/PP/S ₈	335,55	377,95	457,45	479,02	93,91	6,09
NR-g-MA/PP-g-MA/S ₈	335,65	375,91	458,22	482,95	93,60	6,40
NR/PP/DCP	335,12	378,63	458,61	473,57	91,52	8,48
NR-g-MA/PP/DCP	338,65	378,51	455,88	477,78	93,50	6,50
NR-g-MA/PP-g-MA/DCP	337,36	377,14	447,50	482,13	94,06	5,94

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Le présent travail avait pour objectif d'étudier l'effet de la modification chimique du caoutchouc naturel et du polypropylène sur les propriétés mécaniques, rhéologiques, mécaniques dynamiques et thermiques d'un élastomère thermoplastique à base du caoutchouc naturel et le polypropylène (Caoutchouc Naturel Thermoplastique) : NR/PP (70/30).

Les modifications chimiques du caoutchouc naturel et du polypropylène ont été réalisées par le procédé de greffage de l'anhydride maléique (MA) sur les chaînes du NR et du PP à l'état fondu. Ce greffage permet au caoutchouc naturel d'avoir des groupements fonctionnels par lesquels la compatibilité entre le NR et le PP s'améliore.

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

L'étude des plastogrammes des différents mélanges non vulcanisés et vulcanisés par les deux systèmes : soufre et peroxyde dans le mélangeur interne (Brabender) a montré :

- Une diminution du torque des mélanges modifiés par l'effet de la modification chimique des phases NR et PP. Ceci indique la diminution de la viscosité des mélanges modifiés.
- La vulcanisation dynamique par le soufre a donné les valeurs les plus élevées du torque en comparaison avec celles de la vulcanisation par le peroxyde. Ceci est dû au fait que le soufre est un agent de vulcanisation plus efficace.

L'examen des propriétés rhéologiques (courbes d'écoulement) à l'état fondu des différents mélanges élaborés nous a permis de déduire que :

- La modification chimique du NR et du PP n'a pas d'effet sur le comportement rhéologique.
- Tous les mélanges préparés et vulcanisés dynamiquement exhibent un comportement pseudoplastique dans un large domaine de cisaillement.

- Les valeurs de l'indice d'écoulement de tous les matériaux sont inférieures à l'unité, ce qui confirme le comportement pseudoplastique. La modification chimique soit du NR ou du NR et PP n'a pas trop affecté l'indice d'écoulement.

La mesure de l'indice de gonflement a montré que l'indice de gonflement des mélanges vulcanisés, soit par le soufre soit par le DCP, est inférieur à celui des mélanges non vulcanisés.

L'étude des propriétés mécaniques en traction nous a permis de conclure que :

- Une augmentation importante du module d'élasticité du matériau NR-g-MA/PP mais une diminution de E pour le mélange NR-g-MA/PP-g-MA par rapport au mélange NR/PP.
- La vulcanisation dynamique par le soufre a donné des matériaux caractérisés par une grande élasticité (déformation à la rupture très élevée) et une grande résistance à la rupture (contrainte à la rupture élevée).
- La vulcanisation dynamique par le peroxyde a donné des matériaux caractérisés par une grande rigidité (module d'élasticité élevé).

L'étude de la déformation rémanente après compression des mélanges vulcanisés montre que les meilleurs résultats de la déformation rémanente sont observés dans le cas des mélanges vulcanisés par le DCP.

L'étude des propriétés mécaniques dynamiques nous a permis d'établir les conclusions suivantes :

- L'augmentation de la température de transition vitreuse T_g de la phase NR dans le mélange NR-g-MA/PP-g-MA de 4°C ainsi la disparition de la transition T_β de la phase PP par rapport au mélange NR/PP reflétant l'amélioration de la compatibilité entre le NR et le PP.
- La vulcanisation dynamique du mélange NR/PP par le soufre fait augmenter la T_g de 4°C par contre la T_g du mélange NR-g-MA/PP-g-MA n'a pas changé par la vulcanisation.
- Un abaissement et un élargissement dans les pics du module de perte et du facteur de perte sont observés spécialement pour le mélange NR-g-MA/PP-g-MA vulcanisé par le peroxyde reflétant ainsi les interactions interfaciales résultantes des modifications chimiques.

- L'Apparition de la transition T_{β} dans les mélanges vulcanisés indique la séparation des phases.

L'analyse microscopique (MEB) a montré que :

- La vulcanisation dynamique a donné une morphologie caractérisée par la dispersion des particules de la phase du caoutchouc naturel vulcanisée dans la phase continue PP.
- La vulcanisation dynamique montre que les particules du NR vulcanisé par le soufre sont plus grandes et plus larges que celles du NR vulcanisé par le peroxyde.
- La modification chimique des deux phases montre une régularité dans la dispersion des nodules du PP dans la phase NR.

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

L'analyse thermogravimétrique (ATG) montre que :

- La modification chimique (le greffage de l'anhydride maléique sur l'une ou les deux phases) n'a pas trop affecté la stabilité thermique des matériaux préparés.
- Les mélanges préparés sont stables thermiquement à des températures inférieures à 300°C.

PERSPECTIVES

Pour une éventuelle continuation de ce travail, il est recommandé :

- d'effectuer une caractérisation par RMN dans le but de voir la distribution de l'anhydride maléique sur les chaînes des deux polymères.
- de réaliser la vulcanisation dynamique par d'autres systèmes de vulcanisation.
- d'étudier l'effet d'une autre modification chimique du caoutchouc naturel.

REFERENCES

REFERENCES

- [1] W. Pechurai, C. Nakason and K. Sahakaro. Thermoplastic natural rubber based on oil extended NR and HDPE blends: Blend compatibilizer, phase inversion composition and mechanical properties. *Polym. Testing*, 2008, Vol. 27, p. 621-631.
- [2] F. Riahi, D. Benachour and A. Douibi. Dynamically vulcanized thermoplastic elastomer blends of natural rubber and polypropylene. *Int. J. Polym. Mat*, 2004, Vol. 53, p. 143-156.
- [3] A. Thitithammawong, C. Nakason, K. Sahakaro and J. Noordermeer. Effect of different type of peroxides on rheological, mechanical, and morphological properties of thermoplastic vulcanizates based on natural rubber/polypropylene blends. *Polym. Testing*, 2007, Vol. 26, p. 537-546.
- [4] C. Nakason, S. Saiwari and A. Kaesaman. Rheological properties of maleated natural rubber/polypropylene with phenolic modified polypropylene and polypropylene-g-maleic anhydrid compatibiliezs. *Polym. Testing*, 2006, Vol. 25, p. 413-423.
- [5] N. Mohamad, N. S. Zainol, F. F. Rahim, H. Effendy, T. A. Rahim, S. R. Shamsuri, M. A. Azam, M. Y. Yaakub and M. F. B. Abdollah. Mechanical and morphological properties of polypropylene/epoxidized natural rubber blends at various mixing ratio. *Procedia Eng*, 2013, Vol. 68. p. 439-445.
- [6] H. Ismail and Suryadiansyah. Thermoplastic elastomers based on polypropylene/natural rubber and polypropylene/recycle rubber blends. *Polym. Testing*, 2002, Vol. 21, p. 389-395.
- [7] J. Seok Oh, A. I. Isayev and M. A. Rogunova. Continuous ultrasonic process for in situ compatibilization of polypropylene/natural rubber blends. *Polymer*, 2003, Vol. 44, p. 2337-2349.
- [8] C. Bendjaouahdou and S. Bensaad. The effect of organoclay on the morphology and balance properties of an immiscible Polypropylene/Natural rubber blends. *Energy Procedia*, 2013, Vol. 36, p. 574-590.
- [9] C. Nakason, K. Nuansomsria, A. Kaesaman and S. Kiatkamjornwongb. Dynamic vulcanization of natural rubber/high-density polyethylene blends: Effect of compatibilization, blend ratio and curing system. *Polym. Testing*, 2006, Vol. 25, p. 782–796.
- [10] K. Sengloyluan, K. Sahakaro, W. K. Dierkes and J. Noordermeer. Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized naturel rubber. *Eur. Polym. J*, 2014, Vol. 51, p. 69-79.
- [11] C. Nakason, S. Saiwari, S. Tatun and A. Kaesaman. Rheological, thermal and morphological properties of maleated natural rubber and its reactive blending with

- poly(methyl methacrylate). Polym. Testing, 2006, Vol. 25, p. 656-667
- [12] C. Nakason, A. Kaesaman and P. Supasanthitikul. The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. Polym. Testing, 2004, Vol. 23, p. 35-41.
- [13] D. C. Miles et J. H. Briston. Technologie des polymères. Paris : Dunod, 1968.
- [14] J. Bost. Matières plastiques I: Chimie applications. 2^{ème} Edition, Paris : Techniques et Documentation-Lavoisier, 1992.
- [15] J. E. Mark, B. Erman and F. R. Eirich. The Science and Technology of Rubber. United Kingdom : Elsevier, Academic Press, 2005.
- [16] J. A. Brydson. Plastic Materials. London : Butterworth-Heinemann, 1999.
- [17] A. Ciesielski. An Introduction to Rubber technology. United Kingdom : Rapra Technology LTD, 1999.
- [18] V. Vijayalekshmi. Studies on Natural Rubber/ Clay Nanocomposites: Effect of Maleic Anhydride Grafting of Rubber **[en ligne]**. Ph.D Thesis, Cochin University of Science and Technology, (India) 2009. Disponible sur : <<http://www.dyuthi.cusat.ac.in/purl/2684>>.
- [19] I. A. Tumorskii, V. V. Markov, L. P. Fomine, V. B. Belyamin and B. A. Dogakin. Cyclization of diene polymers-I. Cyclization of natural rubber in phenol solution. Vysokomol Soyed, 1963, Vol. 5, p. 593-597.
- [20] A. S. Hashim, S. K. Ong and R. S. Jessy. A general review of recent developments on chemical modification of NR. Natural Rubber 28-4th quarter, 2002.
- [21] A. El Hamdaoui, D. Reyx, I. Campistron et S. F. Tétouani. Effet d'extrémité de chaîne dans l'oxydation du caoutchouc naturel accélérée par la phénylhydrazine. Eur. Polym. J, 1999, Vol. 35, p. 2165-2183.
- [22] J. Zhang, Q. Zhou, X-H. Jiang, A-K. Du, T. Zhao, J. V. Kasteren and Y-Z. Wang. Oxidation of natural rubber using tungstae/acetic acid/hydrogen peroxide catalytic. Polymer Degradation and Stability, 2010, Vol. 95, p. 1077-1082.
- [23] Q. N. Tran. Synthèse et caractérisation de 1,4 polyisoprènes greffés thermoplastiques **[en ligne]**. Thèse de doctorat, Université du Maine, (France), 2007. Disponible sur : <<http://www.cyber.Univ-lemans.fr/thses/2007/2007LEMA1009.pdf>>
- [24] T. Saito, W. Klinklai and S. Kawahara. Characterization of epoxidized natural rubber by 2D NMR spectroscopy. Polymer, 2007, Vol. 48, p. 750-757.
- [25] S. N. Gan and Z. A. Hamid. Partial conversion of epoxide groups to diols in epoxidized natural rubber. Polymer, 1997, Vol. 38, p. 1953-1956.
- [26] H. Yu, Z. Zeng, G. Lu and Q. Wang. Processing characteristics and thermal stabilities of gel and sol of epoxidized natural rubber. Eur. Polym. J, 2008, Vol. 44, p. 453-464.

- [27] C. Amornchaiyapitak, W. Taweepreda and P. Tangboriboonrat. Modification of epoxidized natural rubber film surface by polymerisation of methyl methacrylate. *Eur. Polym. J.*, 2008, Vol. 44, p.1782-1788.
- [28] X. She, C. He, Z. Peng and L. Kong. Molecular-level dispersion of graphene into epoxidized natural rubber: Morphology, interfacial interaction and mechanical reinforcement. *Polymer*, 2014, Vol. 55, p. 6803-6810.
- [29] R. Hamzah, M. Abu Bakar, M. Khairuddean, I. A. Mohammed and R. Adnan. A Structural Study of Epoxidized Natural Rubber (ENR-50) and Its Cyclic Dithiocarbonate Derivative Using NMR Spectroscopy Techniques. *Molecules*, 2012, Vol. 17, p. 10974-10993.
- [30] U. N. Okwu and F. E. Okieimen. Preparation and properties of thioglycollic acid modifies epoxidized natural rubber and its blends with natural rubber. *Eur. Polym. J.*, 2001, Vol. 37, p. 2253-2258.
- [31] D. R. Burfield, K-L. Lim, K-S. Law and S-C. Ng. Analysis of epoxidized natural rubber. A comparative study of d.s.c, n.m.r., elemental analysis and direct titration methods. *Polymer*, 1984, Vol. 25, p. 995-998.
- [32] L-H. Gan and S-C. Ng. Kinetic studies of the performic acid epoxidation of natural rubber latex stabilized by cationic surfactant. *Eur. Polym. J.*, 1986, Vol. 22, p. 573-576.
- [33] N. V. Bac, M. Mihailov and L. Terlemzyan. On the stability of natural rubber latex acidified by acetic acid and subsequent epoxidation by peracetic acid. *Eur. Polym. J.*, 1991, Vol. 27, p. 557-563.
- [34] N. V. Bac, L. Terlemzyan and M. Mihailov. Oxidation of natural rubber and its derivatives prepared by epoxidation and subsequent hydrobromination. *Eur. Polym. J.*, 1990, Vol. 26, p. 1055-1060.
- [35] R. S. Lehrle and S. L. Willist. Modification of natural rubber : a study to assess the effect of vinyl acetate on the efficiency of grafting methyl methacrylate on rubber in latex form, in the presence of azo-bis-isobutyronitrile. *Polymer*, 1997, Vol. 38, p. 5937-5946.
- [36] P. Saramolee, N. Lopattananon and K. Sahakaro. Preparation and some properties of modified natural rubber bearing poly(methyl methacrylate) and epoxide groups. *Eur. Polym. J.*, 2014, Vol. 56, p. 1-10.
- [37] S. Jaimuang, T. vathanathum, S. Limchareon and P. Prapainainar. Kinetic Studies of Styrene-Grafted Natural Rubber Emulsion Copolymerization using Transmission Electron Microscope and Thermal Gravimetric Analysis, *Polymer*, 2015, Vol. 67, p. 249-257.
- [38] F. Riahi et C. Bouremel. Natural Rubber : Part I An Overview. *Communication Science et Technologie*. 2008, N° 6, p. 85-89.
- [39] M. H. Zhou, T. Hoang, I. G. Kim, C. S. Ha and W. J. Cho. Synthesis and

- properties of natural rubber modified with stearyl méthacrylate and divinyl benzene by grafted copolymerization. *J. Appl. Polym. Sci*, 2001, Vol. 79, p. 2456-2463.
- [40] C. Nakason, A. Kaesaman, Z. Samoh, S. Homsin and S. Kiatkamjornwong. Rheological properties of maleated natural rubber and natural rubber blends. *Polym. Testing*, 2002, Vol. 21, p. 449-455.
- [41] C. Nakason, A. Kaesaman, S. Homsin and S. Kiatkamjornwong. Rheological and curing behaviour of reactive blending. I. maleated natural rubber. Cassava starch. *J. App. Polym. Sci*, 2001, Vol. 81, p. 2803-2813.
- [42] E. Carone, U. Kopcaka, M. C. Goncalves and S. P. Nunes. In situ compatibilization of polyamide 6/natural rubber blends with maleic anhydride. *Polymer*, 2000, Vol. 41, p. 5929-5935.
- [43] P. Wongthong, C. Nakason, Q. Pan, G. L. Rempel and S. Kiatkamjornwong. Modification of deproteinized natural rubber via grafting polymerization with maleic anhydride. *Eur. Polym. J*, 2013, Vol. 49, p. 4035-4046.
- [44] C. Duval. Polypropylène, **In** : M. Chatin. *Traité plastiques et composites. AM3*. Paris : Techniques de l'ingénieur, 2004, p. 1-16.
- [45] S. Khellaf. Réticulation, mécanisme réactionnel du polypropylène isotactique et du polypropylène isotactique réticulé. Thèse de doctorat en sciences, Université Ferhat ABBAS Sétif-1- (Algérie), 2012.
- [46] Y. Minoura, M. Ueda, S. Mizunuma and M. Oba. The reaction of polypropylene with maleic anhydride. *J. App. Polym. Sci*, 1969, Vol. 13, p. 1625-1640.
- [47] D. Shi, J. Yang, Z. Yao, Y. Wang, H. Huang, W. Jing, J. Yin and G. Costa. Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. *Polymer*, 2001, Vol. 42, p. 5549-5557.
- [48] R. Doufnoune. Contribution à l'étude du comportement des composites PP/CaCO₃ en présence d'agent de couplage. Thèse de doctorat d'état, Université Ferhat ABBAS Sétif-1- (Algérie), 2005.
- [49] M. Sclavons, M. Laurent, J. Devaux and V. Carlier. Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer*, 2005, Vol. 46, p. 8062-8067.
- [50] Q. Zhou, J. Zhang, X-H. Jiang and G. Rao. Influence of maleic anhydride grafted polypropylene on the miscibility of polypropylene/polyamide-6 blends using ATR-FTIR mapping. *Vibrational Spectroscopy*, 2009, Vol. 49, p. 17-21.
- [51] M. Scavons, P. Franquinet, V. Carlier, G. Verfaillie, I. Fallais, R. Legras, M. Laurent and F. C. Thyron. Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titration, and FTIR spectroscopy. *Polymer*, 2000, Vol. 41, p. 1989-1999.

- [52] R. Rengarajan, V. R. Parameswaran and S. Lee, M. Vivic. N.m.r. analysis of polypropylene-maleic anhydride copolymer. *Polymer*, 1990, Vol. 31, p. 1703-1706.
- [53] R. P. Singh. Surface grafting onto polypropylene a survey of recent developments. *Prog. Polym. Sci*, 1992, Vol. 17, p. 251-281.
- [54] F. Romani, R. Corrieri, V. Braga and F. Ciardelli. Monitoring the chemical crosslinking of polypropylene polymers through rheology. *Polymer*, 2002, Vol. 43, p. 1115-1131.
- [55] M. Biron. Les élastomères thermoplastiques TPE. **In**: M. Chatin. *Traité plastiques et composites. AM3. Paris : Techniques de l'ingénieur*, 2004, p. 1-34.
- [56] S. Hamdan, D. M. A. Hashim and M. Yusop. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) of thermoplastic natural rubber (TPNR) barium ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) composites. *A. J. S. T. D*, 2004, Vol. 21, p. 69-79.
- [57] S. Thomas and A. George. Dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomers from blends of polypropylene with copolymer of ethylene with vinyl acetate. *Eur. Polym. J*, 1992, Vol. 28, p. 1451-1458.
- [58] K. K. Indukuri and A. J. Lesser. Comparative deformation characteristics of poly(styrene-*b*-ethylene-*co*-butylene-*b*-styrene) thermoplastic elastomers and cross-linked natural rubber. *Polymer*, 2005, Vol. 46, p. 7218-7229.
- [59] D. F. Elliott. Development with thermoplastic natural rubber blends. *NR Technology*, 1981, Vol. 12, p. 59-67.
- [60] M. Hernandez, C. Albano, J. Gonzalez and M. N. Ichazo. Influence of type of vulcanization on rheological and thermal properties of PP/NR blend. *Polym. Bulletin*, 2006, Vol. 56, p. 285-291.
- [61] K. Chatterjee and K. J. Naskar. Development of thermoplastic elastomers based on maleated ethylene propylene rubber (m-EPM) and polypropylene (PP) by dynamic vulcanization. *eXPRESS Polymer Letters*, 2007, Vol. 1, p. 527-534.
- [62] S. Amin and M. Amin. Thermoplastic elastomeric (TPE) materials and their use in outdoor electrical insulation. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 2011, Vol. 29, p. 15-30.
- [63] H. Jung, M. C. Choi, Y. Chang, P. Kang and S. Hong. Facile preparation of thermoplastic elastomer with high service temperature from dry selective curing of compatibilized EPDM/polyamide-12 blends. *Eur. Polym. J*, 2015, Vol. 66, p. 367-375.
- [64] Y. Chang, J. K. Mishra, S. Kim and D. Kim. Effect of supramolecular hydrogen bonded network on the properties of maleated ethylene propylene diene rubber/maleated high density polyethylene blend based thermoplastic elastomer. *Materials Letters*, 2006, Vol. 60, p. 3118-3121
- [65] H. H. Le, Th. Lu'pke, T. Pham and H. J. Radusch. Time dependent deformation

- behavior of thermoplastic elastomers. *Polymer*, 2003, Vol. 44, p. 4589–4597.
- [66] A. R. Kakroodi and D. Rodrigue. Degradation behavior of maleated polyethylene/ground tire rubber thermoplastic elastomers with and without stabilizers. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, Vol. 98, P. 2184-2192.
- [67] A. D. Drozdov and J. Christiansen. Thermo-viscoplasticity of carbon black-reinforced thermoplastic elastomers. *International Journal of Solids and Structures*, 2009, Vol. 46, p. 2298–2308.
- [68] A. D. Drozdov and J. Christiansen. Constitutive equations for the nonlinear viscoelastic and viscoplastic behavior of thermoplastic elastomers. *Int. J. Eng. Sci.*, 2006, Vol. 44, p. 205–226.
- [69] W. G. F. Sengersa, P. Senguptab, J. Noordermeer, S. J. Pickena and A. D. Gotsi. Linear viscoelastic properties of olefinic thermoplastic elastomer blends: melt state properties. *Polymer*, 2004, Vol. 45, p. 8881–8891.
- [70] A. Ibrahim and M. Dahlan. Thermoplastic Natural Rubber Blends. *Prog. Polym. Sci.*, 1998, Vol. 23, p. 665-706.
- [71] F. Riahi. Characterization of thermoplastic Natural rubber. Thèse de doctorat d'état, Université Ferhat ABBAS Sétif-1- (Algérie), 2005.
- [72] N. R. Choudhury, T. K. Chaki and A. K. Bhowmick. Thermal characterization of thermoplastic elastomers natural rubber-polypropylene blends. *Thermochemica Acta*, 1991, Vol. 176, p. 149-161.
- [73] H. Ismail, Salmah and M. Nasir. Dynamic vulcanization of rubber wood-filled polypropylene/natural rubber blends. *Polym. Testing*, 2001, Vol. 20, p. 819-823.
- [74] A. Thitithammawong, N. Uthaipan and A. Rungvichaniwat. The influence of mixed conventional sulphur/peroxide vulcanization systems on the mechanical and thermal properties on natural rubber/polypropylene blends. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2012, Vol. 44, p. 419-432.
- [75] B. Kuriakose and S. K. De. Studies of melt flow behavior of thermoplastic from Polypropylene-Natural rubber blends. *Polym. Eng. Sci.*, 1985, Vol. 25, p. 630-634.
- [76] B. Kuriakose, S. K. De, S. S. Bhagawan, R. Sivaramkrishnan and S. K. Athithan. Dynamic mechanical properties of elastomers from polypropylene-natural rubber blend. *J. App. Polym. Sci.*, 1986, Vol. 32, p. 5509-5521.
- [77] S. Merabet. Effet d'un agent gonflant sur les propriétés rhéologiques, physiques et morphologiques du mélange NR/PP (70/30), Mémoire de magister, université Ferhat ABBAS Sétif-1- (Algérie), 2009.
- [78] M. Magioli, A. S. Sirqueira and B. G. Soares. The effect of dynamic vulcanization on the mechanical and fatigue properties of TPV based on polypropylene and ground tire rubber. *Polym. Testing*, 2010, Vol. 29, p. 840-848.
- [79] B. Kuriakose, S. K. Charaborty and S. K. De. Scanning electron microscopy

studies on tensile failure of thermoplastic elastomers from polypropylene-natural rubber blend. *Materials Chemistry and Physics*, 1985, Vol.12, p. 157-170.

- [80] A. Thitithammawong, N. Uthaipan and A. Rungvichaniwat. The effect of the ratios of sulphur to peroxide in mixed vulcanization systems on the properties of dynamic vulcanized natural rubber and polypropylene blends. *S. J. S. T.*, 2012, Vol. 34, p. 653-662.
- [81] M. Dahlan, M. D. Khairul Zaman and A. Ibrahim. Liquid natural rubber (LNR) as a compatibilizer in NR/LLDPE blends-II: the effect of electron-beam (EB) irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, Vol. 64, p. 429-436.
- [82] S. Pichaiyut, C. Nakason, A. Kaesaman and S. Kiatkamjornwong. Influence of blend compatibilizers on dynamic, mechanical, and morphological properties of dynamically cured maleated natural rubber and high-density polyethylene blends. *Polym. Testing*, 2008, Vol. 27, p. 566-580.
- [83] P. Sae-Oui, C. Sirisinha, P. Sa-nguanthammarong and P. Thaptong. Properties and recyclability of thermoplastic elastomer prepared from natural rubber powder (NRP) and high density polyethylene (HDPE). *Polym. Testing*, 2010, Vol. 29, p. 346-351.
- [84] S. Mahaprama and S. Poompradub. Preparation of natural rubber (NR) latex/low density polyethylene (LDPE) blown film and its properties. *Polym. Testing*, 2011, Vol. 30, p. 716-725.
- [85] W. Dehas. Modification physique du mélange NR/HDPE par un agent gonflant. *Mémoire de magister, université Ferhat ABBAS Sétif-1- (Algérie)*, 2010.
- [86] N. Pukkate, T. Kitai, Y. Yamamoto, T. Kawazura, J. Sakadapipanich and S. Kawahara. Nano-matrix structure formed by grafted-copolymerization of styrene onto natural rubber. *Eur. Polym. J.*, 2007, Vol. 43, p. 3208-3214.
- [87] R. Asaletha, M. G. Kumaran and S. Thomas. Thermoplastic elastomers from blends of polystyrene and natural rubber: morphology and mechanical properties. *Eur. Polym. J.*, 1999, Vol. 35, p. 253-271.
- [88] P. Suksawad, Y. Yamamoto and S. Kawahara. Preparation of thermoplastic elastomer from natural rubber grafted with polystyrene, *Eur. Polym. J.*, 2011, Vol. 47, p. 330-337.
- [89] G. Boccaccio. Elastomères thermoplastiques : le copolymère greffé caoutchouc naturel/ polystyrène. *Caoutchoucs et Plastiques*, 1985, p. 71-84.
- [90] A. T. Koshy, B. Kuriakos, S. Thomas and S. Varghese. Studies on the effect of blend ratio and mechanical properties of blend of natural rubber and ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer*, 1993, Vol. 34, p. 3428-3436.
- [91] A. F. Tinker. Thermoplastic natural rubber blend-an update. *NR Technology*, 1987, Vol. 18, p. 30-35.

- [92] S. K. De and A. K. Bhowmick. Thermoplastic elastomers from rubber plastic blend. London : Horwood, 1990.
- [93] S. Akhtar, B. Kuriakose, P. P. De and S. K. De. Rheological behavior and extrudate morphology of thermoplastic elastomers from natural rubber and high density polyethylene. *Plastics and Rubber Processing and Application*, 1987, Vol. 7, p. 11-18.
- [94] N. Sombatsompop, E. Wimolmala and T. Markpin. Effect of Si69 treatment on fly ash particles and thermal ageing on the properties of NR/SBR blend. *Songklanakarinn Journal of Science and technology*, 2007, Vol. 29, p. 1377-1391.
- [95] R. R. Babu, N. K. Singha and K. J. Naskar. Dynamically vulcanized blends of polypropylene and ethylene octane copolymer: influence of various coagent on thermal and rheological characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, Vol. 117, p. 1578-1590.
- [96] M. A. Talukder. Macromolecular thermoplastic elastomer. [CDROM]. *Polymeric materials encyclopedia*, USA, CRC Press, 1996.
- [97] X. Jiang and Y. Zhang. Study of dynamically cured PP/MAH-g-EPDM/epoxy blends. *Polym. Testing*, 2004, Vol. 23, p. 259-266.
- [98] J. K. Mishra, Y. W. Chang and D. K. Kim. Green thermoplastic elastomer based on polycaprolactone/epoxidized natural rubber blend as a heat shrinkable material. *Materials Letters*, 2007, Vol. 61, p. 3551-3554.
- [99] C. Nakason, P. Wannavilai and A. Kaesaman. Effect of vulcanization system on properties of thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber /polypropylene blends. *Polym. Testing*, 2006, Vol. 25, p. 34-41.
- [100] A. Thitithammawong, C. Nakason, K. Sahakaro and J. Noordermeer. Thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber /Polypropylene blends: Selection of optimal peroxide type and concentration in relation to mixing conditions. *Eur. Polym. J.*, 2007, Vol. 43, p. 4008-4018.
- [101] K. J. Naskar. Dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers: exploring novel routes for crosslinking with peroxides [en ligne]. Ph.D Thesis, University of Twente, (Netherlands) 2004. Disponible sur: <<http://www.doc.utwente.nl/41561/thesis.naskar.pdf>>.
- [102] AKzoNobel. Crosslinking elastomers and thermoplastics: Organic peroxides and auxiliaries. [en ligne]. Disponible sur <<http://www.akzonobel.com>>.
- [103] C. Nakason, A. Worlee and S. Salaeh. Effect of vulcanization systems on properties and recyclability of dynamically cured epoxidized natural rubber/polypropylene blends. *Polym. Testing*, 2008, Vol. 27, p. 858-869.
- [104] S. George, K. Ramamurthy, J. S. Anand, G. Groeninckx, K. T. Varughese and S. Thomas. Rheological behaviour of thermoplastic elastomers from polypropylene/acrylonitrile-butadiene rubber blends: effect of blend ratio, reactive

compatibilization and dynamic vulcanization. *Polymer*, 1999, Vol. 40, p. 4325–4344.

- [105] S. Benmesli and F. Riahi. Dynamic mechanical and thermal properties of a chemically modified polypropylene/natural rubber thermoplastic elastomer blend. *Polym. Testing*, 2014, Vol. 36, p. 54-61.
- [106] S. Akhtar. Morphology and properties of blends of high-density polyethylene with natural rubber. *Eur. Polym. J.* 1988, Vol. 24, p. 651-655.

ABSTRACT

Thermoplastic elastomers from blends of natural rubber and polypropylene and of maleic anhydride-grafted natural rubber (NR-g-MA) and maleic anhydride-grafted polypropylene (PP-g-MA) have been prepared by melt mixing in a Brabender plasticorder. Grafting of each polymer was achieved in the molten state using dicumyl peroxide as the initiator. The rheological study, using a capillary rheometer at different shear rates showed that these materials exhibit a pseudoplastic behaviour. The tensile properties showed that grafted blends dynamically vulcanized with peroxide have the higher Young modulus and grafted blends dynamically vulcanized with sulphur have the higher stress at break. The blends which have the best compression set are the blends vulcanized with peroxide. DMA analysis showed an increase of the glass transition temperature T_g by 5°C and a disappearance of the β transition peak for NR-g-MAH/PP-g-MAH with respect to the unmodified NR/PP blend. The DSC analysis showed a slight increase of the fractional crystallinity of polypropylene for the dynamically vulcanized and grafted blends. The SEM examination showed that the dynamic vulcanization resulted in a morphology characterized by small natural rubber particles dispersed throughout the plastic phase. These effects were attributed to the enhancement of the interactions that developed between the two polymers as a result of the grafting. Thermogravimetric analysis showed that the thermal properties are not affected by a chemical modification of the two polymers.

Keywords: Thermoplastic elastomers, Chemical modification, Maleic anhydride, Grafting, Natural Rubber, Polypropylene.

RESUME

Les élastomères thermoplastiques à base des mélanges caoutchouc naturel/polypropylène et caoutchouc naturel greffé par l'anhydride maléique (NR-g-MA) et le polypropylène greffé d'anhydride maléique (PP-g-MA) ont été préparés dans un mélangeur interne type Bradender Plasticorder. Le greffage de chaque polymère est effectué à l'état fondu avec l'utilisation du peroxyde de dicumyle comme initiateur. L'étude des propriétés rhéologiques dans un rhéomètre à capillaire et dans un large domaine de cisaillement montre que les matériaux préparés exhibent un comportement pseudoplastique. L'analyse des propriétés mécaniques en traction montre que les mélanges modifiés et vulcanisés par le peroxyde possèdent des modules de Young (E) les plus élevés par contre les mélanges modifiés et vulcanisés par le soufre présentent des contraintes à la rupture (σ_r) très élevées. Il a été trouvé que les meilleurs résultats de la déformation rémanente après compression sont observés dans le cas des mélanges vulcanisés par le peroxyde. L'analyse dynamique mécanique (DMA) montre une augmentation de la température de transition vitreuse T_g de 5°C et la disparition de la transition T_β dans le mélange NR-g-MA/PP-g-MA en comparaison avec le mélange NR/PP. La morphologie des mélanges vulcanisés dynamiquement est caractérisée par la dispersion des particules de petites tailles de la phase vulcanisée (NR) dans la phase thermoplastique (PP). L'étude des propriétés thermiques par (DSC) montre une légère augmentation du taux de cristallinité du PP pour les mélanges vulcanisés et modifiés. Ces effets sont attribués aux interactions développées entre les deux polymères par l'effet de la modification chimique. L'analyse thermogravimétrique (ATG) montre que la modification chimique des deux phases n'a pas d'effet sur la stabilité thermique du mélange NR/PP.

Mots clés : Elastomères thermoplastiques, Modification chimique, Anhydride maléique, greffage, Caoutchouc Naturel, Polypropylène.

ملخص

المطاط الطبيعي الترموبلاستيكي المتكون من المزيج المطاط الطبيعي/البولي بروبلين والمزيج المطاط الطبيعي المتغير بأنيديريد ماليك (NR-g-MA) والبولي بروبلين المتغير بأنيديريد ماليك (PP-g-MA) تم تحضيرها في جهاز البرابندر. تمت عملية التغيير الكيميائي لكل من المطاط الطبيعي والبولي بروبلين في الحالة السائلة باستخدام البيروكسيد كمحفز. تظهر دراسة الخصائص الريولوجية في جهاز الريوميتر بأن المواد التي أعدت تنتهج صفة ريولوجية ترموبلاستيكية. تحليل الخصائص الميكانيكية بين ان المزيج المتغير و المرتكل ديناميكا بالبيروكسيد يمتاز بصلاية اكبر من المزيج المتغير و المرتكل بالكبريت. وقد وجد أن المزيج المتغير و المرتكل بالبيروكسيد يملك الخصائص الجيدة للرجوع الى الحالة الابتدائية بعد الضغط. وأظهر التحليل الميكانيكي الديناميكي (DMA) زيادة في درجة حرارة التحول الزجاجي ب 5°C واختفاء الانتقال β في الخليط NR-g-MA/PP-g-MA مقارنة مع خليط NR/PP. بينت الدراسة بالميكروسكوب الالكتروني مورفولوجية تتميز بانتشار حبيبات صغيرة الحجم للمطاط الطبيعي المرتكل في البولي بروبلين (PP). وتظهر دراسة الخواص الحرارية (DSC) زيادة طفيفة في درجة تبلور PP في الخليط المتغير و المرتكل ديناميكا ويظهر التحليل الحراري الوزني (ATG) أن التغيير الكيميائي للمطاط الطبيعي و البولسي بروبلين ليس له أي تأثير على الاستقرار الحراري للخليط NR / PP.

كلمات البحث: المطاط الطبيعي الترموبلاستيكي، التغيير الكيميائي، أنهيديريد ماليك، المطاط الطبيعي، البولي بروبلين.