

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université du 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

***ETUDE DE L'INFLUENCE DES CHARGES
MINERALES SUR LES PROPRIETES DES
ELASTOMERES SYNTHETIQUES***

Filière : Génie des Procédés
Option : Génie des Matériaux

Par
SOLTANI Sara

Devant le jury :

| | | |
|--------------------------|--------------------------------|-------------------|
| BEZAZI Abderrezak | Pr. Univ 08 Mai 1945 Guelma | Président |
| SATHA Hamid | Pr. Univ 08 Mai 1945 Guelma | Rapporteur |
| BELBAH Ahmed | M/C-A. Univ 08 Mai 1945 Guelma | Examineur |
| FRIHI Djamel | M/C-B. Univ 08 Mai 1945 Guelma | Invité |

Année 2012

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier Dieu tout puissant qui m'a donné la force de continuer et de terminer ce travail.

Je tiens à remercier et j'exprime mon profonde gratitude et respect pour mon promoteur le professeur **Hamid SATHA** pour avoir dirigé ce travail. Je le suis reconnaissante pour la confiance qu'il m'a portée et pour la disponibilité dont il a fait preuve tout au long de la réalisation de ce mémoire. Ses qualités humaines, ses conseils et sa gentillesse m'ont été d'un soutien inestimable pour mener à bien ce travail.

Tous mes remerciements à l'ensemble des membres du jury, merci donc à monsieur le professeur **Abderrezak BEZZAZI** d'avoir accepté de présider le jury, monsieur **Ahmed BELBAH** pour avoir accepté d'examiner ce travail, et monsieur **Djamel FRIHI** pour m'avoir accepté de faire partie de ce jury d'une part, ses précieux conseils, sa gentillesse d'autre part.

Mes remerciements s'adressent également à madame **Samia GHERIB** pour l'aide, et pour accepter de répondre à mes questions avec une grande compréhension et générosité.

Je voudrais remercier l'ensemble des enseignants qui ont participé à notre formation durant l'année théorique.

Un grand merci à monsieur le professeur **Saad LAMOURI** de l'école militaire polytechnique (EMP) pour les mesures de la DSC et l'ATG.

Mes remerciements vont aussi à **Dr Aziz DAOUDI**, directeur général de *Centre d'Etudes et de Services Technologiques de l'Industrie des Matériaux de construction* (CETIM) à Boumerdes pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, de m'avoir permis de réaliser des tests DRX.

J'exprime aussi ma profond gratitude et sympathie à madame **Yamina BOULMOKH** pour les précieux conseils qui a bien voulu, me fournir à fin de réaliser ce travail.

Je n'oublie pas mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers **Dr Lassaàd GHRIEB** qui n'ont cessé de m'encourager et de me soutenir dans les moments les plus difficiles.

En fin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours encouragé au cours de réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

Sommaire

RESUME

LISTE FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE 1

Chpitre I : généralités sur les polymères

| | |
|--|----|
| 1. La « science de polymères » | 3 |
| 2. Qu'est-ce qu'un polymère ? | 3 |
| 3. Classification des différents polymères | 4 |
| 3.1. Classement lié à l'origine | 4 |
| 3.2. Classement lié à la structure | 4 |
| 3.3. Classement lié à certaines propriétés | 6 |
| 3.3.1. Les polymères thermoplastiques (TP) | 6 |
| 3.3.2. Les polymères thermodurcissables | 6 |
| 3.3.3. Les élastomères | 7 |
| 4. Les types d'enchaînement et stéréochimie | 7 |
| 4.1. L'isométrie de position | 7 |
| 4.2. L'isométrie géométrique | 8 |
| 4.3. Tacticité | 8 |
| 5. Masses molaires moyennes et distribution | 10 |
| 5.1. Définition des grandeurs moyennes | 10 |
| 5.1.1. Moyenne en nombre | 10 |
| 5.1.2. Moyenne en poids | 10 |
| 5.1.3. Moyenne viscosimétrique | 11 |
| 5.1.4. Moyenne en $z, z + 1$ | 12 |
| 6. Liaisons et interactions dans les polymères | 12 |
| 6.1. Les interactions ioniques | 12 |

| | | |
|--------|---|----|
| 6.2. | Les interactions secondaires | 13 |
| 6.3. | Energie de cohésion ou énergie cohésive | 15 |
| 7. | L'organisation supramoléculaire | 16 |
| 7.1. | L'état liquide | 16 |
| 7.2. | L'état cristal liquide | 16 |
| 7.3. | L'état solide..... | 17 |
| 7.3.1. | Polymères cristallins et semi-cristallins | 17 |
| 7.3.2. | Polymères amorphes et transition vitreuse..... | 18 |

Chpitre II : Les élastomères

| | | |
|----------|--|----|
| 1. | Généralités sur les élastomères : | 20 |
| 1.1. | Définition d'un élastomère | 20 |
| 1.2. | Physico-chimie des élastomères | 20 |
| 1.2.1. | Température de transition vitreuse Tg..... | 20 |
| 1.2.2. | La vulcanisation | 20 |
| 1.2.3. | Cristallisation | 21 |
| 1.2.3.1. | Aptitude des polymères à cristalliser..... | 21 |
| 1.2.3.2. | Cristallisation des élastomères | 22 |
| 1.2.3.2. | Approche théorique | 22 |
| 2. | Structure des chaines élastomères..... | 23 |
| 2.1. | Le caoutchouc naturel..... | 23 |
| 2.1.1. | Découverte d'une matière mythique | 23 |
| 2.1.2. | De l'arbre à la gomme..... | 24 |
| 2.1.3. | Structure des chaînes..... | 25 |
| 2.1.4. | Un réseau tridimensionnel – Vulcanisation | 26 |
| 2.1.5. | Proprietes spécifiques | 27 |
| 2.2. | Le caoutchouc synthétique (SBR) | 28 |
| 2.2.1. | Matrice | 28 |
| 2.2.2. | Vulcanisation de la matrice SBR..... | 28 |
| 3. | Renforcement des matrices élastomérique-les charges..... | 30 |
| 3.1. | Quelque notion sur les renforcements | 30 |

| | | |
|----------|---|----|
| 3.2. | Nature des charges | 31 |
| 3.2.1. | La silice | 31 |
| 3.2.1.1. | Les différentes formes | 31 |
| 3.2.1.2. | La silice naturelle..... | 31 |
| 3.2.1.3. | Les silices de synthèse et leurs applications | 32 |
| 3.2.1.4. | La silice précipitée dans les pneumatiques | 33 |
| 3.2.1.5. | Principales propriétés de la silice précipitée..... | 34 |
| 3.2.2. | Noir de carbone | 36 |
| 3.2.2.1. | Généralités | 36 |
| 3.2.2.2. | propriétés de noir de carbone :..... | 37 |
| 4. | Microstructure d'un élastomère chargé..... | 37 |
| 4.1. | Les interactions (charge / matrice) | 38 |
| 4.2. | Les réseaux de charge dans la matrice : agglomération et percolation..... | 38 |
| 4.3. | Les interactions charge/matrice/charge | 39 |
| 5. | Traitements de surface | 40 |
| 5.1. | L'agent de couplage..... | 40 |
| 5.2. | Les agents de recouvrements | 41 |
| 5.3. | réaction de greffage | 41 |
| 6. | Comportement mécanique d'un élastomère..... | 41 |
| 6.1. | Le module | 41 |
| 6.2. | L'élasticité caoutchoutique..... | 42 |
| 6.2.1. | Définition | 42 |
| 6.2.2. | Modèle thermodynamique de l'élasticité | 42 |
| 7. | Propriétés mécaniques des élastomères chargés | 43 |
| 7.1. | La viscoélasticité des élastomères | 43 |
| 7.1.1. | Présentation de la viscoélasticité..... | 44 |
| 7.2. | L'amplification de déformation..... | 46 |
| 8. | Propriétés spécifiques des élastomères chargés | 46 |
| 8.1. | Effet Mullins..... | 46 |
| 8.2. | Effet Payne | 47 |

Chpitre III : Matériaux et Techniques expérimentales

| | |
|---|----|
| I. Matériaux de l'étude | 49 |
| II. Techniques expérimentales..... | 51 |
| II.1. Les méthodes d'analyse thermique | 51 |
| II.1.1. Introduction | 51 |
| II.1.2. Analyse thermogravimétriques, ATG :..... | 51 |
| II.1.2.1. Principe | 51 |
| II.1.2.2. Appareillage | 52 |
| II.1.2.3. Les facteurs susceptibles d'influer sur les résultats : | 53 |
| II.1.2.4. Application de la thermogravimétrie | 53 |
| II.1.2.5. Les Avantages : | 54 |
| II.1.2.6. Inconvénients : | 54 |
| II.1.3. Analyse thermique différentielle (ATD): | 54 |
| II.1.3.1. Principe de la méthode : | 51 |
| II.1.3.2. L'appareillage : | 55 |
| II.1.3.3. Allure générale des enregistrements : | 57 |
| II.1.3.4. Les avantages : | 57 |
| II.1.3.5. Les inconvénients : | 58 |
| II.1.4. La calorimétrie (DSC) : | 59 |
| II.1.4.1. Définition de DSC : | 59 |
| II.1.4.2. Principe de la méthode : | 62 |
| II.1.4.3. L'appareillage : | 62 |
| II.1.4.4. Les avantages : | 63 |
| II.1.4.5. Les inconvénients : | 63 |
| II.1.5. Conclusion | 64 |
| II.2. Diffraction des rayons X | 64 |
| II.2.1. Introduction | 64 |
| II.2.2. Intérêt de la diffraction des rayons X | 65 |
| II.2.3. Caractérisation des échantillons par DRX..... | 65 |
| II.2.3.1. Structure de phases cristallins | 65 |
| II.2.3.2. Taux de cristallinité..... | 65 |

| | |
|--|----|
| II.2.3.3. Epaisseur des lamelles | 66 |
| II.2.6. Conclusion | 66 |

Chpitre IV :Résultats et discussions

| | |
|---|----|
| I. Introduction :..... | 67 |
| II. Analyse par diffraction des rayons X..... | 67 |
| III. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) | 75 |
| IV. Analyse thermogravimétrique (ATG)..... | 82 |
| V. Conclusion | 88 |
| CONCLUSIN GENERALE..... | 89 |
| PERSPECTIVES | 90 |

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉSUMÉ

Le renforcement des polymères par des particules minérales a fait l'objet de nombreuses études afin de dégager les rôles respectifs joués par les charges.

Le travail réalisé constitue une contribution à l'étude de l'effet des charges minérales sur les propriétés thermiques du caoutchouc styrène – butadiène (SBR) renforcé par différents types des charges (silice ou noir de carbone).

L'effet de la nature des charges sur ces nanocomposites en caoutchouc a été étudiée par différentes techniques de caractérisation telle que, la diffraction des rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), et la thermogravimétrie (TG).

L'étude de la microstructure par DRX a pu mettre le caractère amorphe dans l'ensemble des échantillons, l'apparition des pics correspond à la phase cristallin sur les diffractogrammes est due grâce à l'ajoute de l'adjuvant ZnO au cour de la opération de vulcanisation.

Un décalage remarquable de la température de transition vitreuse T_g a été observé à partir de l'étude DSC. Cette variation de T_g est due à la mobilité des différentes charges.

A partir de l'étude de dégradation de ces matériaux par la ATG on observe une importante perte de masse varie de 30 à 50% environ.

Mots clés

Elastomères, charge minérale, noir de carbone, silice, synthétique, propriétés.

ABSTRACT

Reinforcing polymers with inorganic particles has been many studies to identify the roles played by the charges.

The work done is a contribution to the study of the effect of mineral fillers on thermal properties of styrene - butadiene rubber (SBR) reinforced with different types loads (silica or carbo black).

The effect of the nature of the charges on these rubber nanocomposites was studied by different characterization techniques such as, the X-ray diffraction (XRD), the Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG).

The study of the microstructure by XRD was able to put the amorphousness in all samples, the appearance of peaks corresponding to crystalline phase in the diffractograms is caused by the addition of the adjuvant in the heart of the ZnO vulcanization operation.

A shift of the glass transition temperature T_g was observed from DSC study. This variation in T_g is due to the mobility of different loads.

From the study of degradation of these materials by ATG there is significant mass loss varied from 30 to 50%.

Key Words

Elastomer, mineral filler, carbon black, silica, synthetic, properties.

ملخص

ان تدعيم المطاط الاصطناعي (SBR) بشحنات معدنية اصبح الهدف للعديد من الدراسات؛ وذلك لتحديد الدور المهم لهذه الشحنات الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الشحنات المعدنية (اسود الكربون و السيليس) على خواص المطاط الاصطناعي .
وقد اجريت هذه الدراسة باستخدام التقنيات التالية (حيود الاشعة X , (ATG), (DSC)).
و قد اعطت الدراسة بحيود الاشعة X فكرة عن البنية الميكرونية لهذه المواد كما اثبتت وجود أكسيد ZnO على شكله البلوري.
التقنية DSC تسمح بدراسة التغير في قيمة درجة حرارة التحول T_g الناتج عن الحركة الداخلية لهذه الشحنات .
اما تقنية ال ATG فقد سمحت لنا بدراسة تدهور و خسارة الكتلة لهذه المواد بتاثير الحرارة و قد قدرت هذه الخسارة بين 30-50 % .

الكلمات المفتاحية:

المطاط,الشحنات المعدنية ,اسود الكربون,السيليس,اصطناعي,خواص

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

| | |
|--|----|
| Figure 1-1: Exemple du polypropylène..... | 4 |
| Figure 1-2 : Enchaînement des molécules dans une seule direction..... | 5 |
| Figure 1-3 : Les ramifications les plus courants | 5 |
| Figure 1-4: les différentes tacticités d'un polymère vinylique..... | 9 |
| Figure 1-5: structure des silicates..... | 12 |
| Figure 1-6: exemples de polyélectrolytes..... | 13 |
| Figure 1-7: structure d'un ionomère Copolymère éthylène/Acide méthacrylique modifié..... | 13 |
| Figure 1-8 : Interaction dipôle-dipôle dans un polyester | 13 |
| Figure 1-9 : Induction d'un dipôle sur une liaison polarisable par un dipôle permanent (CO)..... | 14 |
| Figure 1-10: Résistance à la traction du PE en fonction du degré de polymérisation..... | 14 |
| Figure 1-11 : liaisons hydrogène s'établissant entre des chaînes de polyamide (A) et de polyuréthanes(B) | 15 |
| Figure 1-12 : mésogènes en forme de bâtonnet (A et B) ou en forme de disque (C)..... | 16 |
| Figure 1-13: l'étirage d'un polymère amorphe non orienté peut induire une cristallisation.... | 17 |
| Figure 1-14: détermination de la température de transition vitreuse en fonction des modifications du volume spécifique (ml/g)..... | 18 |
| Figure 1-15: températures de transition vitreuse et de fusion cristalline en fonction du volume spécifique d'un polymère semi-cristallin..... | 19 |

Chapitre II

| | |
|--|----|
| Figure 2-1 : Spectre thermomécanique des polymères : évolution schématique du module d'Young en fonction de la température..... | 20 |
| Figure 2-2 : Le caoutchouc naturel : de l'arbre au produit fini. | 25 |
| Les étapes d'élaboration selon le type de produit fabriqué. | 26 |
| Figure 2-3 : Les conformations cis et trans. | 26 |
| Figure 2-4 : Illustration d'une chaîne macromoléculaire en position de pelote statistique..... | 27 |
| Figure 2-5 : Illustration de la création des nœuds de réticulation entre les chaînes macromoléculaires pelotonnées | 28 |
| Figure 2-6 : structure chimique des unités polystyrène et polybutadiène | 29 |
| Figure 2-7 : Mécanisme de vulcanisation. | 33 |
| Figure 2-8 : Procédé de synthèse de la silice précipitée HDS..... | 34 |

| | |
|---|----|
| Figure 2-9 : Les sous-échelles de la poudre de silice, de la particule élémentaire à l'agglomérat | 35 |
| Figure 2-10 : Les surfaces mesurées par les deux tests BET et CTAB pour deux morphologies | 35 |
| Figure 2-11 : Illustration de l'état superficiel de la silice. | 35 |
| Figure 2-12 : Modèle représentant la structure en coupe d'une particule de noir de carbone composée de microcristallites | 36 |
| Figure 2-13 : Microstructure du noir de carbone. | 37 |
| Figure 2-14 : Représentation de la matrice caoutchoutique avec différents types d'agrégats de noir de carbone (A est plus arborescent que la structure compacte B..... | 37 |
| Figure 2-15 : Schéma illustrant la présence du polymère à mobilité réduite 'polymère lié' responsable de la rigidité du réseau (Si-PI-Si). | 40 |
| Figure 2-16 : Schéma des réactions du TESPT..... | 40 |
| Figure 2-17 : représentation microscopique du caractère d'élasticité d'un réseau de chaînes d'un caoutchouc ainsi que de la réversibilité de la déformation | 42 |
| Figure 2-18 : détermination des deux composantes énergétique et entropique de la force de rétraction à partir de la variation de la force de traction en fonction de la température..... | 43 |
| Figure 2-19 : courbe type contrainte-déformation pour un élastomère..... | 44 |
| Figure 2-20 : composantes de la déformation en régime sinusoïdale (petites déformations) ; b) définition simplifiée, des d , I , E' et E'' | 45 |
| Figure 2-21 : a) évolution du module élastique avec la température | 45 |
| b) évolution des composantes dynamiques avec la température | |
| Figure 2-22 : Phénomène d'amplification de déformation..... | 46 |
| Figure 2-23 : courbe type d'effet Mullins dans les élastomères chargés..... | 47 |
| Figure 2-24 : Effet Payne pour la matrice et la matrice chargée..... | 48 |

Chapitre III

| | |
|---|----|
| Figure 3-1 : Formule chimique du CBS | 50 |
| Figure 3-2 : Courbe TG typique | 52 |
| Figure 3-3 : Exemple de courbe thermogravimétrique dérivée (TGD)..... | 52 |
| Figure 3-4 : Schéma d'un dispositif d'analyse thermique différentielle. | 55 |
| Figure 3-5 : Dispositif d'ATD. | 55 |
| Figure 3-6 : Porte- échantillon. | 56 |
| Figure 3-7 : Les capteurs à base thermocouples. | 56 |
| Figure 3-8 : Allure générale des enregistrements..... | 57 |

| | |
|--|----|
| Figure 3-9 : Influence de vitesse d'échauffement sur une courbe de fusion. | 58 |
| Figure 3-10 : La surfusion en analyse thermique différentielle. | 58 |
| a)-Solidification sans surfusion. | 58 |
| b)-Solidification avec surfusion. | 58 |
| Figure 3-11 : Courbe d'analyse DSC..... | 59 |
| Figure 3-12 : Calorimètre Tian-Calvet..... | 60 |
| Figure 3-13 : DSC à fluxmètre thermique..... | 60 |
| Figure 3-14 : principe d'un appareil DSC à compensation de puissance..... | 61 |
| Figure 3-15 : DSC à compensation de puissance..... | 61 |
| Figure 3-16 : Sous-ensemble de calorimétrie..... | 63 |
| Figure 3-17 : Schéma d'un banc de diffraction des rayons X. | 64 |
| Figure 3-18 : Spectre de diffraction de RX d'un polymère semi-cristallin..... | 65 |

Chapitre IV

| | |
|---|----|
| Figure 4-1 : diffractogramme DRX d'échantillon N°01(MNC19) | 69 |
| Figure 4-2 : diffractogramme DRX d'échantillon N°02 (MNC45) | 70 |
| Figure 4-3 : diffractogramme DRX d'échantillon N°03 (MAC50) | 71 |
| Figure 4-4 : diffractogramme DRX d'échantillon N°04 (MSIHRSAR8)..... | 72 |
| Figure 4-5 : Thermogramme DSC d'échantillon N°01(MNC19)..... | 76 |
| Figure 4-6 : Thermogramme DSC d'échantillon N°02 (MNC45)..... | 77 |
| Figure 4-7 : Thermogramme DSC d'échantillon N°03 (MSIHRSAR8)..... | 78 |
| Figure 4-8 : Thermogramme DSC d'échantillon N°04 (MSHRS)..... | 79 |
| Figure 4-9 : Thermogramme DSC d'échantillon N°05 (MSIHRSAC75)..... | 80 |
| Figure 4-10 : Thermogramme ATG d'échantillon N°01 (MNC19)..... | 83 |
| Figure 4-11 : Thermogramme ATG d'échantillon N°02 (MNC45)..... | 83 |
| Figure 4-12 : Thermogramme ATG d'échantillon N°03 (MSIHRSAR8) | 84 |
| Figure 4-13 : Thermogramme ATG d'échantillon N°04 (MSHRS) | 84 |
| Figure 4-14 : Thermogramme ATG d'échantillon N°05 (MSIHRSAC75) | 85 |
| Figure 4-15 : Les pourcentage des pertes des masses | 87 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau 1-1 : Variation des propriétés du polyundécanamide à divers taux de N-méthylation | 15 |
| Tableau 2-1 : Composition du latex indépendamment du lieu de plantation | 24 |
| Tableau 3-1 : Formulation de mélange SBR chargé..... | 49 |
| Tableau 3-2 : Composition de mélange SBR chargé..... | 49 |
| Tableau 3-3 : Classification des techniques d'analyses thermiques. | 51 |
| Tableau 4-1 : Les caractéristiques des pics d'échantillon N° 01(MNC19)..... | 67 |
| Tableau 4-2 : Les caractéristiques des pics d'échantillon N°02(MNC45)..... | 67 |
| Tableau 4-3 : Les caractéristiques des pics d'échantillon N° 03(MAC50)..... | 68 |
| Tableau 4-4 : Les caractéristiques des pics d'échantillon N°04(MSIHRSAR8)..... | 68 |
| Tableau 4-5 : Les caractéristiques thermiques des échantillons | 75 |
| Tableau 4-6 : Les poids des échantillons utilisés..... | 82 |

LISTE DES ABREVIATIONS

ndc : noir de carbone.

SBR : styrene butadiene rubber.

NR : caoutchouc naturel (natural rubber).

PI : polymère lié.

Phr : pour cent parts de la matrice, utilisé pour indiquer les proportions de charges dans un élastomère chargé.

MNC19 : matrice SBR chargée de 19 phr de noir de carbone.

MNC45 : matrice SBR chargée de 45 phr de noir de carbone.

MAC50 : matrice SBR chargée de 50phr de l'agent de couplage.

MSIHRSAR8 : matrice SBR chargée de 50phr de silice traitée par un agent de recouvrement.

MSHRS : matrice SBR chargée de 50phr de silice non traitée.

MSIHRSAC75 : matrice SBR chargée de 50phr de silice traitée par un agent de couplage.

T_g : température de transition vitreuse

MEB : microscopie électronique à balayage.

DRX : diffraction des rayons X.

DSC : differential scanning calorimetry.

ATG : analyse thermogravimétrique.

ATD : analyse thermique différentielle.

BR : le butadiène – styrène.

CR : le polychloroprène.

PVC : polychlorure de vinyle.

PTFE : polytétrafluoroéthylène.

PCTEF : polychlorotrifluoroéthylène.

PVDF : polyfluorure de vinylidène.

PU : polyuréthane.

CV : les systèmes conventionnels.

Semi-EV : les systèmes semi efficaces.

EV : les systèmes efficaces.

HDS : highly dispersible silica.

BET : Brunauer Emmet Teller.

CTAB : bromure de triméthyl céthyl ammonium.

ASTM : American society for testing materials.

FWHM : Full Width At Half Maximum (largeur totale à mi-maximale).

cts : compact tension shear.

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères constituent une classe de matériaux aux propriétés particulières dues à la présence simultanée de liaisons faibles intermoléculaires et fortes intramoléculaires ; les propriétés mécaniques de ces systèmes sont l'expression macroscopique de mouvement à l'échelle moléculaire.

Les polymères, qu'ils soient totalement amorphe, semi-cristallins, chargés ou non, sont des matériaux à grande portée industrielle dont la description du comportement passe inévitablement par la compréhension des propriétés de leur phase désordonnée ainsi que celle ordonnée.

Les polymères représentent une classe importante des matériaux de la vie moderne parmi ceux-ci les élastomères. L'utilisation des élastomères couvre un large domaine d'application (colle, étanchéité, semelle de chaussures, article sportif, automobile et particulièrement celui pneumatiques). Cela s'explique par les propriétés mécaniques uniques d'élasticité, d'extensibilité et leur capacité à dissiper de l'énergie. Les nombreuses formulations possibles offrent la possibilité de mettre en œuvre des matériaux très spécifiques en fonction de l'application désirée et l'obtention des formes les plus complexes. Dans ces formulations interviennent des charges minérales.

L'incorporation des charges minérales dans les élastomères est une technique couramment employée car elle permet de modifier et d'améliorer les propriétés finales du matériau, mais aussi d'élargir son domaine d'application. De plus, elle est un moyen économique pour développer de nouveaux matériaux répondant à des applications spécifiques. Ces charges peuvent être de différentes natures, les plus courantes étant le noir de carbone et la silice. Leur présence améliore les propriétés mécaniques du matériau, sa teneur température ou encore ses propriétés thermiques.

Le type d'élastomère étudié dans ce travail est le SBR (styrene-butadiene-rubber) renforcé par deux types de charges (noir de carbone ou silice). Le SBR est, de loin, l'élastomère de synthèse dont la production est la plus forte (plus de la moitié de la production totale).

Dans cette étude nous allons étudier l'influence des charges renforçantes sur les propriétés des élastomères synthétique (Le SBR).

Le premier objectif de ce travail est de caractériser les évolutions microstructurales dans le SBR renforcé.

Le deuxième objectif est d'analyser les propriétés thermiques et de ces matériaux, et l'étude de l'effet des charges sur ces propriétés.

Cette présentation est décomposée en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre nous présenterons une étude bibliographique qui se basera en premier lieu à faire quelques rappels sur les polymères.

Le second chapitre portera sur la présentation de quelques notions sur les élastomères synthétique de type SBR et les charges utilisées dans l'étude.

Le chapitre III, constitue un exposé sur les différentes techniques expérimentales utilisées.

Quant au chapitre IV, il est consacré à l'interprétation des résultats obtenus lors de la caractérisation.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale et perspectives.

1. La « science de polymères »

Les polymères forment un groupe de matériaux, constitués de longues molécules appelées macromolécules, dont les noms usuels sont les matières plastiques, les caoutchoucs...

Le concept de macromolécule a été formulé au début du vingtième siècle par le chimiste Pionnier Allemand. Il étudia, dès 1920, la structure et les propriétés de ces molécules géantes et inhabituelles à cette époque. Ces travaux, constituant la base de la science des polymères, lui permirent de recevoir le prix Nobel de chimie beaucoup plus tard, en effet, ceux-ci pensaient que « les polymères étaient formés de petites molécules soudées » entre elles, ou de particules colloïdales.

Cependant, le concept de macromolécule fut vérifié par les études (cristallographie par rayons X) de la structure des polymères naturels de Mark et Meyer, ainsi que par la préparation de polyamides et de polyesters par Carothers, dans les années 1930. La synthèse totale des macromolécules par réaction chimique de polycondensation fut d'une fécondité importante, car elle a ouvert la voie à la synthèse d'autres types de macromolécules.

Par la suite, les principes fondamentaux sur les polymères furent énoncés. Un énorme travail couronné en 1974, par le prix Nobel de chimie attribué à Flory, a permis d'asseoir les connaissances expérimentales et théoriques de la science des polymères qui arrivèrent à maturité, à cette époque (découverte de la morphologie des lamelles cristallines).

Le quart de la fin du dernier siècle a été marqué par l'explosion des connaissances de la science des polymères, grâce à l'apparition de concepts physiques ou mathématiques novateurs, et des nouvelles méthodes de caractérisation (diffusion des neutrons et des rayons X, microscopie électronique, spectroscopie, simulation et modélisation numérique...), ce qui permit d'attribuer à de Gennes un prix Nobel en 1991. [18]

2. Qu'est-ce qu'un polymère ?

Le mot Polymère vient du grec « poly » qui signifie plusieurs et « meros » parties ou unités. Un polymère est une macromolécule constituée de longues chaînes formées par la répétition d'un motif unitaire « le monomère », qui peut être toujours le même (homopolymère) ou de nature variable (copolymère). [1] La cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par des liaisons chimiques fortes, tandis que les liaisons interchaînes sont plus faibles. La présence de liaisons faibles et fortes confèrent aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières. [2]

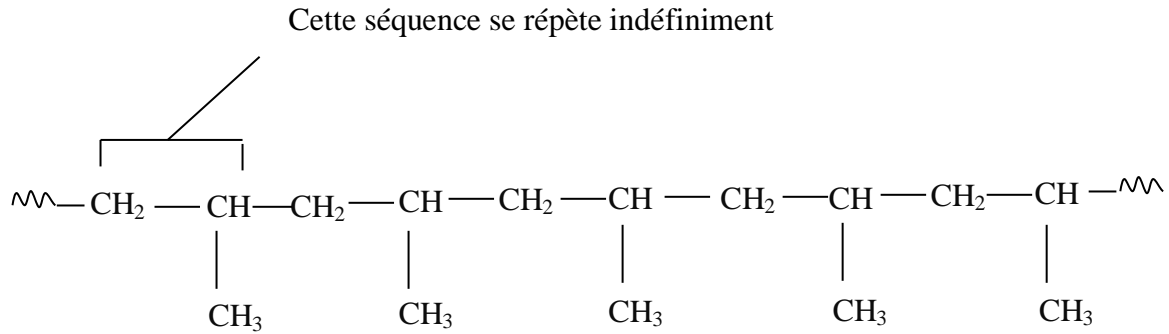
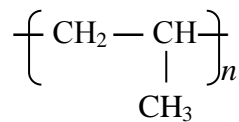


Figure 1-1: Exemple du polypropylène

Pour simplifier l'écriture, on représente généralement juste un motif constitutif, comme ceci :



L'indice n représente le nombre de motifs de la chaîne de polymères (il peut y en avoir de 500 à 200000 selon les composés).

3. Classification des différents polymères

Il existe plusieurs manières de classer les polymères, selon que l'on adopte un point de vue chimique ou physique.

3.1. Classement lié à l'origine

- *Polymères naturels* : protéines fibreuses, cheveux, laine, soie, coton, cellulose...
- *Polymères artificiels* : polymères naturels ayant subi des modifications chimiques, exemple : la cellulose sur laquelle les fonctions OH sont remplacées par des fonctions éther ou ester.
- *Polymères synthétiques* : obtenus par des réactions de polymérisation.

3.2. Classement lié à la structure

3.2.1. Polymères linéaires

Les molécules sont enchaînées dans une seule direction de l'espace (monodimensionnel). Les molécules des polymères linéaires sont formées de longues chaînes de monomères reliés les uns des autres par des liaisons chimiques. Dans certains cas, les monomères sont outre organisés régulièrement dans l'espace, et le composé obtenu est partiellement cristallisé. [3]

Au niveau de la solubilité, il y a d'abord gonflement puis solubilité à une certaine température pour les polymères linéaires. [4]

3.2.1.1. Homopolymères

Enchaînement linéaire du même monomère: -A-A-A-A-A-A-A

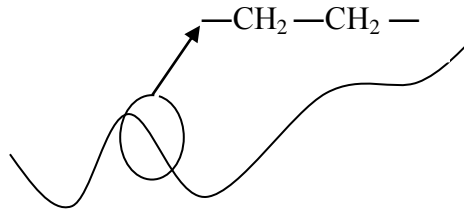


Figure 1-2 : Enchaînement des molécules dans une seule direction

3.2.1.2. Copolymères

Réaction de polymérisation avec des monomères différents:

1. copolymères alternés: -A-B-A-B-A-B-A-B-
2. copolymères séquencés: -A-A-A-A-B-B-B-B-
3. copolymères statistiques: aléatoire (-A-B-B-B-A-A-)

3.2.2. Polymères ramifiés

Au sein d'un polymère, il y a quelques grandes chaînes et plein de petites chaînes latérales.

Voici les ramifications les plus courantes:

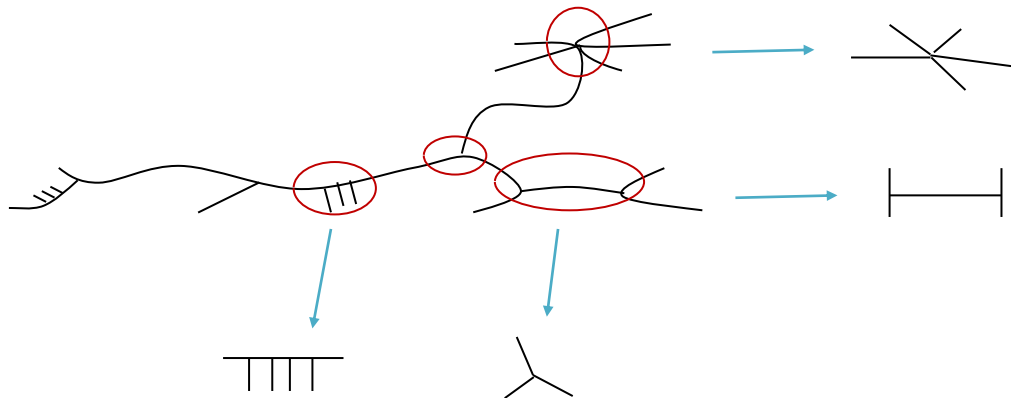


Figure 1-3 Les ramifications les plus courantes [4]

Ces polymères ont d'autres propriétés physiques et chimiques que les linéaires. Notamment, ils ont des propriétés **rhéologiques** intéressantes au niveau de l'écoulement. [4]

3.2.3. Polymères à cycles dans la chaîne

- Ils sont très très rigides et résistent très bien à très haute température.
- Dans certains cas, ils sont trop rigides ; on sépare alors les cycles par des chaînes que l'on nomme des chaînes charnières. [4]

3.2.4. Polymères tridimensionnels

Au niveau de la solubilité, il y a d'abord gonflement puis solubilité partielle ; il y a donc gélification (insoluble et infusible). [4]

3.3. Classement lié à certaines propriétés

Cette classification est la plus utilisée car les propriétés physico-chimiques d'un matériau sont relation directe avec sa structure, et elles sont aussi déterminantes pour le choix d'une application industrielle. Les trois grandes familles de polymères sont :

- Les polymères thermoplastiques ;
- Les polymères thermodurcissables ;
- Les élastomères. [3]

3.3.1. Les polymères thermoplastiques (TP)

Les polymères composés de chaînes macromoléculaires linéaires ou avec ramifications sont désignées sous le terme thermoplastique. Sous l'effet de la chaleur les chaînes de ces composés glissent les unes par rapportes aux autres, le polymère se ramollit, puis se déformer et être mis en forme ; après refroidissement la forme donnée est figée.

Cette opération peut être répétée ; exclusivement possédée par les polymères thermoplastiques cette caractéristique permet la recyclabilité de ces matières ; parmi ces polymères on trouve :

- **Les thermoplastiques de grande diffusion** : ils représentent de 70 à 80% du total des plastiques mis en œuvre. On y trouve les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène), le polystyrène et les PVC.
- **Thermoplastiques techniques** : les polyamides, proches du nylon textile, sont les plus utilisés du groupe ; ils comportent de nombreuses variantes, de bonnes caractéristiques mécaniques, et une bonne tenue aux températures.
- **Thermoplastique haute performances** : plus coûteux, ils sont caractérisés par leur résistance à la chaleur et par des propriétés électriques élevées. Les résines fluorées (PTFE, PCTFE, PVDF) sont les plus classiques ; elles ont presque tous les agents chimiques, ne vieillissent pas, ne brûlent pas, ont de bonnes qualités frottantes. [3]

3.3.2. Les polymères thermodurcissables

Les polymères réticulés ou en réseau constituent les thermodurcissables. A l'inverse des thermoplastiques la mobilité thermique est réduite. Plus la température est élevée, plus les chaînes tridimensionnelles se figurent, les liaisons ou nœuds se renforcent, l'opération est irréversible, le polymère se rigidifie dès la première transformation jusqu'à se dégrader si la température continue d'augmenter.

Parmi ces polymères :

- Les phénoplastes.
- Les polyépoxydes.
- Les polyuréthanes. [3]

3.3.3. Les élastomères

Les élastomères sont caractérisés par leur grande déformabilité (6 à 8 fois leur longueur initiale). Ils sont obtenus à partir de polymères linéaires caractérisés par des liaisons extrêmement faibles.

Ces polymères sont donc des liquides très visqueux pour être utilisés comme caoutchouc, des liaisons pontales doivent être introduites entre les chaînes confinant ainsi au polymère une structure tridimensionnelle qui assure la réversibilité de la déformation mécanique.

Dans cette catégorie on trouve :

- Le caoutchouc naturel à l'état cru ou vulcanisé.
- Caoutchouc synthétique : parmi lesquels on peut citer :
 - Les caoutchoucs à usage généraux (les polyisoprènes de synthèse, les copolymères styrène butadiène, les polybutadiènes,...)
 - Les caoutchoucs à usage spéciaux (copolymères de butadiène acrylonitrile, les caoutchoucs butyles, les copolymères d'éthylène et de propylène, les polychloprènes,...)
 - Les élastomères à usage très spéciaux (les polyuréthanes (PU), les élastomères silicones, les polyacrylates,...) [3]

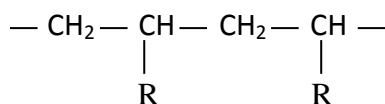
4. Les types d'enchaînement et stéréochimie

4.1. L'isomérisie de position

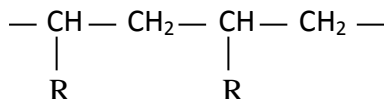
On trouve cette isomérisie dans les molécules qui ont la même formule globale, mais dont l'agencement des atomes est différent, ce qui donne à ces molécules des propriétés différentes. [3]

Pour les monomères vinyliques de formule générale $\text{CH}_2=\text{CH-R}$, on définira les enchaînements [4] :

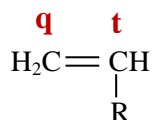
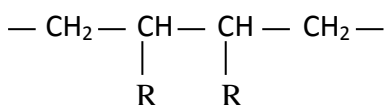
- tête à queue



- tête à tête



- queue à queue



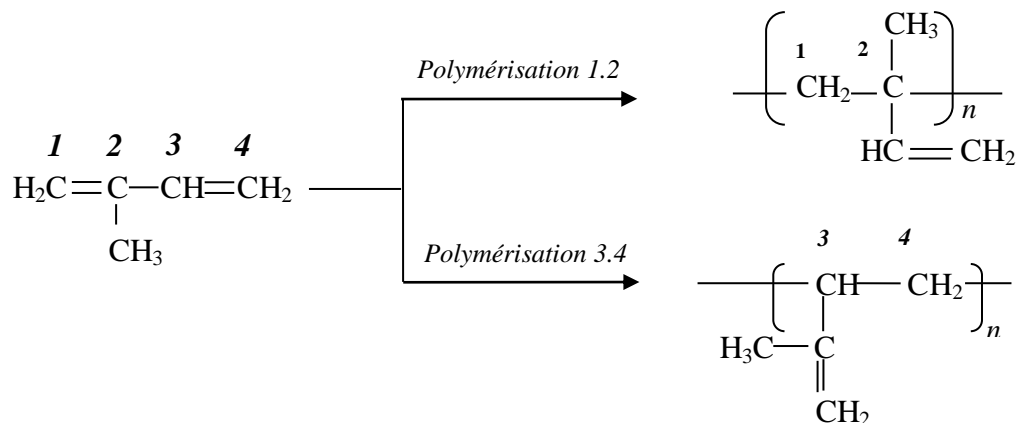
\mathbf{t} : tête ; \mathbf{q} : queue

4.2. L'isométrie géométrique

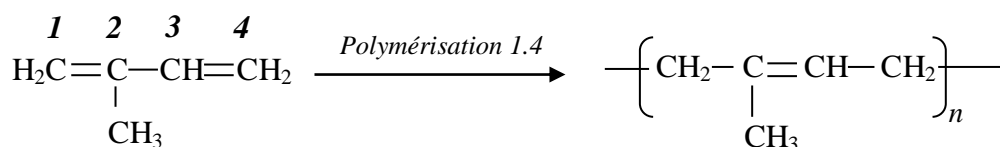
L'*isométrie géométrique* intéresse les différentes structures possibles résultant de la polymérisation des 1,3-diènes.

Exemple : le 2-méthylbuta-1,3-diène appelé couramment le 1,3-isoprène ou isoprène. Il polymérise de différentes manières donnant lieu au polyisoprène.

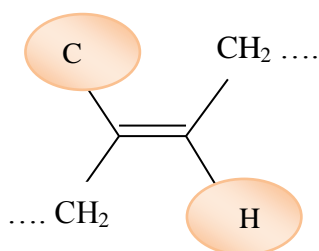
- l'isoprène peut donner lieu à une polymérisation 1,2 ou 3,4:



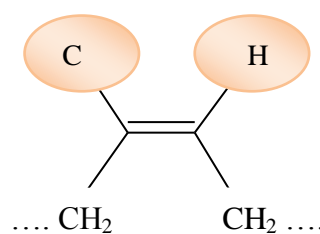
- il peut également donner lieu à une polymérisation 1,4:



- ce dernier peut alors avoir les structures cis ou trans (Z ou E) :



Cis-polyisoprene



Trans-polyisoprene

4.3. Tacticité

La tacticité ne concerne que les molécules asymétriques ; il s'agit de molécules de mêmes formules chimiques dont l'arrangement des radicaux monovalents R le long du squelette de la molécule est différent d'une chaîne à une autre. [4]

Les isomères peuvent être :

- **isotactiques** : si la configuration relative des centres chiraux est la même le long de la chaîne. Tous les substituants A seront alors du même côté du plan défini par les atomes de la chaîne principale.

- **syndiotactiques** : si la configuration relative alterne le long de la chaîne. Les substituants A seront alternativement d'un côté et de l'autre de ce même plan.

- **atactiques** : s'il s'agit d'enchaînement aléatoire sans aucun ordre. [4]

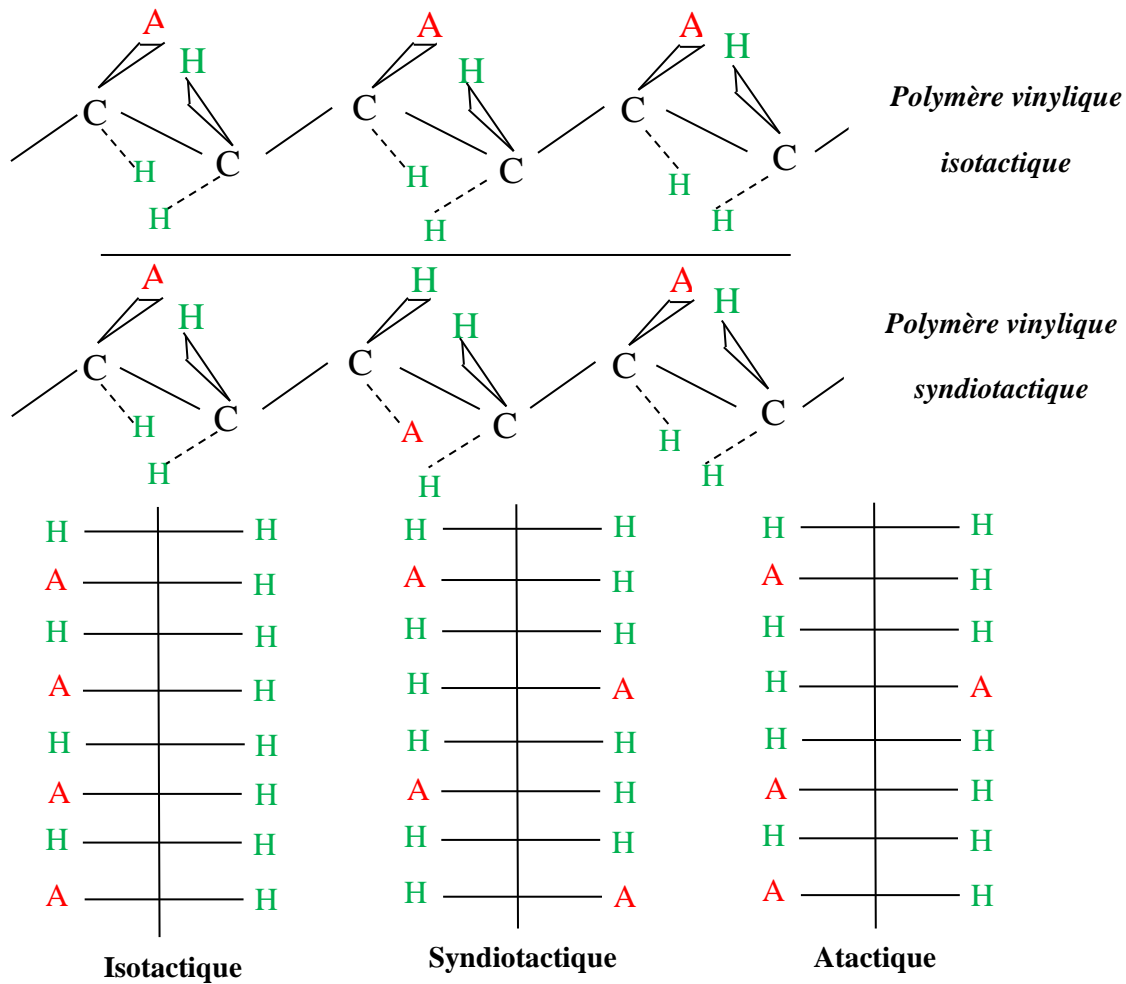


Figure 1-4: les différentes tacticités d'un polymère vinylique

Ce qui est intéressant de noter c'est que tous ces stéréoisomères diffèrent par leur configuration. Rappelons qu'on ne peut passer d'une configuration à une autre sans briser des liaisons covalentes de la chaîne principale.

La stéréorégularité joue un rôle important dans la formation de polymères dits cristallins. Un polymère isotactique présente un taux de cristallinité plus important qu'un syndiotactique. [4]

5. Masses molaires moyennes et distribution

5.1. Définition des grandeurs moyennes

5.1.1. Moyenne en nombre

La **masse molaire M d'une macromolécule** est égale au produit de la masse M_0 du motif élémentaire par le degré de polymérisation DP :

$$M = M_0 DP$$

Lorsque l'échantillon polymère est polymoléculaire, on le caractérise par son **degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DP}_n** , égal au rapport du nombre de motifs élémentaires au nombre total de macromolécules de toutes tailles, contenues dans cet échantillon. S'il existe i espèces de macromolécules, chacune est caractérisée par :

- son degré de polymérisation DP_i ;
- sa masse molaire $M_0 DP_i$;
- le nombre N_i de macromolécules qui le constituent.

Le **degré de polymérisation moyen en nombre** est défini comme la moyenne en nombre des degrés de polymérisation de chaque espèce i :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{nombre de motifs}}{\text{nombre de macromolécules}} = \frac{\sum_i N_i DP_i}{\sum_i N_i}$$

La **masse molaire moyenne en nombre** est également la moyenne en nombre des masses M_i de chaque espèce i et se déduit du \overline{DP}_n par :

$$\overline{M}_n = M_0 \overline{DP}_n = \frac{\sum_i N_i DP_i M_0}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

On peut également définir la **masse molaire moyenne en nombre à partir des fractions massiques w_i** de chaque espèce i présente dans le polymère :

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i w_i / N_i}$$

Dans le cas des copolymères, le degré de polymérisation reste défini, mais la différence de masse des motifs structuraux ne permet pas de relier de façon simple le degré de polymérisation et la masse moyenne du polymère. Dans ce cas, seule la masse demeure accessible à l'expérience.

5.1.2. Moyenne en poids

Un raisonnement analogue peut s'appliquer non plus au nombre N_i , mais au poids P_i de l'espèce i . Le degré de polymérisation moyen en poids \overline{DP}_w se définit alors comme la somme des degrés de polymérisation de chaque espèce i , affectés d'un coefficient égal au rapport du poids de l'espèce i au poids total du polymère :

$$\overline{DP}_w = \frac{\text{poids de motifs } i}{\text{poids de macromolécules}} = \frac{\sum_i P_i DP_i}{\sum_i P_i}$$

La masse molaire moyenne en poids est également la moyenne en poids des masses M_i de chaque espèce i et se déduit du \overline{DP}_w par :

$$\overline{M}_w = M_0 \overline{DP}_w = \sum_i M_i \left(\frac{P_i}{\sum_i P_i} \right) = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

On peut également définir la masse molaire moyenne en poids à partir des fractions massiques w_i de chaque espèce i présente dans le polymère :

$$M_w = \sum_i w_i M_i$$

5.1.3. Moyenne viscosimétrique

La **viscosité intrinsèque** d'un polymère isomoléculaire peut être reliée à la masse molaire par une relation du type Mark-Houwink :

$$[\eta] = K M^a$$

avec K et a constantes caractéristiques du couple polymère-solvant. Dans le cas d'un échantillon polymoléculaire, cette relation s'applique à chaque espèce i de macromolécules :

$$[\eta]_i = K M_i^a$$

et la valeur globale est la sommation, affectée des poids statistiques :

$$[\eta] = \sum_i [\eta]_i \left(\frac{P_i}{\sum_i P_i} \right) = K \frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i}$$

Si l'on assimile l'échantillon polymoléculaire à une substance isomoléculaire de masse M_v , on peut écrire :

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a = K \frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i}$$

et

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a}$$

où \overline{M}_v est la masse molaire moyenne viscosimétrique qui peut aussi s'exprimer avec les fractions massiques w_i :

$$\overline{M}_v = \left[\sum_i w_i M_i^a \right]^{1/a}$$

5.1.4. Moyenne en $z, z + 1...$

On peut également définir des moyennes d'ordre supérieur appelées masse molaire moyenne en $z, z + 1 \dots$:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad \text{ou} \quad \bar{M}_z = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i}$$

et

$$\bar{M}_{z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3} \quad \text{ou} \quad \bar{M}_{z+1} = \frac{\sum_i w_i M_i^3}{\sum_i w_i M_i^2}$$

6. Liaisons et interactions dans les polymères

A quelques exceptions près (liaisons semi-polaires ou de coordinance), la liaison pratiquement rencontrée est la liaison covalente.

Cependant les interactions sont particulièrement importantes, car elles vont déterminer la cohésion des polymères, qui les rend utilisables en tant que matériaux.

Ces interactions s'établissent entre motifs ou groupements d'une même chaîne et surtout de chaînes voisines. [4]

6.1. Les interactions ioniques

Ce sont celles dont l'énergie de liaison est la plus élevée (580 - 1050 KJ/mol).

Elles sont dues à l'attraction électrostatique s'exerçant entre des ions ou des groupements ionisés de signes opposés et aux répulsions électrostatiques entre des ions ou des groupements ionisés de même signe.

Elles sont très importantes dans les réseaux de "polymères minéraux" tels que les silicates (figure 1-5), mais aussi dans les polymères organiques du type polyélectrolytes (figure 1-6) tels que les résines synthétiques échangeuses d'ions. [4]

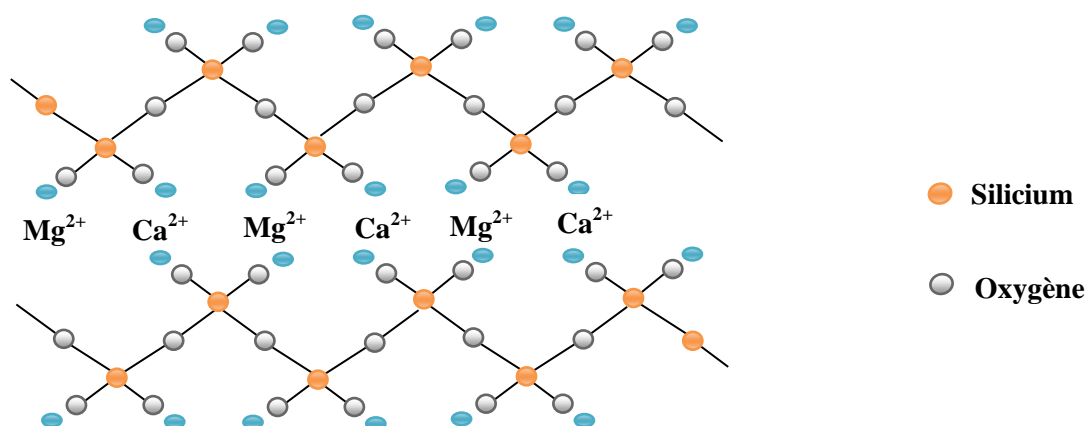
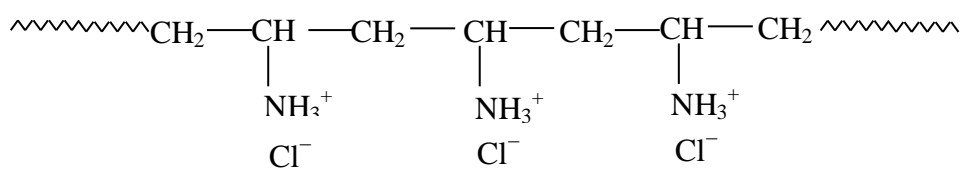
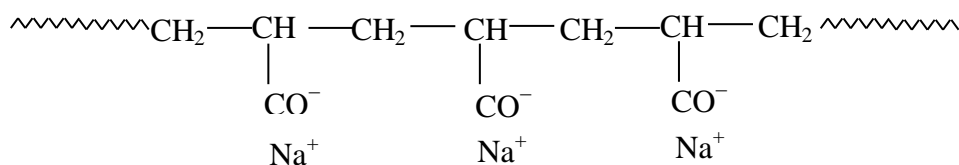


Figure 1-5: structure des silicates [4]



Polyvinylamine acidifié



L'acide polyacrylique peut donner des sels avec des métaux

Figure 1-6: exemples de polyélectrolytes [4]

Un autre cas intéressant est celui des ionomères. Les ionomères sont des sels entre un cation divalent et des fonctions acides appartenant à des chaînes différentes (Figure 1-7)

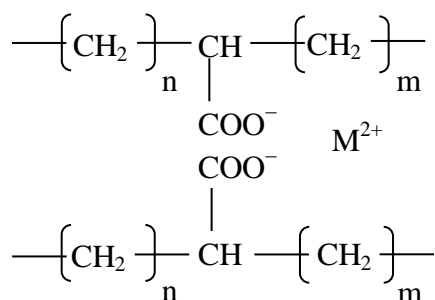


Figure 1-7: structure d'un ionomère Copolymère éthylène/Acide méthacrylique modifié [4]

6.2. Les interactions secondaires

On les regroupe sous le nom générique de forces de **Van der Waals**. Ce sont des interactions de type électrostatique dont on distingue;

- Forces de Keeson

Ce sont des interactions entre groupements possédant un moment dipolaire permanent (8 à 16kJ/mole) (figure 1-8).

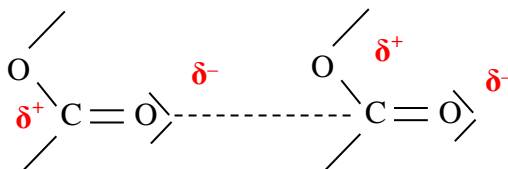


Figure 1-8 : Interaction dipôle-dipôle dans un polyester

- Forces de Debye (ou d'induction)

Il y a création d'un dipôle induit par un dipôle permanent. Ces interactions de Debye sont 5 à 10 fois plus faibles que celles de Keeson. (4 à 8 kJ/mole).

Les molécules possédant des doubles liaisons éthyléniques et surtout des cycles aromatiques sont fortement polarisables (figure 1-9).

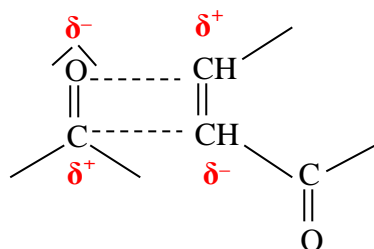


Figure 1-9 : Induction d'un dipôle sur une liaison polarisable par un dipôle permanent (CO)

○ Forces de London (ou de dispersion)

Elles mettent en jeu des interactions entre des dipôles induits, résultant d'une dissymétrie instantanée de la densité électronique autour des atomes (2 à 4 kJ/mole). Ces interactions intéressent l'ensemble de la matière. Ces forces sont relativement importantes pour les polymères hydrocarbonés tels que le PE ou le PP surtout lorsque la masse molaire augmente; elles deviennent alors un facteur important de cohésion. (figure 1-10)

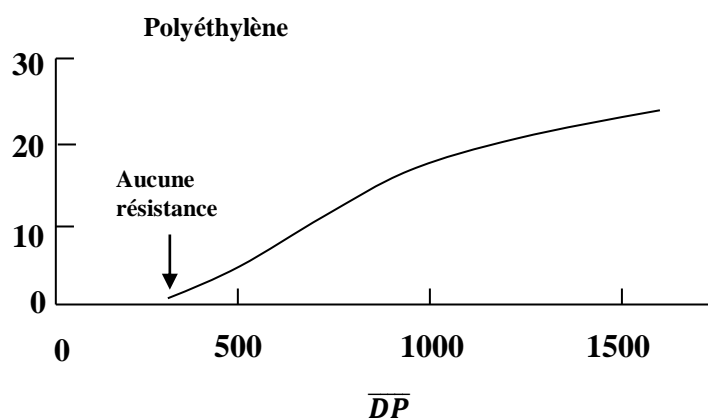


Figure 1-10: Résistance à la traction du PE en fonction du degré de polymérisation

Toutes ces énergies d'interaction varient avec $1/r^6$, r étant la distance entre les sites en interaction.

○ Les liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène ont lieu entre un atome d'hydrogène lié à un atome fortement électronégatif (l'atome d'hydrogène aura de ce fait une forte polarisation positive) et un autre atome, fortement électronégatif, lié à un carbone.

Elles sont plus fortes que les précédentes. L'énergie mise en jeu est de l'ordre de 40kJ/mole.

Elles sont présentes dans de nombreux polymères : les polyamides, les polyuréthanes, la cellulose... (Figure 1-11)

Ces liaisons hydrogène ont une grande influence sur les propriétés du matériau obtenu, ainsi que sur ces propriétés physiques. La forte résistance des polyamides est un exemple bien

connu de l'influence que peuvent avoir les liaisons hydrogène sur le comportement mécanique d'un matériau.

A titre d'exemple on présente dans le tableau I l'influence du taux de N-méthylation du polyundécanamide (remplacement de l'hydrogène fixé sur l'azote, responsable des liaisons hydrogène par un groupement méthyle) sur la température de fusion du polymère. [4]

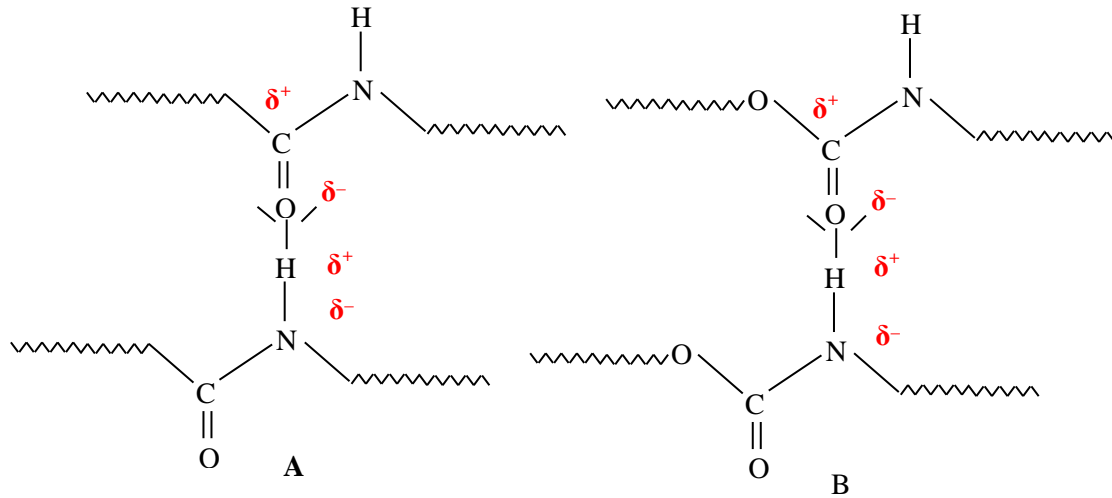


Figure 1-11 : liaisons hydrogène s'établissant entre des chaînes de polyamide (A) et de polyuréthanes (B)

Tableau 1-1 : Variation des propriétés du polyundécanamide à divers taux de N-méthylation (D'après G. CHAMPETIER & R. AELION)

| Taux de N-méthylation | Indice de liaison hydrogène | T _f en °C |
|---|-----------------------------|----------------------|
| 0 $\left[\text{NH} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{NH} \right]_n$ | 16 | 186 |
| 25 — — — | 12 | 160 |
| 50 — — — | 8 | 104 |
| 75 — — — | 4 | 66 |
| 100 $\left[\begin{array}{c} \text{N} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{NH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | 0 | 60 |

6.3. Energie de cohésion ou énergie cohésive

Elle correspond à la somme des forces intermoléculaires.

- Pour un liquide, il est possible de relier l'énergie cohésive à la chaleur de vaporisation molaire :

$$E_{\text{co}} = \Delta H_{\text{vap}} - RT$$

RT étant le travail des forces de pression pour 1 mole

- Pour un solide organique, la cohésion spécifique ou densité d'énergie cohésive e_{coh} par unité de volume:

$$e_{coh} = E_{cot} / N_{mol}$$

e_{coh} peut être reliée au paramètre de solubilité δ dont la détermination fait appel aux méthodes thermodynamiques (dissolution dans un liquide de e_{coh} connue...). E_{co} est supposée une somme de contributions des groupements qui forment la molécule. [4]

Le paramètre de solubilité δ :

$$\delta = \sqrt{e_{coh}} = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} = f(\delta_d, \delta_p, \delta_h)$$

avec :

δ_d = lié à la dispersion (London)

δ_p = lié à la polarité (dipôles permanents de Keeson et Debye)

δ_h = lié aux liaisons hydrogène

e_{coh} est en Kcal/cm³.mol, en Pa ou en KJ/cm³.mol

δ est en Pa^{1/2}.

7. L'organisation supramoléculaire

7.1. L'état liquide

Le liquide est *isotrope*, c'est-à-dire que les molécules qui le constituent ne suivent aucun ordre. A l'état liquide, fondu ou solvaté, les polymères se présentent sous la forme de pelotes statistiques plus ou moins enchevêtrées. [4]

7.2. L'état cristal liquide

Le cristal liquide présente toujours la propriété d'écoulement, mais les molécules qui le constituent sont assemblées suivant un certain ordre de type cristallin. Il présente un comportement *anisotrope*.

Les régions ordonnées du liquide sont appelées des *mésophases*. Ce sont des groupes rigides (*mésogènes*) en forme de bâtonnet ou ayant la forme de disques (figure 1-12).

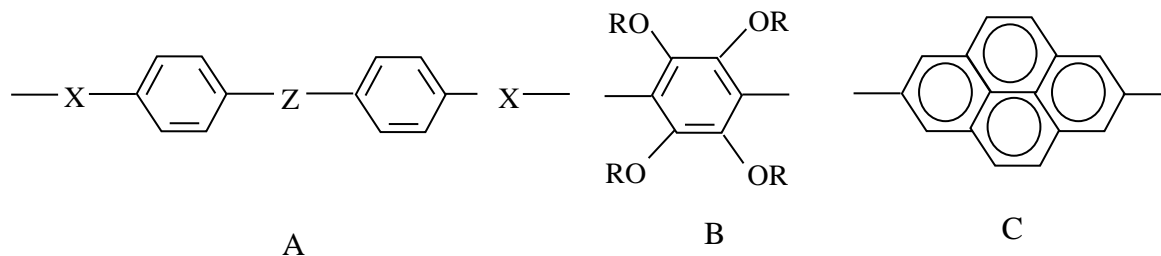


Figure 1-12 : mésogènes en forme de bâtonnet (A et B) ou en forme de disque (C)

7.3. L'état solide

7.3.1. Polymères cristallins et semi-cristallins

Lorsqu'un polymère a une structure hautement stéréorégulière avec très peu ou pas de ramifications, ou quand il contient des groupes polaires pouvant donner des interactions dipôle-dipôle, il peut se présenter sous forme cristalline.

Outre les facteurs structuraux, la cinétique de refroidissement d'un polymère fondu ou de sa cristallisation à partir d'une solution détermine le degré de cristallinité ainsi que la morphologie de la zone cristalline.

Si le refroidissement est rapide, le caractère amorphe sera largement favorisé.

La température de cristallisation a également une influence sur la morphologie cristalline. Si cette température est basse, la germination est favorisée mais la vitesse de croissance sera faible et on obtient plusieurs zones cristallines de petite taille. Si la température est élevée, peu de germes naissent et l'agitation thermique favorise la croissance ce qui donne alors un petit nombre de zones cristallines de grande taille.

Enfin, la cristallisation peut être induite et favorisée mécaniquement, soit à l'état solide soit à partir d'un état fondu, par étirage uniaxial. C'est une orientation préférentielle des chaînes selon l'axe d'étirage. Simultanément, une cristallisation est très souvent observée. L'étirage est particulièrement utilisé pour traiter les fibres et obtenir ainsi une résistance mécanique élevée dans la direction de l'étirage (filage de la laine...) (figure 1-13). [4]

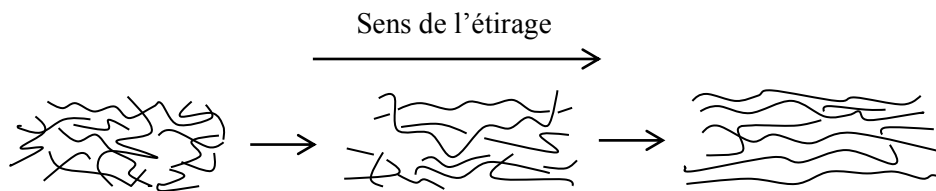


Figure 1-13: l'étirage d'un polymère amorphe non orienté peut induire une cristallisation

- Taux de cristallinité

La présence simultanée des zones cristallines et des zones amorphes dans un polymère a une influence importante sur ses propriétés, notamment ses propriétés thermomécaniques. Afin de les évaluer on définit un taux de cristallinité qui peut être en volume ou en masse. [4]

- taux de cristallinité en volume:

$$X_v = \frac{\text{volumes des zones cristallines}}{\text{volume total}} = \frac{V_c}{V}$$

- un taux de cristallinité en masse :

$$X_m = \frac{\text{masses des zones cristallines}}{\text{masse total}} = \frac{M_c}{M}$$

La masse totale : $M = M_c + M_a$

Le volume total : $V = V_c + V_a$

En considérant que la masse volumique de la zone amorphe est ρ_a et celle de la zone cristalline est ρ_c , l'expression de la masse totale peut s'exprimer par

$$M = \rho V = \rho_c V_c = \rho_a V_a$$

et

$$X_v = \frac{V_c}{V} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \qquad X_m = \frac{M_c}{M} = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

7.3.2. Polymères amorphes et transition vitreuse.

A l'exception des cristaux liquides, généralement, les polymères à l'état fondu sont amorphes (absence de zones cristallines).

Si on le refroidissant, le polymère conserve sa nature amorphe, on parle de vitrification. Le polymère ressemble alors à un verre. C'est ce qu'on observe également lors de la trempe d'un polymère fondu.

Habituellement, les seuls changements d'état qui nous intéressent sont les passages solide-liquide et l'inverse. Le polymère se dégrade thermiquement avant d'arriver à l'état gazeux.

Du point de vue températures caractéristiques, les zones où la régularité et l'ordre existent (cristallites) sont caractérisées par une température de fusion (T_f ou T_m : solide→liquide) ou de cristallisation (T_c : liquide→solide) qui sont nettes. Il s'agit de transitions du premier ordre au cours desquelles la température du polymère reste constante jusqu'à la fin de la fusion ou de la formation de tous les cristaux.

Alors que pour la zone amorphe, une plage plus ou moins étroite de température correspond à la transition vitreuse T_v ou T_g (transition de second ordre), où la **mobilité des chaînes devient importante**. Ceci se traduit par une variation importante des propriétés mécaniques, diélectrique, thermique... du polymère.

A titre d'exemple, nous présentons dans la (figure 1-14) la variation du volume spécifique d'un polymère amorphe en fonction de la température. [4]

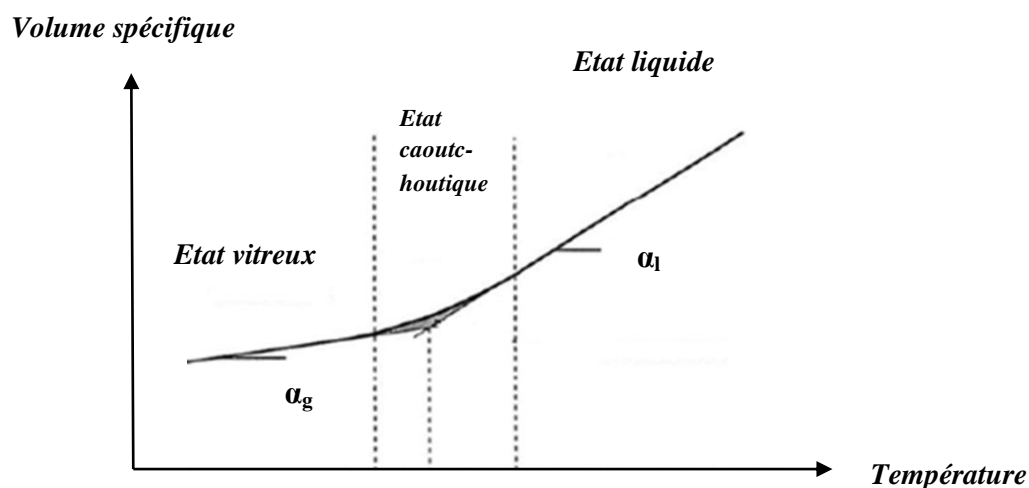


Figure 1-14: détermination de la température de transition vitreuse en fonction des modifications du volume spécifique (ml/g) [4]

Suivant sa morphologie, un échantillon de polymère peut présenter l'une ou l'autre ou les deux transitions thermiques:

- les polymères complètement vitreux n'ont qu'une T_g (T_v)
- les polymères complètement cristallins n'ont qu'une T_m (T_f)
- les polymères semi-cristallins présentent les 2 transitions (figure 1-15).

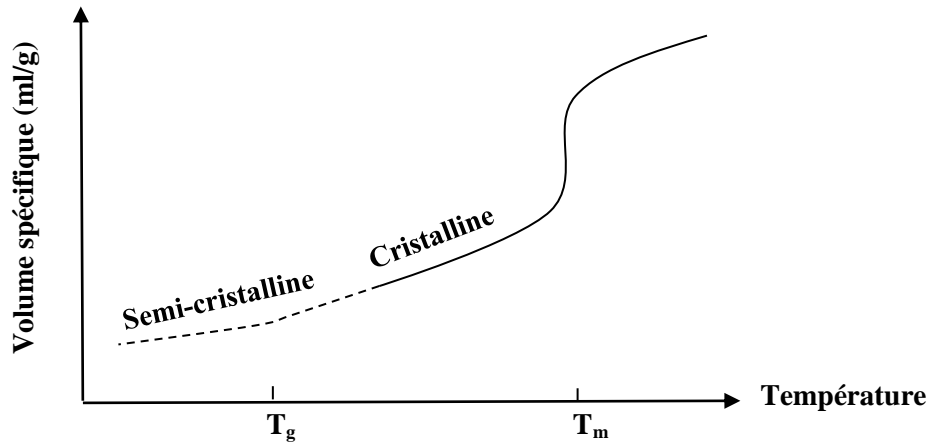


Figure 1-15: températures de transition vitreuse et de fusion cristalline en fonction du volume spécifique d'un polymère semi-cristallin.

1. Généralités sur les élastomères :

1.1. Définition d'un élastomère

Un élastomère est un polymère constitué d'un ensemble de chaînes macromoléculaires de différentes longueurs, chacune étant au repos repliée sur elle-même. A l'état cru, c'est-à-dire sans vulcanisation, les chaînes constituant l'élastomère sont indépendantes. Sous l'application d'une contrainte extérieure, elles glissent irréversiblement les unes sur les autres et se relâchent, créant ainsi du fluage et une déformation permanente. Cette plasticité exclut toute stabilité dimensionnelle et, par la suite, toute possibilité d'utilisation mécanique normale du matériau d'où le besoin de vulcaniser celui-ci afin de créer des liaisons par pontages chimiques entre les chaînes élastomériques et ainsi les lier les unes aux autres. La structure est alors celle d'un réseau tridimensionnel unique, toujours extrêmement déformable sous une sollicitation extérieure, mais stable.

Les élastomères les plus connus sont, entre autres : le caoutchouc naturel (NR), le polyisoprène de synthèse (IR), le butadiène-styrène (SBR), le nitrile (NBR), le polybutadiène (BR), le polychloroprène (CR), le latex et le silicone. [17]

1.2. Physico-chimie des élastomères

1.2.1. Température de transition vitreuse T_g

La température de transition vitreuse T_g est une donnée très importante pour les polymères. En dessous de T_g , les liaisons secondaires relient les molécules pour former un solide amorphe alors qu'au-dessus de T_g , ces liaisons commencent à fondre, ce qui permet aux molécules de se déplacer. A partir de T_g un polymère devient d'abord viscoélastique puis caoutchoutique, capable de subir de grandes déformations élastiques sans rompre. Les élastomères sont des polymères avec une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante. (figure 2-1). [17]

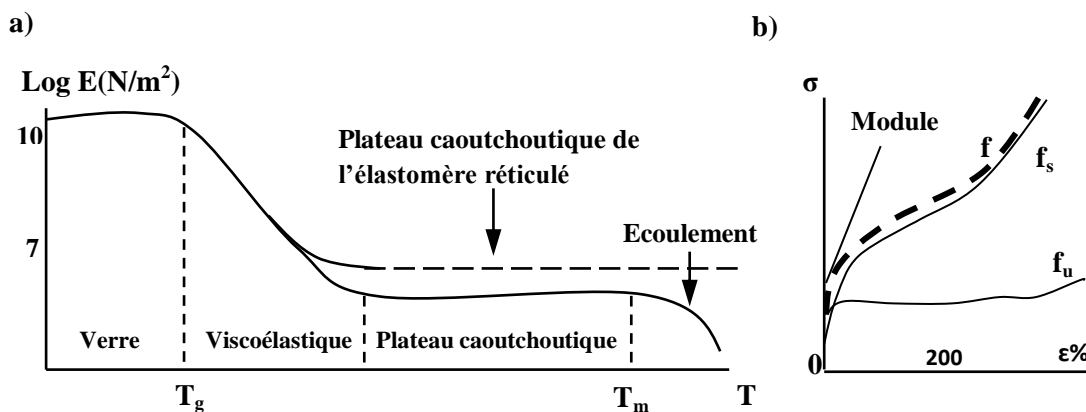


Figure 2-1 : Spectre thermomécanique des polymères : évolution schématique du module d'Young en fonction de la température. [1]

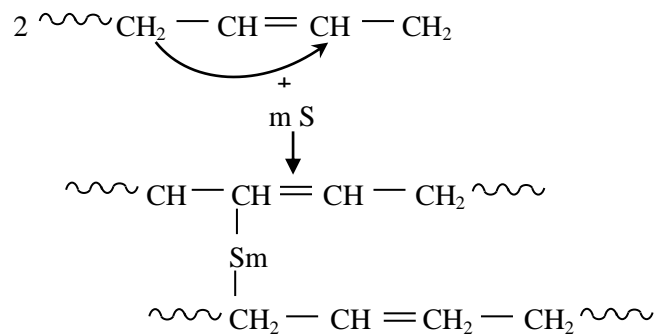
1.2.2. La vulcanisation

C'est le processus permettant de lier entre elles deux chaînes à l'aide de liaisons chimiques covalentes ; ce qui crée les nœuds de réticulation entre les chaînes et par suite

augmente la rigidité des caoutchoucs. La vulcanisation crée environ un pont entre chaînes, toutes les 60 unités monomères. [18]

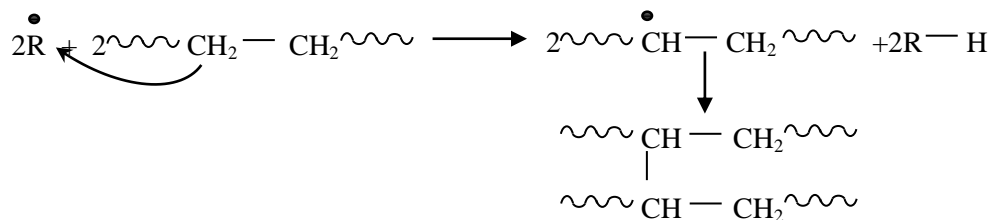
1.2.2.1. Vulcanisation des élastomères non saturés

La vulcanisation par le soufre à des températures 120 à 180°C pendant la mise en forme d'un élastomère, permet de ponter les chaînes de presque tous les caoutchoucs contenant une double liaison : C=C. La réaction chimique suivante, entre un polymère dérivé du butadiène et du soufre, forme un pont contenant un ou plusieurs atomes de soufre. L'adjonction de catalyseurs permet d'accroître la vitesse de réaction et diminue le nombre m d'atomes de soufre formant le pontage. [18]



1.2.2.2. Vulcanisation des élastomères saturés

La vulcanisation en vue d'obtenir un élastomère saturé ne contenant pas de double liaison C=C est possible avec des initiateurs à radicaux libres (peroxydes). La réaction a lieu sans présence de soufre ; le radical libre **R** fourni par l'initiateur, consomme un atome d'hydrogène d'une liaison CH du caoutchouc permettant un pontage entre 2 chaînes suivant le schéma :



1.2.3. Cristallisation

1.2.3.1. Aptitude des polymères à cristalliser

L'aptitude des polymères à cristalliser est favorisée par :

- La simplicité structurale de l'unité de répétition (exemple : polyéthylène). La symétrie associée à des interactions intermoléculaires fortes. Mais ce n'est pas une condition suffisante (exemple : polyisobutylène) [19]

- L'étirage peut aider la cristallisation

- Le taux élevé de réticulation peut aussi limiter la cristallisation.

- Une flexibilité importante des chaînes abaisse la température de cristallisation.

- La caractérisation de l'état obtenu après cristallisation est difficile, du fait de la large gamme de dimensions caractéristiques présentes. Un certain nombre de techniques complémentaires

sont nécessaires selon l'information que l'on désire obtenir : la taille des cristallites ou des sphérolites, le taux de cristallinité, leur orientation... Parmi les techniques les plus employées, on peut noter :

- microscopie optique
- microscopie électronique et à force atomique
- la calorimétrie (DSC)
- la spectroscopie IR ou Raman
- la diffusion des rayons X aux grands et en petits angles
- la RMN

1.2.3.2. Cristallisation des élastomères

Les polymères stéréospécifiques, donc réguliers, peuvent cristalliser au-dessus d'une certaine température. Dans le cas de certains élastomères comme le caoutchouc naturel, on observe un phénomène remarquable : ils cristallisent spontanément au-delà d'une certaine extension alors qu'ils sont au-dessus de leur température de fusion normale. Le phénomène de la cristallisation a été observé par Feuchter avant 1940 sur le caoutchouc naturel à température ambiante lorsqu'il est étiré. En 1947, Flory élabore les bases de la cristallisation sous tension des élastomères. La capacité à cristalliser dépend de la stéréo régularité, de la dispersion des masses moléculaires, et des degrés de branchement des chaînes. [1]

Comme dans la plupart des mécanismes de transformation de phases, la cristallisation du NR est un processus mixte de germination et croissance de nuclei. A la différence des matériaux métalliques où la croissance d'un cristal est limitée par celle des cristaux environnants, l'équilibre thermodynamique du système (caractérisée par un taux de cristallinité fixe), résulte d'un processus complexe de restrictions des chaînes. La perte de mobilité induite par les zones cristallisées sur les chaînes encore à l'état amorphe inhibe le processus de croissance. On aboutit ainsi à un état d'équilibre biphasé. [19]

1.2.3.2. Approche théorique

Deux principales approches semblent avoir participé à la théorie de la cristallisation : les modèles thermodynamiques et les modèles cinétiques, d'Avrami et de chaînes repliées.

a) *Modèles thermodynamiques*

La cristallisation peut être thermodynamiquement décrite ainsi :

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_{\text{crist}} - G_{\text{amorphe}} \\ &= \Delta H - T\Delta S\end{aligned}$$

ou G_{crist} est l'énergie libre de la phase cristalline,

G_{amorphe} est l'énergie libre de la phase amorphe,

ΔH , ΔS l'enthalpie et l'entropie de cristallisation.

La cristallisation devient possible lorsqu'elle provoque une diminution de l'énergie libre du système (lorsque l'énergie libre du fondu excède l'enthalpie de fusion) et se poursuit jusqu'à ce que G soit minimal. Ce minimum est atteint bien avant que l'ensemble de la phase amorphe soit transformé en phase cristalline. Ceci vient du fait que le passage d'une chaîne de la phase amorphe à cristalline modifie la structure de l'amorphe environnant et rend la transformation amorphe/cristallin énergétiquement moins favorable. L'approche thermodynamique a permis de décrire les phases de germination et d'équilibre (détermination du taux de cristallinité à l'équilibre). [20] :

b) Modèles cinétiques

Les modèles développés par Avrami pour les matériaux métalliques puis utilisés par Gent et Mandelkern pour les polymères, permettent de décrire la cinétique de cristallisation. La forme la plus simple reliant la fraction de phase non-cristallisée au temps t et au taux de transformation k est la suivante :

$$\theta = e^{-kt^n}$$

n est fonction du mode de nucléation, de l'ordre de 3 pour une cristallisation induite par la déformation et de 1 pour une cristallisation à basse température. Cependant, les hypothèses de transformation isovolume et de cristallisation complète sous-jacentes au modèle d'Avrami sont difficilement acceptables dans le cas des polymères. Des modifications de cette loi furent proposées par certains auteurs. [20]

2. Structure des chaînes élastomères

2.1. Le caoutchouc naturel

2.1.1. Découverte d'une matière mythique

Au début du XVIII^e siècle, la « figure de la Terre » n'était pas encore définie. Si Newton affirmait qu'elle était sphérique et aplatie aux pôles, pour Cassini elle était aplatie à l'équateur. L'Académie française des sciences ordonna donc deux expéditions, l'une vers le pôle Nord et l'autre au Pérou avec pour objectif de déterminer la longueur d'un arc de méridien. Le scientifique français Charles Marie de La Condamine (1701-1774) prit la tête de la mission au Pérou et relata son épopée dans son Journal intitulé, *Journal d'un voyage fait par ordre du roi à l'Equateur...* [La Condamine 1751]. C'est au cours de ce voyage (1735-1744), qu'il entreprit la descente du fleuve Amazone pour une mission géographique et découvrit l'*Hevea brasiliensis*, l'arbre à **caoutchouc**¹. Il observa l'emploi de cette substance

par les Indiens pour la fabrication de torches et autres utilisations (balles, bottes, etc.) et s'enthousiasma pour ses extraordinaires propriétés : *l'élasticité* et *l'imperméabilité*. De retour en France, il fit part de ses observations, bientôt suivi par son contemporain François Fresneau (1703-1770), un ingénieur français du roi de Cayenne (Guyane), qui décrivit l'hévéa, pratiqua la saignée et étudia le latex. Le caoutchouc faisait son entrée sur la scène française.

Il s'ensuivit une longue histoire pleine de rebondissements présentée ici par ordre chronologique [IFOCA2000] :

- 1770 : fabrication des premières gommes à effacer en Grande-Bretagne (Priestley),
- 1819 : procédé de "mastication" pour plastifier le caoutchouc (Hancock),
- 1834 : bandages de roues en caoutchouc compact (Charles Diez),
- 1839 : mise au point de la vulcanisation par Charles Goodyear, multiplication des applications,

- 1870 : apparition des premiers préservatifs à base de latex,
- 1876 - 1877 : première transplantation de l'Hevea brasiliensis en Asie à Ceylan,
- 1888 : pneumatiques pour vélo (John B. Dunlop),
- 1892 : pneumatiques démontables pour vélo et auto (André et Edouard Michelin),
- 1909 : premier brevet pour la fabrication de caoutchouc synthétique en Allemagne (Fritz Hoffmann),
- 1940 : fabrication des caoutchoucs de silicone,
- 1946 : pneu radial (Michelin), qui va supplanter le pneu conventionnel à structure croisée,
- 1952 : début de la véritable ère industrielle des caoutchoucs "synthétiques",
- 1950 – 2000 : très forte croissance de la production automobile stimulant l'industrie du pneumatique et de la pièce technique en caoutchouc,
- Années 50 : apparition du premier élastomère thermoplastique de synthèse : le polyuréthane thermoplastique,
- 1963 : les caoutchoucs d'éthylène – propylène (EPM et EPDM),
- 21e siècle : l'histoire extraordinaire du caoutchouc continue. Les volumes de matières premières utilisés n'ont jamais été aussi importants et les produits fabriqués, aussi sophistiqués.

L'utilisation du caoutchouc naturel reste aujourd'hui très présente dans l'industrie. Malgré l'apparition des élastomères synthétiques dans les années 1950, il est difficilement remplaçable pour certaines applications (pneumatiques avion ou poids lourd, support moteur,...). En 2003, la production annuelle de caoutchouc naturel est de 8 millions de tonnes contre 11 millions de tonnes pour le caoutchouc synthétique. La production du caoutchouc naturel garde un avantage déterminant par rapport au caoutchouc synthétique produit industriellement : elle participe pleinement à la réduction des gaz émis à effet de serre. [21]

2.1.2. De l'arbre à la gomme

Le caoutchouc naturel provient du latex extrait de l'hévéa par des saignées (*tapping*) quotidiennes profondes de l'écorce dans les canaux laticifères. Ce liquide blanc et laiteux coule ensuite avant coagulation pendant quelques heures. Les globules de *polyisoprène* sont en suspension avec une concentration égale à 36% dans une solution aqueuse comportant des protéines, des glucides, des résines et des sels (*Tableau 2-1*).

Tableau 2.1 – Composition du latex indépendamment du lieu de plantation [21]

| | |
|-----------------------------------|-------------|
| Caoutchouc | 36% |
| Protéines | 1,5% |
| Glucides, résines, et sels | 2,5% |
| Eau | 60% |

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

- i) par l'ajout de l'acide formique ou de l'acide acétique, les globules de caoutchouc coagulent et peuvent ainsi être extraites de la solution aqueuse, elles subissent ensuite un traitement spécifique avant d'être mises en forme (partie droite de la figure 2-2) ;

- ii) d'autres produits (par exemple : les gants et les préservatifs) nécessitent que leurs moules soient plongés dans le latex. Par l'addition de l'ammoniaque, le latex est stabilisé dans son état liquide pour être traité avant le moulage (partie gauche de la figure 2-2. [21])

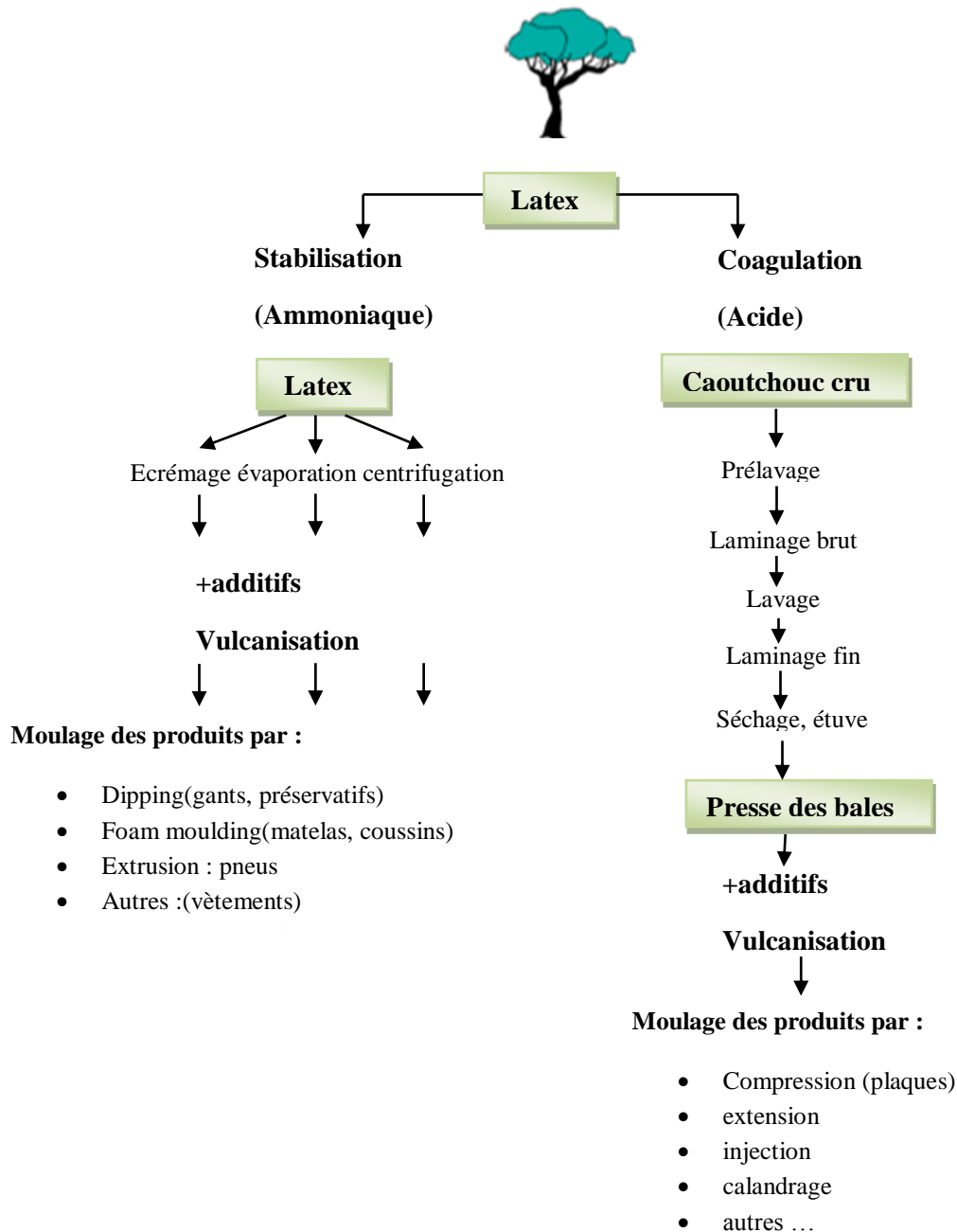


Figure 2-2 – Le caoutchouc naturel : de l'arbre au produit fini. Les étapes d'élaboration selon le type de produit fabriqué. [21]

2.1.3. Structure des chaînes

Dans le cas des métaux, la matière à l'état solide est décrite à partir d'arrangements atomiques bien précis. Ce n'est pas le cas pour le caoutchouc naturel qui présente à l'équilibre un grand nombre de conformations possibles (figure 2-3).

Une large gamme (99,9%) de caoutchouc naturel issu de l'hévéa est composée de polyisoprène linéaire cis1-4. Cette conformation en cis ne peut pas être atteinte par le caoutchouc synthétique. D'autres caoutchoucs tels que le Gutta percha peuvent adopter une autre conformation en trans présentant ainsi des propriétés radicalement différentes de celle du caoutchouc de notre étude.

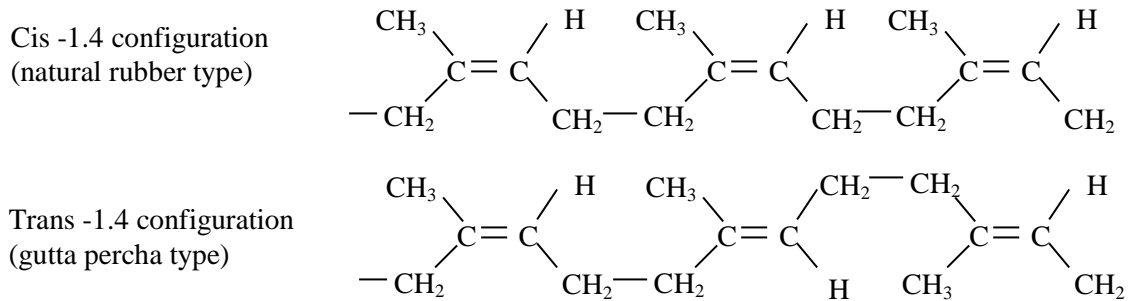


Figure2-3 : Les conformations cis et trans. [21]

Le caoutchouc naturel est formé de très longues chaînes macromoléculaires composées d'un nombre de monomères compris entre 3000 et 5000. La notion de la macromolécule telle qu'elle est introduite par l'Allemand Hermann Staudinger est définie comme étant un enchaînement de motifs simples et identiques appelés : monomères. Ils sont schématisés par une succession de segments carbonés. Les atomes constitutifs sont essentiellement le carbone et l'hydrogène. Dans certains polymères, d'autres atomes peuvent être présents (chlore, azote, oxygène, fluor) et conditionnent la forte cohésion atomique. L'élasticité caoutchoutique est liée directement à l'arrangement moléculaire et moins à la nature des atomes.

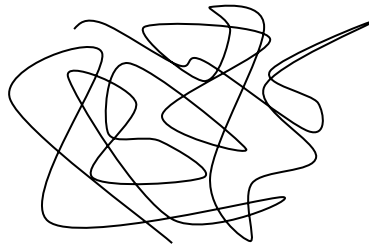


Figure 2-4 : Illustration d'une chaîne macromoléculaire en position de pelote statistique

L'assemblage des chaînes est aléatoire et désordonnée. Ceci justifie l'approche statistique pour décrire la position la plus probable de la macromolécule en *pelote* statistique (figure 2-4). Cette structure amorphe est due à la flexibilité des chaînes. Pour une chaîne isolée, le maillon étant fixe, le suivant est libre de tourner dans un cône de révolution grâce à l'existence des liaisons « sigma ». Cette rotation permise entre les groupements confère au caoutchouc naturel un grand nombre de conformations possibles. Cet état de conformations désordonnées et aléatoires est appelé état *amorphe* par opposition à l'état *crystallin*. On peut aussi introduire *l'entropie* comme paramètre qui régit le désordre dans le matériau. [21]

2.1.4. Un réseau tridimensionnel – Vulcanisation

Les grandes chaînes repliées s'enchevêtrent avec leurs voisines et sont très flexibles. Les chaînes macromoléculaires ne sont liées entre elles que par des liaisons secondaires de type Van der Waals d'énergie faible. Ainsi, lors d'une sollicitation mécanique, le caoutchouc naturel se comporte comme un fluide très visqueux.

Dans ce cadre, l'utilisation du caoutchouc naturel pour toutes les applications qu'on lui connaît n'aurait pas été possible sans la vulcanisation. Pour éviter l'écoulement des chaînes les unes par rapport aux autres, il a fallu attendre la découverte par Ch. Good Year (1839) du procédé de réticulation par le soufre appelé **vulcanisation**. Grâce à l'introduction du soufre à température élevée, des jonctions ou « nœuds de réticulation » (figure 2-5) sont créées entre les macromolécules. L'augmentation de la densité de réticulation réduit le fluage du caoutchouc initialement visqueux. Après polymérisation du système réticulant, les macromolécules forment un réseau tridimensionnel de chaînes reliées par des nœuds.

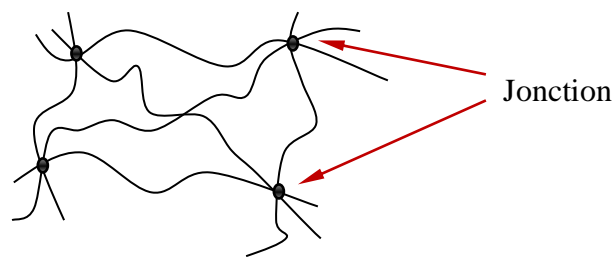


Figure 2-5 : Illustration de la création des nœuds de réticulation entre les chaînes macromoléculaires pelotonnées

Soumis à une force mécanique, les tronçons des chaînes macromoléculaires d'un élastomère peuvent glisser les uns sur les autres et, s'ils sont repliés sur eux-mêmes, peuvent se contracter ou s'allonger de manière élastique. Les chaînes, proprement dites sont maintenues en place grâce à leurs liaisons de réticulation. Dès que la force extérieure est supprimée, les chaînes reprennent leur position initiale pelotonnée.

Le caoutchouc naturel vulcanisé est un matériau initialement amorphe, élastique, souple et hautement déformable. L'état amorphe n'est pas définitif. Il y a germination de cristallites soit à partir d'un certain seuil d'élongation, soit à basse température. La cristallisation induite par la déformation disparaît ensuite au retour à l'état initial. [21]

2.1.5. Propriétés spécifiques

Le caoutchouc naturel possède d'excellentes propriétés spécifiques :

- Une très bonne rigidité en mélange non vulcanisé (résistance à cru) et en fort collant de confection qui permettent l'assemblage de pièces complexes comme les pneumatiques à carcasse radiale,
- Un faible échauffement interne sous sollicitation dynamique, par exemple lors du roulement des avions et des poids lourds,
- Un ensemble de propriétés dynamiques le rendant indispensable en ingénierie pour régler des problèmes de liaison élastique et d'amortissement des bruits et des vibrations,
- Une bonne résistance à la propagation d'entailles et à la déchirure,
- De hautes propriétés dynamométriques en mélange pure gomme, propriétés nécessaires pour des applications comme les gants de ménage, les élastiques, les fils ronds, les préservatifs,...

- D'excellentes propriétés adhésives.

L'industrie du pneumatique fait appel à trois propriétés spécifiques du caoutchouc naturel :

- Le collant de confection qui permet de maintenir assemblés les éléments constitutifs d'un pneumatique avant sa vulcanisation : carcasse, bande de roulement, mélanges constitutifs des flancs et du talon, tringle,
- La résistance à cru qui assurera une rigidité suffisante à l'ensemble pour ne pas se déformer avant la vulcanisation,
- Un faible échauffement au roulement qui évite la destruction en service des pneumatiques travaillant sous de fortes sollicitations dynamiques : train d'atterrissage d'avion, pneumatique poids lourds ou de génie civil. [25]

2.2. Le caoutchouc synthétique (SBR)

2.2.1. Matrice

Le SBR (styrene-butadiene rubber) est, de loin, l'élastomère de synthèse dont la production est la plus forte (plus de la moitié de la production totale). Pour l'application pneumatique, on fabrique le SBR par polymérisation radicalaire en solution par voie anionique.

Le SBR est un copolymère statistique de styrène et de butadiène peut polymériser sous deux formes : polybutadiène 1-4 (linéaire) et polybutadiène 1-2 (groupement vinyle pendant (figure2-6). La matrice choisie, pour cette étude, est non étendue aux huiles, et composée de 25% en masse de styrène et de 55% de polybutadiène1-2. Cette composition conduit à une température de transition α d'environ -14°C . Elle est commercialisée sous le nom de SBR 5525-0 PAR BAYER. L'ensemble des mélanges est réalisé avec une gomme provenant de la même balle afin de s'affranchir des variations de composition. [20]

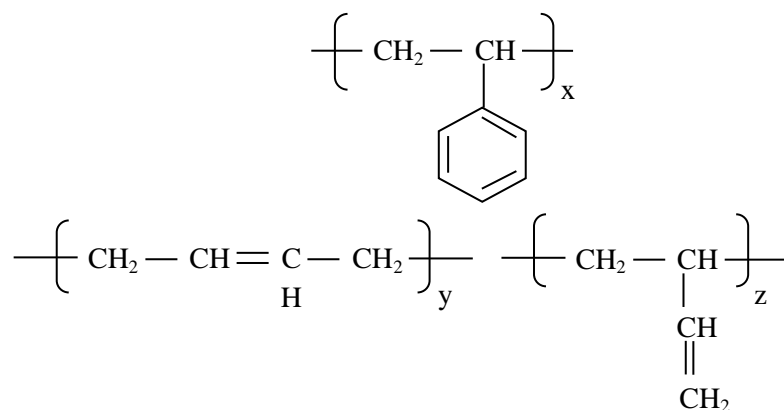


Figure 2-6 : structure chimique des unités polystyrène et polybutadiène

La matrice est constituée de longues chaînes linéaires ayant à température ambiante, une grande flexibilité intrinsèque et ne possédant pas de groupements donnant lieu à des forces intermoléculaires importantes. Sous l'effet d'une contrainte, de telles molécules enchevêtrées glissent les unes sur les autres conduisant à la déformation d'ensemble. Il est donc nécessaire de les unir entre elles par un certain nombre de points d'attache, que l'on appelle des nœuds de réticulation (ou ponts), de manière à former un réseau tridimensionnel résistant et permanent. Ce réseau est obtenu par la vulcanisation. [20]

2.2.2. Vulcanisation de la matrice SBR

La nature du réseau de chaînes formé par la réticulation conditionne les propriétés du matériau. La réticulation nécessite un apport d'énergie, l'existence ou la création de sites chimiques réactifs sur les chaînes, un agent de réticulation. La vulcanisation est la réticulation par le soufre. Elle est utilisable avec les caoutchoucs insaturés.

La réticulation de la matrice SBR a lieu au cours de la réaction de vulcanisation réalisée à température élevée (150°C ou plus) en présence de soufre moléculaire S₈.

Lorsque le soufre est utilisé seul, la vulcanisation conduit principalement à des ponts de 40 à 50 atomes de soufre et de très nombreuses modifications de chaînes (sulfures cycliques). Dans ce cas la durée de vulcanisation est très longue (environ 6h à 140°C).

L'opération de vulcanisation nécessite par ailleurs l'emploi d'agents activateurs. Ces agents ont été découverts complètement par hasard en voulant incorporer des oxydes métalliques tels que : CaO, Go, PbO, ZnO dans le but de colorer le caoutchouc naturel. Le réseau formé en présence d'accélérateurs et d'activateur conduit à des ponts plus courts et peu de modifications de chaînes. L'activateur couramment utilisé est l'oxyde de zinc (ZnO). Du fait de sa mauvaise solubilisation dans les élastomères et nécessite l'utilisation conjointe d'un acide gras tel que l'acide stéarique.

Le soufre doit être accompagné d'agents accélérateurs de vulcanisation tels que les dithiocarbamates, les thiurames, les thiazoles, les accélérateurs basiques comme les amines ou les guanidines ou encore les thiourées.

La vulcanisation au soufre accéléré se déroule en plusieurs étapes comme l'indique le schéma suivant :

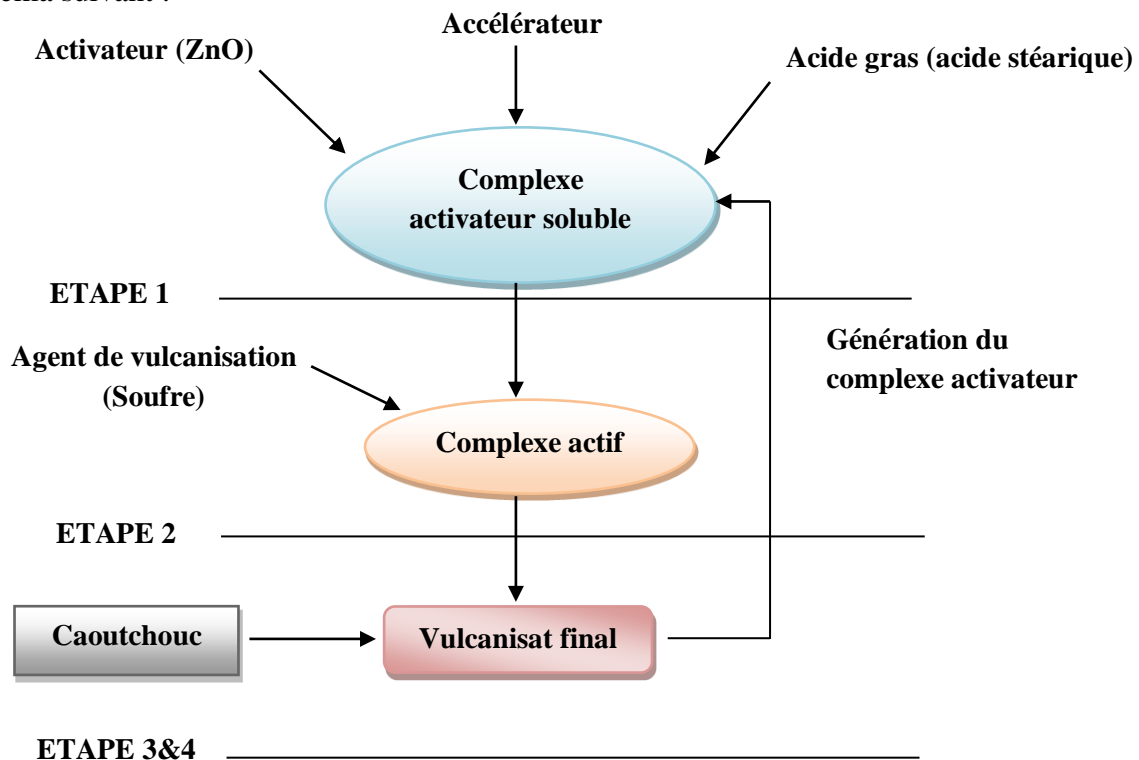


Figure 2-7 : Mécanisme de vulcanisation. [20]

Etape 1-formulation de sel de zinc et du complexe soluble

Au cours de l'étape 1, l'acide stéarique solubilise le ZnO. Ils s'associent pour former un complexe activateur considéré comme un surfactant permettant la solubilisation des accélérateurs. Ce processus conduit à la formation du catalyseur.

Etape 2-formulation de l'agent actif de sulfuration

Cette étape consiste en la formulation du complexe actif de sulfuration par réaction du complexe activateur soluble avec le soufre.

Etape 3-formulation d'un composé intermédiaire lié au caoutchouc

Au cours de cette étape, l'agent actif se lie à la chaîne polymère.

Etape 4-formation de pont polysulfures

L'agent actif de sulfuration réagit avec un groupement de la matrice. On observe également la réaction d'un groupement du polymère avec une autre chaîne de polymère. La formation des sulfures entraîne la régénération du complexe soluble. Les ponts polysulfures sont thermiquement instables. Sous l'effet de la température ils sont décomposés en ponts de réticulation, cyclique, mono ou disulfurés. Le contrôle de la longueur des ponts est possible en faisant le rapport soufre/accélérateur.

Il existe trois types de système de vulcanisation :

1. Les systèmes conventionnels (CV)

Ces systèmes, riches en soufre et pauvres en accélérateur, permettent la formation de ponts longs, polysulfures

2. Les systèmes semi efficaces, (semi-EV)

Pour ces systèmes, la teneur en soufre et la teneur en accélérateur sont équivalents

3. Les systèmes efficaces (EV)

Pauvres en soufre et riches en accélérateur, ces derniers conduisent à la formation de ponts courts majoritairement mono disulfures.

Dans notre cas le système choisi est considéré comme efficace (rapport soufre /accélérateur>1). [20]

3. Renforcement des matrices élastomérique par les charges**3.1. Quelques notions sur les renforcements**

D'après [Blow et Hepburn, 1982], la meilleure définition du renforcement serait probablement la suivante :

« Une charge renforçante est une charge qui augmente les modules et compense en même temps la faiblesse éventuelle d'autres propriétés (résistance à la rupture, au déchirement, à l'abrasion...) des vulcanisats ». [22]

Les interactions charges-matrice, et la notion même de renforcement en général, dépendent de 3 facteurs concernant les charges :

- *la surface spécifique* (conditionnée par la taille des charges et leur facteur de forme), qui est la surface développée de la charge par unité de masse. Elle est de 10 à 40m²/g pour les kaolins, de quelques m²/g à 150m²/g pour les noirs de carbone et elle peut atteindre 400m²/g pour certaines silices. Mais si la surface spécifique d'une charge renforçante doit nécessairement être élevée, ce n'est pas une condition suffisante comme le montre le fait que les silices (sans traitement de surface) sont généralement considérées comme moins renforçantes que les noirs de carbone.

- *L'activité chimique*, liée aux groupements chimiques présents à la surface de la charge (hydroxyle pour les charges silices, carboxyles pour les noirs de carbone, par exemple). Elle permet de contrôler la compatibilité (dispersion et formation d'interactions) entre la charge et la matrice. L'énergie de surface des charges est un paramètre important dans le mélange, puisqu'elle détermine les interactions charge-charge et polymère-charge.

- *La structure géométrique*, représentative de la manière dont les particules de charges sont liées les unes aux autres. On distingue tout d'abord la *structure primaire* qui est indestructible et qui résulte de la formation d'agrégats, par fusion des particules élémentaires à haute température. On parle d'ailleurs de « haute » ou « basse » structure suivant le nombre de particules élémentaires que comporte l'agrégat considéré. Par ailleurs, des phénomènes d'attraction sont également possibles entre les agrégats primaires conduisant ainsi à la formation d'agglomérats, formant la *structure secondaire*. Celle-ci est destructible par action mécanique (malaxage, sollicitation mécaniques répétées...) mais elle est réversible. [22]

3.2. Nature des charges

3.2.1. La silice

3.2.1.1. Les différentes formes

La silice est très répandue dans la nature, elle représente plus de 70% de la masse de la croûte terrestre. La silice, sous toutes ses formes, propose de nombreuses propriétés (granulométrie, absorption d'humidité, température de fusion très élevée environ 1700°C, viscosité, dureté ...), lesquels la destinent à des applications industrielles très diverses. Qu'elle soit sous forme cristalline ou amorphe, sublimée ou colloïdale, poreuse ou gel, la silice se retrouve dans une très large gamme de produits traditionnels ou plus de haute technologie : caoutchouc, agroalimentaire, dentifrice, papier, peinture, médicaments, batteries, microélectronique. Le milieu industriel classe ces différentes silices par leur mode d'élaboration dictant le type d'application. [21]

3.2.1.2. La silice naturelle

A l'état naturel, elle se présente sous une forme cristalline (quartz, cristobalite, tridymite) ou semi-cristalline (diatomées). Elle est issue de la roche d'origine animale formée par sédimentation de carapaces d'organismes variés, minérale (sable, silex...) ou autres (silicates ou aluminosilicates, pyroxènes et amphiboles, micas, zéolites, kaolinite, talc...). Les premières industries consommatrices de silice naturelle sont celles de la verrerie pour son aptitude à la vitrification et au renfort des verres et des émaux. D'autres domaines de l'industrie l'utilisent : la fonderie pour la fabrication des moules de fours, l'électrometallurgie pour la fabrication des ferro-alliages. Dans le bâtiment, elle est utilisée comme charge

minérale dans les enduits, les mortiers, les bétons, ou encore les peintures. Dans l'industrie céramique, elle est utilisée comme agent dégraissant ou encore comme agent de filtration dans les industries alimentaires (sucrieries, huile, bière, vin, eau...). [21]

3.2.1.3. Les silices de synthèse et leurs applications

Les silices de synthèse sont obtenues principalement par deux grandes voies :

- les silices précipitées et les sols de silice par voie humide ;
- les silices thermiques ou de pyrogénéation par voie sèche.

La précipitation a lieu en milieu aqueux (silices précipités, gels de silice, sols de silice, verres de silice, silicoaluminates, silicate de magnésium) ou en milieu alcoolique (aérogel, silices sphériques).

Le procédé d'élaboration conditionne le type d'utilisation industrielle :

- la silice précipitée est utilisée en grande partie dans les élastomères pour le renforcement, la stabilité et l'adhérence des pneumatiques. Elle est aussi utilisée dans les dentifrices pour son pouvoir polissant et pour régler la rhéologie des pâtes. Dans l'agroalimentaire, elle participe à la stabilisation des aliments animaliers ;
- le gel de silice est très hydrophile (capable d'absorber 40% de son poids en humidité). Il répond beaucoup plus rapidement à l'humidité relative que le bois, les textiles ou le papier. Élément inerte, il est utilisé comme déshydratant (électronique, agroalimentaire) et comme isolant ;
- les sols de silice (silice colloïdale) sont utilisés pour le moulage des céramiques pour traiter des textiles, ou encore comme charges dans les peintures pour leurs propriétés rhéologiques ;
- Le verre de silice est utilisé dans les composants optiques (fibres optiques, écrans de protection) et dans l'industrie des semi-conducteurs et des lasers ;
- La silice pyrogénée propose des surfaces très actives. De haute pureté, elle est utilisée dans le renforcement des silicones. En tant qu'additif, elle améliore la résistance à la traction, la rigidité, la couleur, l'opacité et la brillance.

Les silices pyrogénées sont obtenues par réduction à très haute température (à 1000 °C) du tétrachlorure de silicium (éq. 2.1), puis oxydation du silicium de silice, l'équation chimique est la suivante :



L'intérêt de ce type de procédé est de fournir une gamme de silices disposant de surfaces spécifiques pouvant atteindre jusqu'à 400 m²/g. La surface spécifique de la silice étant la surface disponible pour être mise en contact avec l'élastomère.

En effet, la concentration en tétrachlorure de silicium, la température de fusion, le temps de passage des germes de SiO₂ déterminent ses caractéristiques (tailles des particules élémentaires, surface spécifique et agglomération secondaires). En outre, les silices pyrogénées présentent une bonne dispersibilité dans les matrices silicones mais restent difficiles à manipuler lors du mélangeage avec le caoutchouc naturel ou synthétique car elles

sont très volatiles. Par ailleurs, leur prix de revient reste relativement élevé (4,5 dollars par kilo en moyenne). [21]

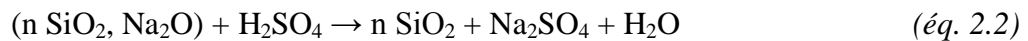
3.2.1.4. La silice précipitée dans les pneumatiques

Procédé de synthèse de la silice « Highly Dispersible Silica » (HDS)

Les silices précipitées de cette étude ont été inventées par la société Rhodia au début des années 1990. Rhodia a mis au point ces silices « de nouvelle génération » qui améliorent les performances des pneumatiques. Elles ont permis, de par leur bonne dispersibilité, le développement du pneu vert à base de matrice SBR.

Les silices précipitées sont préparées par un procédé de précipitation en milieu aqueux (figure 2-8). Elles sont obtenues par l'action d'un acide, le plus souvent l'acide sulfurique (H_2SO_4) sur une solution de silicate de sodium. Cette réaction chimique (éq. 2.2) a lieu dans un réacteur agité. Le silicate de sodium est souvent préparé en amont par fusion alcaline du sable naturel à 1400°C à l'aide du carbonate de sodium. On obtient une silice hydratée amorphe. Son caractère amorphe est important pour se prémunir des dangers de toxicité et de silicose produits par des silices présentant une morphologie cristalline.

Le sulfate de sodium est éliminé lors des étapes de lavage et de filtration (figure 2-9). La silice est ensuite séchée et mise en forme pour lui conférer la forme d'utilisation souhaitée (granulés, poudre, microperles).



Le séchage par atomisation constitue une étape primordiale qui conduit à la morphologie des poudres en microperles. Les microperles, disposent d'une taille régulière, ce qui les rend manipulables et moins volatiles facilitant ainsi la mise en œuvre.

La technique de séchage conditionne également le non effondrement des agrégats de silice. Cette étape contribue à la dispersibilité des silices.

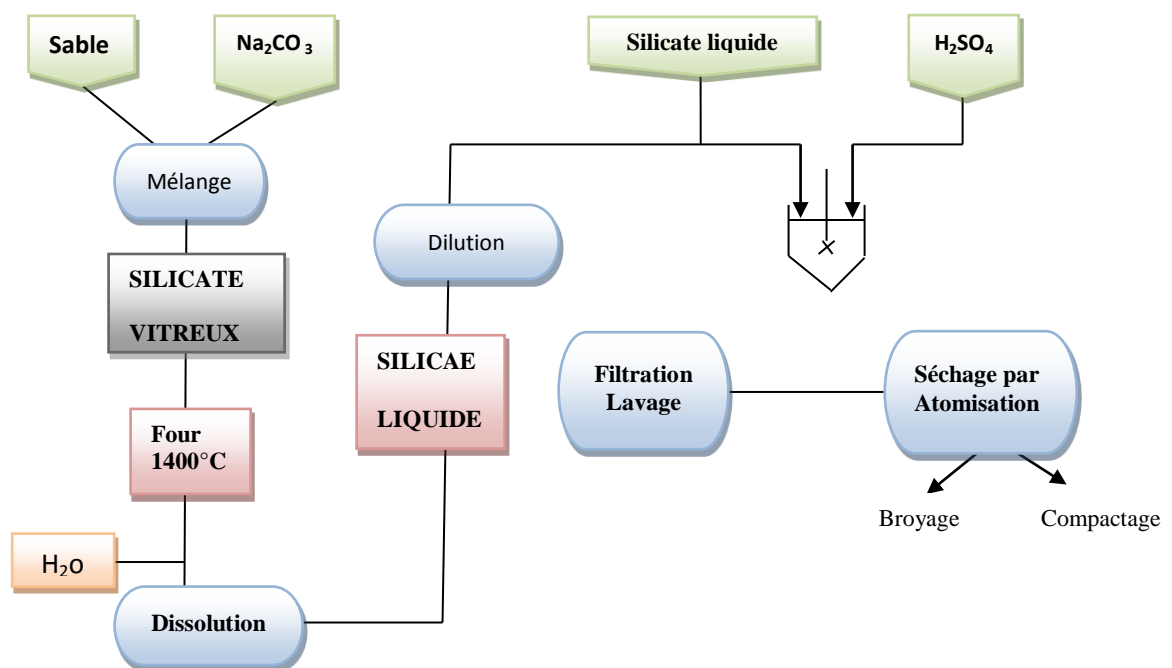


Figure 2-8 : Procédé de synthèse de la silice précipitée HDS. [21]

3.2.1.5. Principales propriétés de la silice précipitée

3.2.1.5. a. La structure

Ce facteur est représentatif de la manière dont les particules élémentaires (quelques nanomètres) sont liées les unes aux autres (figure 2-9). Premièrement, une structure primaire, et indestructible : celle de l'**agrégat** (30 à 500 nm). Ensuite, d'autres phénomènes d'attraction de nature physique (Van Der Waals) sont possibles entre les agrégats primaires pour former ce qu'on appelle des **agglomérats** (0,5 μm à plusieurs μm). Le rôle du malaxage lors de l'élaboration des mélanges est de rompre les agglomérats pour obtenir un état de dispersion ultime à l'échelle de l'agrégat pour que la charge soit renforçante.

Les silices peuvent être considérées comme des objets fractals, il en résulte une certaine porosité. Toute la surface ne sera donc pas accessible par n'importe quelle molécule, il pourra même y avoir des pores internes complètement inaccessibles.

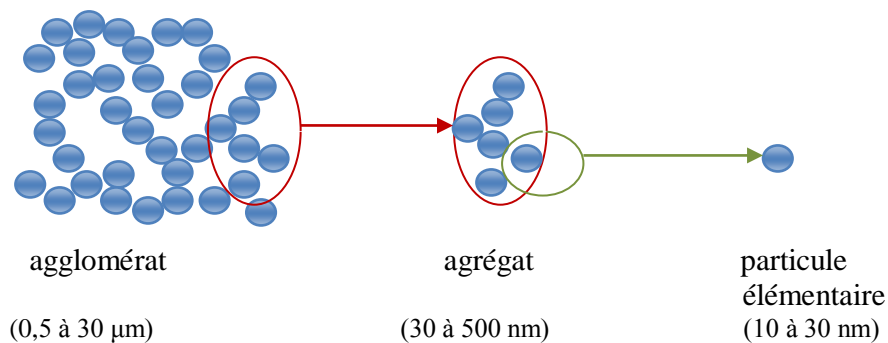


Figure 2-9 : Les sous-échelles de la poudre de silice, de la particule élémentaire à l'agglomérat

Pour caractériser cette structure particulière, on fait appel aux techniques de microscopie électronique à balayage ou à transmission limitées à la visualisation. Les techniques d'adsorption, en phase gazeuse ou liquide, permettent d'accéder directement à la porosité.

On définit la **surface spécifique** de la silice comme étant la surface disponible pour être mise en contact avec l'élastomère. Pour la mesurer, la méthode la plus utilisée est celle de l'adsorption en phase gazeuse de l'azote à la température de 77 K appelée : BET (Brunauer Emmet Teller). Une autre méthode d'adsorption en phase liquide appelée CTAB (Bromure de TriméthylCéthylAmmonium) permet en comparaison avec la mesure BET de détecter d'éventuels pores (figure 2-10).

La méthode de calcul CTAB suppose que la surface de la silice est sphérique, la valeur obtenue est inférieure ou égale à celle mesurée par la méthode BET à cause du caractère fractal de la surface de charge. La différence constatée entre les deux mesures rend compte de la microporosité de la charge :

Si $\text{BET} = \text{CTAB}$ alors la silice est non micro-poreuse,

Si $\text{BET} > \text{CTAB}$ alors la silice est micro-poreuse.

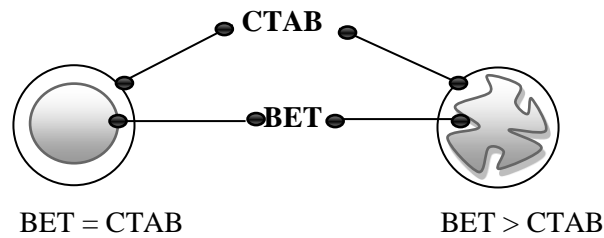


Figure 2-10 : Les surfaces mesurées par les deux tests BET et CTAB pour deux morphologies

Notons que si la surface spécifique doit être nécessairement élevée pour qu'une charge soit renforçante, ce n'est pas une condition suffisante. En effet, les silices pyrogénées de surface spécifique pouvant atteindre $400 \text{ m}^2/\text{gramme}$ sont considérées moins renforçantes que les noirs de carbone de surface spécifique de quelques m^2/gramme à $150 \text{ m}^2/\text{gramme}$. Le renforcement au sens des propriétés mécaniques doit être lié à d'autres phénomènes régissant les interactions charge / matrice et les interactions charge / charge. [21]

3.2.1.5.b. L'activité chimique

Ce facteur est lié à la présence des groupements chimiques à la surface de charge. Dans le cas des noirs de carbone, il peut se former des liaisons de type covalent entre les radicaux libres résultant des scissions de chaînes pendant le malaxage et les charges, mais ceci ne concerne généralement que les noirs de carbone qui sont accepteurs de radicaux libres. Les silices ne présentent aucune compatibilité avec les chaînes hydrocarbonées du caoutchouc naturel à cause de la présence de silanols à leur surface (figure 2-11). Pour cette raison, un agent de couplage est employé. En revanche, les silanols sont très actifs quand il s'agit d'interactions silice / silice. Les silanols sont à l'origine des agglomérations des agrégats de silice et sont néfastes pour une bonne dispersion de la charge. Un agent de recouvrement de la surface de la silice est également nécessaire. Divers types de silanols, caractérisés par des réactivités différentes, peuvent être présents à la surface de la silice.

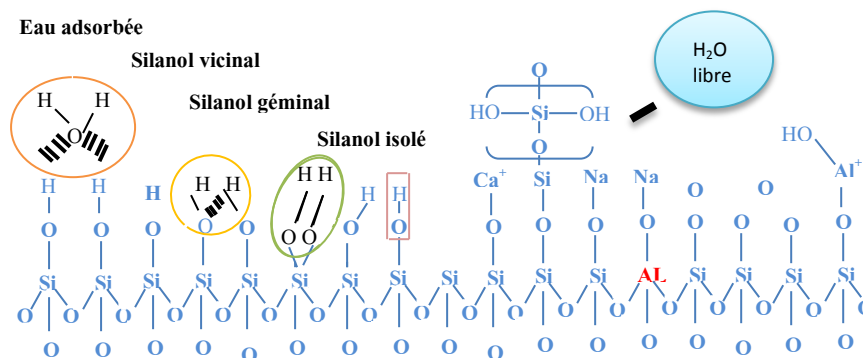


Figure 2-11 : Illustration de l'état superficiel de la silice. [21]

Les silanols peuvent être simples ou isolés, ou encore des silanols géminaux composés de deux silanols voisins pas encore associés pour former des silanols vicinaux (figure 2-11). Les silanols vicinaux sont liés par des liaisons hydrogène et sont moins réactifs que les autres formes de silanols car ils peuvent former des liaisons siloxanes. Il existe également des filaments siliciques plus ou moins longs terminés par des silanols triples. Le nombre de silanols superficiels dépend non seulement du nombre d'atomes de silicium mais également du nombre de groupements hydroxyles OH susceptibles d'être portés par l'atome de silice, la teneur en OH superficiels peut varier de 4,6 à $7,9 \text{ OH}/\text{nm}^2$. La surface complexe de la silice

est à l'origine de sa réactivité pour l'adsorption d'eau et pour l'agglomération ; la silice peut comporter jusqu'à 6% de son poids en eau formée par une liaison hydrogène entre les silanols. [21]

3.2.2. Noirs de carbone

3.2.2.1. Généralités

L'appellation générique « noir de carbone » désigne un large éventail de produits carbonés issus de différents procédés tels que le procédé four (au four), le procédé channel (de contact), le procédé lampblack (noir de fumée), le procédé noir d'acétylène, le procédé thermal ou encore le procédé plasma [23]. Quel que soit le procédé de fabrication, les noirs de carbone appartiennent à la classe des carbones aromatiques turbostratiques, caractérisés par des températures de formation comprises entre 700 et 2500 °C. Leur structure n'est pas à proprement parler cristalline (structure tridimensionnelle ou 3D) mais les couches aromatiques qui les composent sont des graphènes (structure 2D) empilés parallèlement avec un désordre par rotation qui est à l'origine du terme turbostratique (figure 2.12).

Par un traitement thermique ultérieur prolongé jusqu'à 3000 °C, certains de ces carbones s'ordonnent progressivement pour tendre vers la structure 3D du graphite (carbones graphitables). D'autres au contraire conservent une structure 2D (carbones non graphitables)

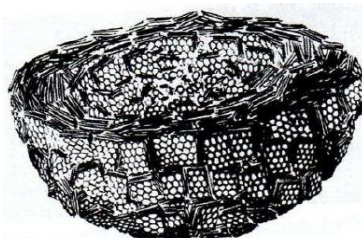


Figure 2-12 : Modèle représentant la structure en coupe d'une particule de noir de carbone composée de microcristallites [24].

Le noir de carbone est du carbone finement divisé. On distingue plusieurs niveaux de structures (figure 2-13). Le premier niveau est constitué de particules élémentaires qui se présentent généralement sous des formes presque sphériques. Leurs diamètres varient entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Ces particules sont regroupées en structures secondaires ou agrégats, eux-mêmes regroupés en agglomérats. Alors que les deux premiers niveaux de structures (particules et agrégats) mettent en jeu des liaisons fortes de type covalent, l'organisation en agglomérats résulte de liaisons de type Van Der Waals. Les noirs de carbone ne sont pas exclusivement constitués de carbone pur, ils contiennent aussi d'autres éléments comme le soufre, l'oxygène, l'hydrogène ou l'azote. La quantité de ces éléments dépend des procédés de fabrication et de la nature de la matière première.

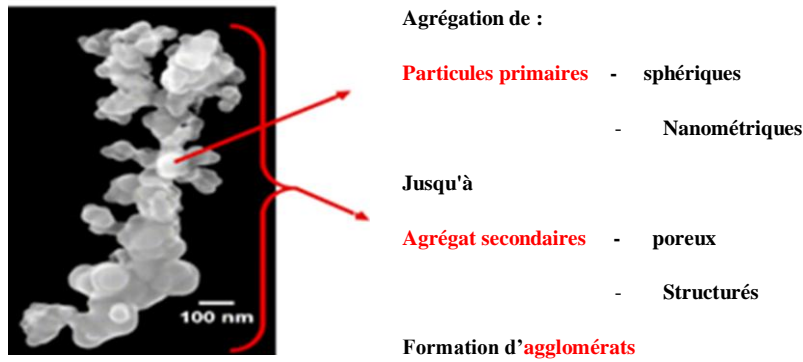


Figure 2-13: Microstructure du noir de carbone.

3.2.2.2. propriétés de noir de carbone :

Le noir de carbone est caractérisé par la *surface spécifique* de ses particules (finesse de grains). Les noirs sont classés en 9 groupes (types de structures) avec différentes finesses de grains. Un type donné de noir ne contient pas de particules tous identiques, mais un pourcentage de chaque classe. La surface spécifique varie de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ à quelques dizaines de m^2/g , elle peut être déterminée par adsorption BET d'azote.

La masse volumique des particules et agrégats de noirs de carbone est de $1,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ alors que celle du caoutchouc naturel est de $0,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (cela permet de déterminer la fraction volumique). Le milieu physique est constitué d'une dispersion aléatoire de particules de charge dans la matrice caoutchoutique. A faible fraction en volume de charge (noté f), les particules sont réparties en agrégats (indivisibles), mais ces amas sont bien distincts les uns des autres. [1]

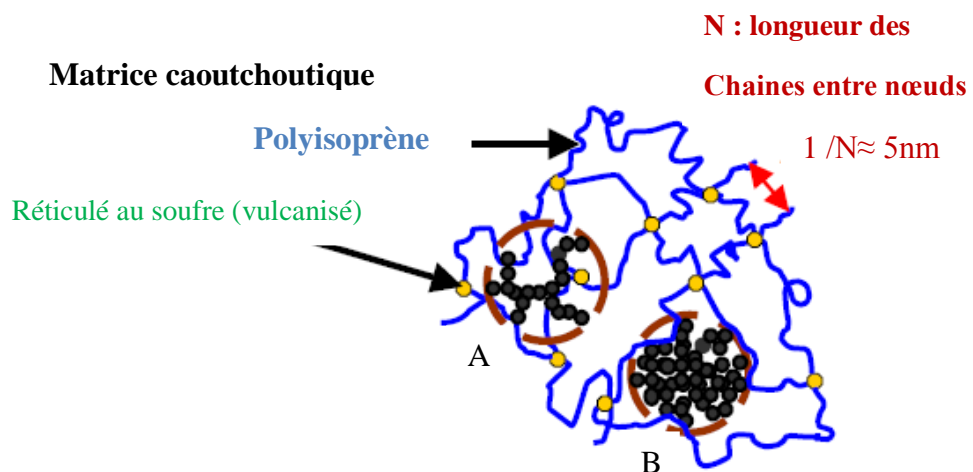


Figure 2-14 : Représentation de la matrice caoutchoutique avec différents types d'agrégats de noir de carbone (A est plus arborescent que la structure compacte B. [1])

4. Microstructure d'un élastomère chargé

Le renforcement a une importance capitale dans l'industrie des élastomères. Malgré de nombreux travaux consacrés à ce sujet, les mécanismes qui le gouvernent ne sont pas encore complètement élucidés.

Deux explications peuvent être avancées :

- les interactions entre l'élastomère et la surface de la charge (charge / matrice) sont à l'origine du renforcement ;
- la restructuration des agrégats de charges en agglomérat ou en réseau percolant est à l'origine de la transmission de contraintes plus importantes dans le matériau.

Ainsi, les caractéristiques de la charge (taille, chimie de surface), les interactions entre les charges et les interactions (charge / matrice) sont les clés de compréhension du renforcement. [20]

4.1. Les interactions (charge / matrice)

Quand la silice est incorporée au caoutchouc par malaxage, une quantité significative de caoutchouc devient du caoutchouc lié résultant d'interactions entre l'élastomère et la silice.

Par définition, le caoutchouc lié correspond à la fraction de polymère qui n'est pas extractible d'un mélange d'élastomère chargé cru. Cette proportion de polymère peut se trouver occlus, physioadsorbé ou chimioadsorbé à la surface de la charge.

Le caoutchouc fortement lié est chimioadsorbé par la charge. Le caoutchouc physioadsorbé faiblement lié intervient dans la formation de filaments connecteurs entre les systèmes (charge / matrice). Le caoutchouc occlus va se loger dans les vides à l'intérieur ou entre les agrégats de la charge. Il se trouve emprisonné dans les cavités et participe fortement à la proportion mesurée de caoutchouc lié.

Plusieurs paramètres ont une influence sur la proportion du caoutchouc lié :

- plus la teneur en charge est grande, plus la quantité de caoutchouc lié est grande ;
- le mécanisme de formation du caoutchouc lié étant à caractère cinétique, le temps de mélangeage et le temps de stockage du mélange cru avant vulcanisation peuvent agir sur la formation du caoutchouc lié ;
- enfin, la notion de caoutchouc lié est reliée à la structure de la charge : plus la charge est structurée, plus il y a formation de caoutchouc lié.

Le caoutchouc lié formé par interaction forte entre le caoutchouc et la silice est composé de deux phases ayant des mobilités différentes : une phase immobilisée et une phase mobile. La phase immobilisée est formée autour de la surface de particules de silice l'autre est plus éloignée de la surface. L'épaisseur et l'étendue de la couche immobilisée à l'interaction dépendent du degré d'interaction entre le caoutchouc et la silice, plus haut est le degré d'interaction entre le caoutchouc et la silice, plus épaisse et immobilisée est la couche d'interface. Quand la longueur de chaîne greffée augmente, l'épaisseur et l'étendue de couche d'interface diminuent et la mobilité moléculaire augmente. [20]

4.2. Les réseaux de charge dans la matrice : agglomération et percolation

L'agglomération ou la floculation désigne la formation dans la matrice d'amas (ou de flocs). Ce mouvement d'agrégats a lieu dans la matrice à l'issue du mélangeage. Il peut y avoir formation d'un assemblage d'agrégats appelés amas de charge. L'existence de ces agglomérats est due à une mobilité suffisante des agrégats primaires dans la matrice où ils sont incorporés. Si l'agent de couplage est opérant, il réduit la mobilité des agrégats et agit

contre l'agglomération. La notion de charges flocculés en réseau « secondaire » s'agglomérant après réticulation du composite pour créer des amas nous paraît donc peu probable puisque la mobilité des agrégats est réduite dans le composite après mélangeage. Les agglomérats silice / silice (Si-Si) présents dans les mélanges sont des agglomérats qui ne se sont pas rompus en agrégats pendant le mélangeage en raison du déficit en agent de recouvrement.

La percolation désigne le réseau de connexions possibles entre les agrégats. Le seuil de percolation est atteint lorsqu'il existe un ensemble d'objets complètement connectés qui traversent l'échantillon. Le réseau de percolation dépend de la fraction volumique de charge introduite.

Des mesures de conductivité électrique permettent de mettre en évidence la percolation dans le cas des noirs de carbone. Une augmentation de la conductivité au-delà d'une fraction volumique de charge introduite est observée dans le cas des noirs de carbone (particules électriquement conductibles) traduisant l'existence d'un seuil de percolation. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, l'augmentation du module tangent à l'origine s'observe au passage d'une fraction volumique critique de percolation à 30 phr. En revanche pour les charges de silice, l'existence d'un réseau percolant n'est possible qu'à travers des interactions impliquant la participation de la matrice. [20]

4.3. Les interactions charge/matrice/charge

Quelques auteurs [31] annoncent que le renforcement aux petites déformations provient de la formation du réseau secondaire de charges flocculées [32]. Le confirme puisque la silice en tant que charge polaire, ne crée pas de liaisons fortes avec les chaînes apolaires de la gomme et il conclut que le renforcement est apparenté au réseau secondaire de charges flocculées. Ils insistent sur la formation de ce réseau résistant aux petites déformations car les silices possèdent de fortes énergies de cohésion. Ils montrent également que ce renforcement, important aux petites déformations, disparaît au-dessus d'une déformation égale à 200%.

La notion d'un réseau percolant composé uniquement de charges de silice est mise en doute en cas de présence de l'agent de couplage et de recouvrement [33]. [32] considère également l'existence d'une couche vitreuse de polymère lié adsorbée à la surface de la silice autour d'un réseau de charges percolant, assurant le transfert de contraintes lors de la sollicitation mécanique entre les agrégats de silice. [20]

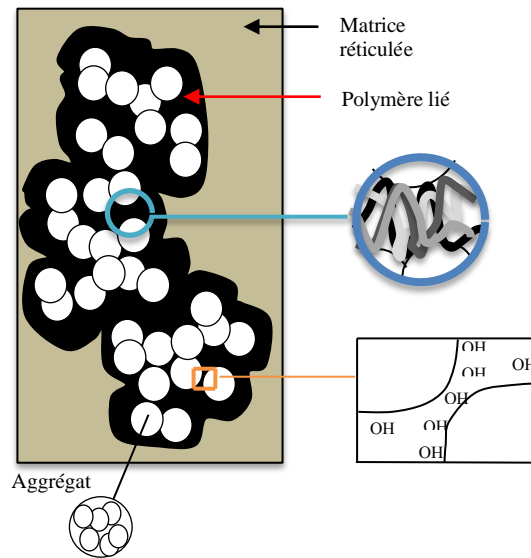


Figure 2-15 : Schéma illustrant la présence du polymère à mobilité réduite 'polymère lié' responsable de la rigidité du réseau (Si-Pl-Si). [20]

5. Traitements de surface

5.1.L'agent de couplage

L'agent de couplage le plus utilisé dans l'industrie du caoutchouc est le bis(triéthoxysilylpropyl)tétrasilane ou TESPT. Il possède 6 groupements éthoxy. Ces groupements réagissent avec les silanols en surface de la silice c'est la silanisation.

D'autre part, les fonctions tétrasulfanes forment des liaisons S – C avec l'élastomère. La figure 2-16 présente les réactions de cet agent avec la silice et avec le SBR.

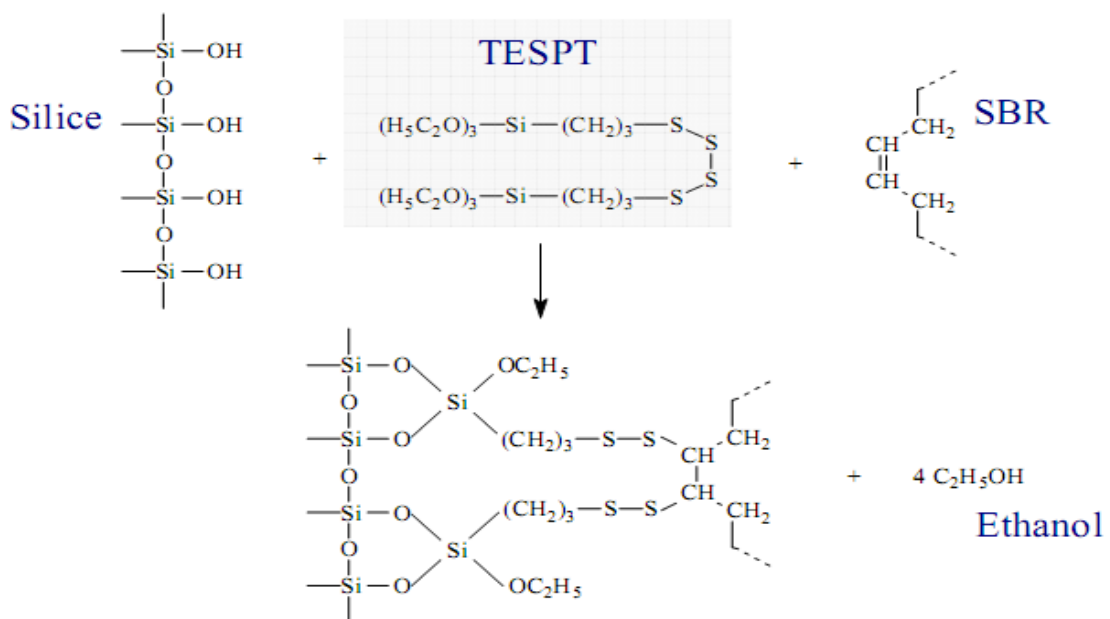


Figure 2-16: Schéma des réactions du TESPT. Selon [34]

En moyenne, 4 des 6 groupements éthoxy du TESPT réagissent avec les silaols de la silice. Les autres groupements ne réagissent pas ou condensent avec des silanes adjacents. [35]

5.2. Les agents de recouvrements

Le silane est employé également comme agent de recouvrement, les silices tendent à s'agglomérer entre elles en structures secondaires à cause de la liaison d'hydrogène des groupements silanols superficiels. Le silane empêche cette réaction, il perturbe donc l'agglomération et modifie la structure secondaire des agrégats de silice. Il aide à une bonne dispersion de la silice dans la matrice à cause de non formation naturelle des agglomérats. De la même manière, il empêche la silice d'adsorber les autres ingrédients d'élaboration utilisés à d'autres effets. [20]

5.3. Réaction de greffage

L'introduction du silane dans le mélange s'appelle : le greffage, il contribue efficacement à l'adhésion de la silice à la matrice. Le greffage à l'interface silice/matrice peut contribuer en tant que nœud de réticulation du réseau.

Le greffage de la silice nécessite une élévation de température et la présence d'eau.

Il commence dès le début du malaxage. L'optimisation du processus de greffage dépend des paramètres expérimentaux comme la durée et le nombre de phase de malaxage et la température maximale atteinte durant cette phase. Un bon greffage de la désagglomération de la silice qui sous l'effet du cisaillement augmente la surface accessible et donc le nombre de sites de greffage. La dispersion de la silice et le traitement de surface sont deux événements concomitants. Pour l'agent de couplage, qui possède la capacité de réagir avec la matrice, une réaction supplémentaire intervient. L'agent de couplage réagit de différentes manières.

Durant la phase de malaxage une réticulation prématurée peut se produire, si la température de dégradation de la molécule est atteinte. Sinon la liaison avec la matrice intervient en présence du système de vulcanisation lors de la phase de réticulation de la matrice (figure 2-16).

Les deux processus, vulcanisation et couplage se trouvent alors en compétition, d'une part pour l'utilisation des accélérateurs et d'autre part pour la consommation du soufre qui est aussi incorporé dans l'agent de couplage. Le couplage et la réticulation se présentent donc comme deux événements difficiles à décorrélés. [20]

6. Comportement mécanique d'un élastomère

Les élastomères se distinguent par cinq grands phénomènes mécaniques macroscopiques dont les origines ne sont toujours pas clairement identifiées. Ces phénomènes sont l'effet Mullins, l'élasticité caoutchoutique, la viscoélasticité, l'amplification des déformations et l'effet Payne.

6.1. Le module

Le module d'Young est la constante élastique qui, pour un matériau homogène isotrope, lie la contrainte à la déformation. On l'exprime en MPa.

Ce coefficient caractérise la raideur du matériau. Quand on parle du module d'élasticité, on sous-entend « en traction », il conviendrait, en toute rigueur, de préciser à chaque fois quel mode de chargement a servi à le déterminer. En effet, selon les matériaux (c'est le cas de

composites) le module d'élasticité n'est pas le même en traction, en compression ou en flexion.

Pour déterminer le module d'élasticité E d'un matériau isotrope, on réalise un essai de traction et on enregistre le couple contrainte – déformation. La pente de la courbe dans sa partie linéaire correspond au module d'élasticité en traction du matériau. [20]

6.2. L'élasticité caoutchoutique

6.2.1. Définition

Le caractère d'élasticité se traduit par la capacité du caoutchouc de subir de larges déformations sans rupture et de récupérer spontanément ses dimensions initiales d'une manière réversible.

Pour qu'un matériau soit mécaniquement reconnu comme un caoutchouc, la structure moléculaire doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Les chaînes de polymères doivent être flexibles pour qu'elles puissent changer de conformation lors de l'application d'une contrainte.
- Elles doivent être liées entre elles par des nœuds pour donner lieu à un réseau. Ceci Permet d'empêcher le glissement pendant une déformation permanente et garantit la réversibilité de la déformation. [20]

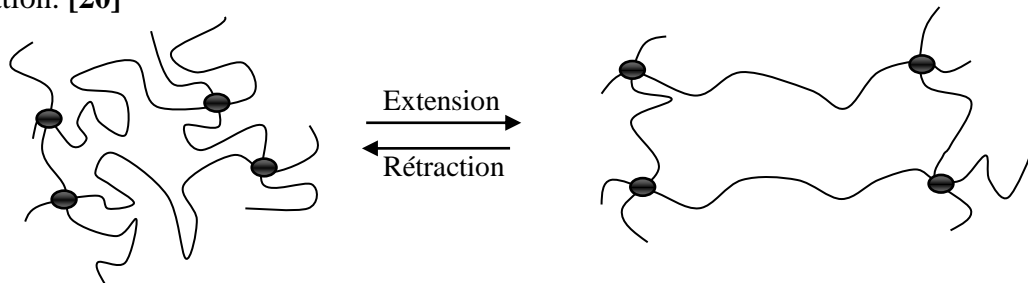


Figure 2-17 : représentation microscopique du caractère d'élasticité d'un réseau de chaînes d'un caoutchouc ainsi que de la réversibilité de la déformation

6.2.2. Modèle thermodynamique de l'élasticité

Plusieurs auteurs ont développé la thermodynamique de l'élasticité caoutchoutique : Kelvin, Kuhn, Guth, Mark et James, Treloar et Flory. On se propose de donner les principaux éléments de cette théorie, qui permet de calculer la force de traction.

La force de tension exercée sur la chaîne rencontre une résistance d'origine entropique appelée force de rétraction, qui va favoriser le retour à la forme initiale c'est-à-dire à l'état d'équilibre ou pelote.

Soit l'énergie libre de Helmholtz : $F = U - TS$

Où U est l'énergie interne et S désigne l'entropie.

La variation d'énergie interne est donnée par : $dU = dQ + dW$

Où dW est le travail donné par le système au cours de la déformation : $dW = PdV + fdL$, avec P la pression, dV la variation de volume et dL l'élongation.

dQ est donnée par le deuxième principe de la thermodynamique : $dQ = TdS$. On obtient donc la variation d'énergie libre : $dF = dU - TdS - SdT = -PdV - STd + fdL$

La force f est donnée par :

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V}$$

Comme dF est une différentielle totale exacte, on a la relation :

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L}$$

D'où

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L}$$

$$F_{\text{totale}} = f_{\text{énergétique}} + f_{\text{entropique}}$$

Deux contributions interviennent dans la force rétractive (figure 2-18)

- ✓ La variation d'énergie interne : c'est la valeur à l'origine de la courbe (F, T).
- ✓ La réduction d'entropie : c'est la pente de la courbe (F, T).

Ces deux contributions ne sont pas d'amplitude comparable, la force entropique étant considérée comme très grande par rapport à l'énergétique.

Cela signifie que la force de traction, dans le cas des caoutchoucs, est liée à l'entropie des chaînes amorphes, soit à l'orientation des chaînes de la partie amorphe. [20]

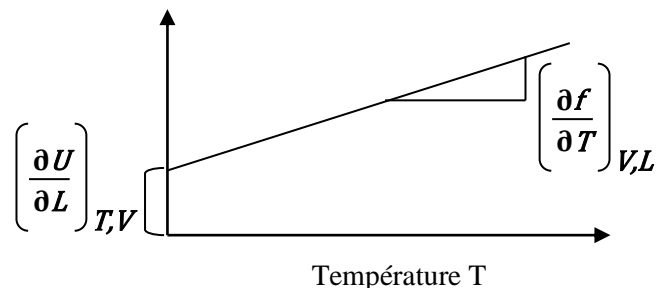


Figure 2-18 : détermination des deux composantes énergétique et entropique de la force de rétraction à partir de la variation de la force de traction en fonction de la température

7. Propriétés mécaniques des élastomères chargés

Une des caractéristique essentielles des élastomères chargés est leur faible module dans des conditions usuelles de sollicitation, de l'ordre de quelques MPa. Par ailleurs, les élastomères sont capables de subir de grandes déformations, de l'ordre de quelque centaines de pourcent, sans déformation résiduelle importante (matériaux hyperélastiques). La (figure 2-19) donne un exemple de courbe de traction type sur nu élastomère. [22]

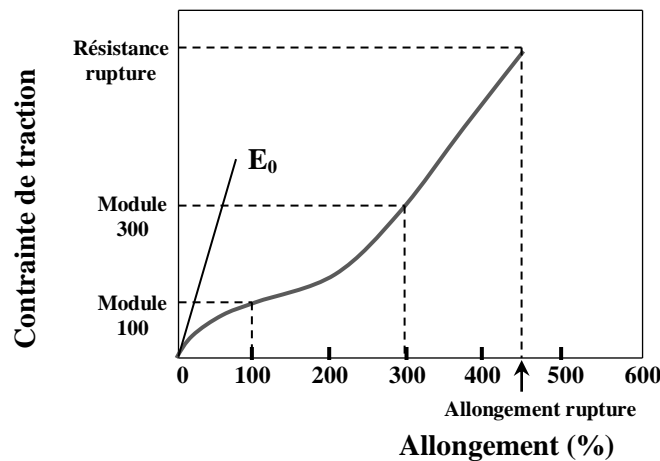


Figure 2-19 : courbe type contrainte-déformation pour un élastomère. [22]

Pour de très faibles sollicitations le comportement de l'élastomère est linéaire : le Module E_0 , est indépendant de la déformation (ou de la contrainte) appliquée. Pour de plus grandes déformations, on observe un comportement non linéaire.

Les élastomères réticulés sont considérés comme quasi-incompressibles dans le domaine de sollicitation de l'étude. Il en résulte que le coefficient de Poisson ν est sensiblement égal à 0,5 ; cela signifie que le module de compression (de l'ordre de 2-3 GPa) est nettement supérieur au module de cisaillement G et au module de Young E (avec $E=3G$). Si cette hypothèse simplifie grandement la plupart des calculs analytiques, elle pose un grand problème pour les calculs de structure (problème de convergence). [22]

7.1. La viscoélasticité des élastomères

7.1.1. Présentation de la viscoélasticité

Lorsque un élastomère chargé réticulé est sollicité, il n'atteint pas instantanément son état d'équilibre thermodynamique . Le temps requis pour l'obtention de cet équilibre dépend de l'écart par rapport à la transition vitreuse et de la vitesse de sollicitation. En effet, les élastomères ont la particularité de présenter simultanément deux comportements mécaniques : le comportement *élastique* du solide caractérisé par un module élastique, d'origine entropique et le comportement *visqueux* du liquide se manifestant par un retard à la réponse et une perte d'énergie à chaque cycle de déformation. On parle ainsi de comportement *viscoélastique*

On peut ainsi caractériser les propriétés viscoélastiques d'un élastomère en mesurant sa réponse à une sollicitation dynamique. La déformation se décompose en deux composantes, l'une est en phase (déformation élastique de module G'), l'autre est en quadrature retard (déformation visqueuse de module, G'') (figure 2-20 -a). [22]

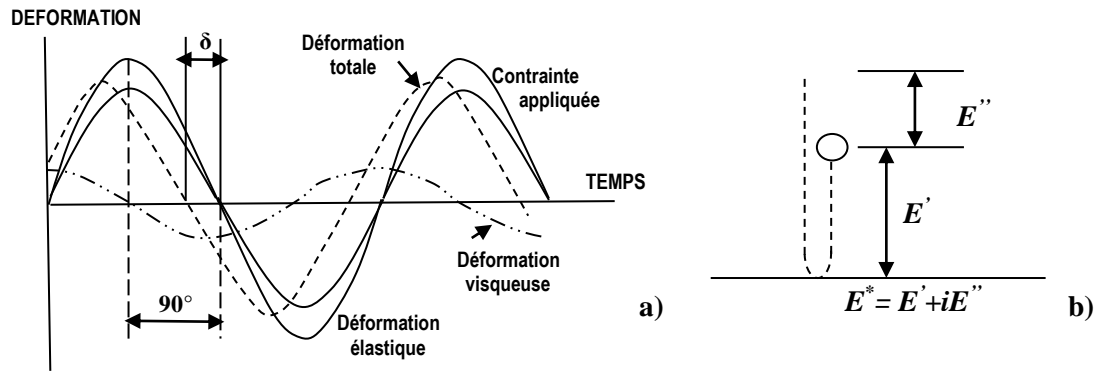


Figure 2-20 : composantes de la déformation en régime sinusoïdale (petites déformations) ; b) définition simplifiée des „d,,I,, E' et E''. [22]

On a donc $G^* = G' + i G''$ où G' est le module, de conservation (relié à l'énergie élastique emmagasinée) et G'' est le module de perte (relié à l'énergie visqueuse dissipée) (Figure 20 b).

On définit également le frottement intérieur $\tan \delta = G''/G'$, appelé également «facteur de perte », qui mesure ainsi la perte d'énergie par frottement intérieur du matériau.

Si l'on suit l'évolution avec la température des propriétés d'un élastomère lors d'une sollicitation dynamique à faibles déformations (figure 2-21), on peut observer 3 zones :

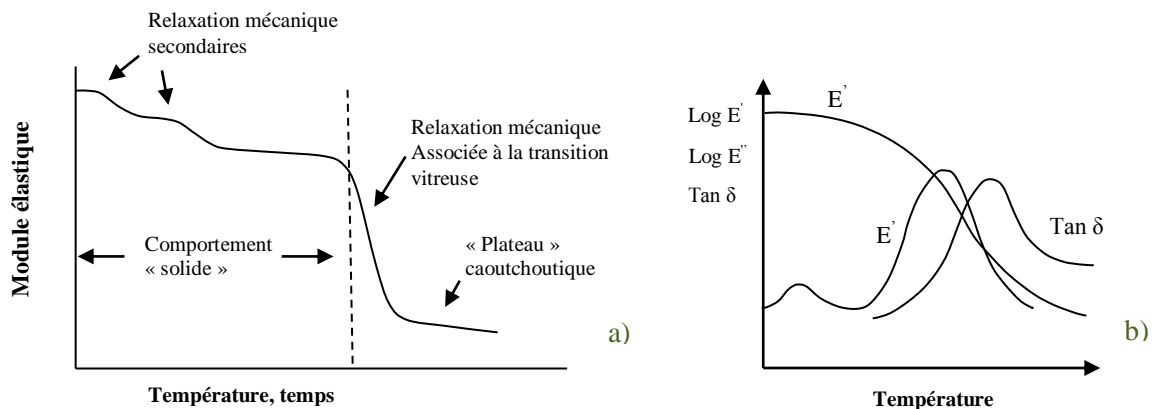


Figure 2-21 : a) évolution du module élastique avec la température
b) évolution des composantes dynamiques avec la température

A basse température l'élastomère est dans l'**état vitreux**. Le module mesuré est de l'ordre du GPa. Cette rigidité est due à la quasi-immobilité des chaînes de macromolécules en un réseau rigide. On peut aussi observer des relaxations dites secondaires caractéristiques d'une évolution de la mobilité des groupes pendants des chaînes et de mouvements locaux de la chaîne principale ;

Quand la température augmente, la mobilité moléculaire des chaînes augmente et on observe que l'ensemble des propriétés physique, électriques et mécaniques varie brusquement au-delà d'une température appelée température de relaxation α (T_α) (associée à la température de transition vitreuse T_g de l'élastomère).

Pour les hautes températures, correspondant à l'**état caoutchoutique**, la valeur du module est comprise en 0,1 et 1 Mpa (pour les matériaux non chargés). L'agitation thermique devient prédominante sur les interactions entre chaînes. Le module de l'élastomère est

directement lié à l'enchevêtrement des chaînes (liaisons physiques), à la réticulation (liaisons chimiques), et aux charges qu'il contient éventuellement

7.2. L'amplification des déformations

Comme nous l'avons signalé plus haut, la présence des charges peuvent provoquer des amplifications de déformations par effet composite.

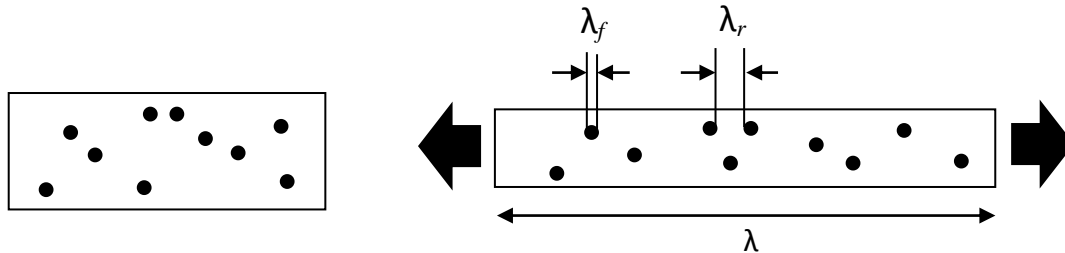


Figure 2-22 : Phénomène d'amplification de déformation

La plupart de ces théories dérivent des travaux d'Einstein sur les particules en suspension dans un liquide. Elles considèrent que les déformations macroscopiques peuvent être décomposées en déformation de la matrice et en déformations des charges (figure 2-22). Les charges étant infiniment rigides devant la matrice polymérique, l'extension des charges λ_f (rapport de la longueur déformée sur la longueur initiale) est considérée égale à 1. La loi de comportement de la matrice étant supposée connue, trouver le comportement du matériau chargé revient à connaître les déformations réelles de la matrice (λ_r) en fonction des déformations macroscopiques λ , du matériau chargé et du taux volumique de charge v . On peut remarquer que λ_r est nécessairement supérieur à λ , puisque les charges sont considérées indéformables. Il y a donc bien amplification des déformations dans la matrice. Kilian et al. proposent un modèle suivant cette approche et permettant de reproduire avec une bonne corrélation la tendance du matériau μ_a se renforcer en fonction du taux de charges

8. Propriétés spécifiques des élastomères chargés

Pour des températures supérieures à leur T_g , les élastomères chargés présentent des comportements spécifiques qui sont liés à des phénomènes de dissipation d'énergie. L'effet Mullins est observé lors de la 1^{ère} sollicitation du matériau ; tandis que l'effet Payne correspond à une non-linéarité du comportement des élastomères chargés aux faibles déformations.

8.1. Effet Mullins

L'effet Mullins, on « stress softening », relié à un phénomène de dissipation d'énergie, est observé lors des premières sollicitations d'un échantillon. Il est caractérisé par une baisse notable des niveaux de contrainte quand l'élastomère réticulé est étiré une seconde fois aux mêmes taux de déformation. Cette première extension entraîne une perte de rigidité pour les déformations suivantes et une déformation rémanente (figure 2-23). Ce phénomène est recouvrable partiellement à température ambiante sur des temps très longs (plusieurs jours) ou en quelques heures à des températures proches de celle de la vulcanisation. [22]

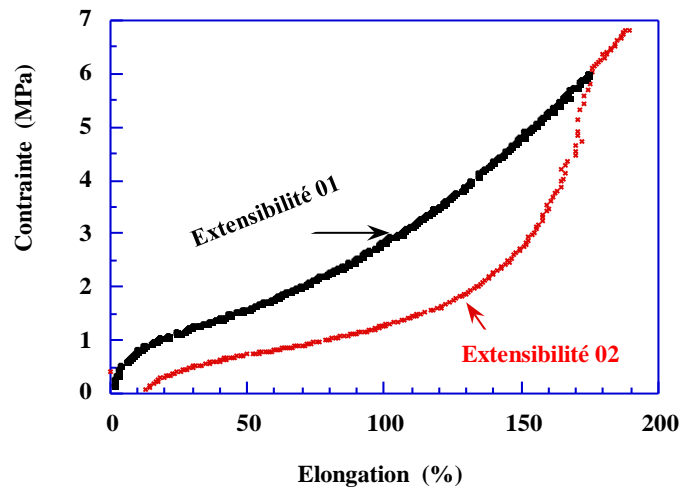


Figure 2-23 : courbe type d'effet Mullins dans les élastomères chargés [22]

Ce phénomène a été le sujet de nombreuses études et controverses, et plusieurs traitements mathématiques ont été proposés sur la base de la combinaison de mécanismes de rupture. La théorie phénoménologique de Mullins et Tobin, [1957] suggère que la rupture des agrégats de charges ou des liaisons charges-matrice doivent être prises en compte dans ce processus. [Blanchard, 1954] présente une description quantitative dans laquelle l'effet Mullins résulte de la rupture des liaisons faibles charges-polymère. Le modèle moléculaire de [Bueche, 1960] propose le concept de rupture de chaînes de différentes longueurs entre les charges adjacentes. Enfin, en considérant des phénomènes à l'interface entre la charge et la matrice, évoque la notion de glissement de chaînes d'élastomères adsorbés à la surface des charges sous l'effet de la déformation. On peut trouver une synthèse de ces différents modèles chez [Kiliai, Ambacher et al., 1991].

Dans chacun de ces modèles, l'effet d'adoucissement est attribué à une diminution du nombre de chaînes élastiques effectives du réseau, qui est proportionnel à la contrainte. D'ailleurs dans une publication récente, [Bokobza et Rapoport, 2002] ont déduit, à partir de mesures de gonflement que l'effet Mullins pouvait être attribué à une rupture ou un glissement des chaînes ayant atteint leur limite d'extensibilité. [22]

8.2. Effet Payne

Dans le domaine de déformations inférieures à une dizaine de pourcent, la matrice élastomère seule montre un comportement quasi-linéaire (module E ou G indépendant du taux de déformation). L'introduction de charges conduit à une non-linéarité du comportement comme le montre la figure 2-24. Aux faibles déformations on observe un plateau (module initial G'_0) correspondant au module dans le plateau caoutchoutique, discuté précédemment. La valeur du module décroît avec la déformation jusqu'à une valeur G'_∞ où elle se stabilise. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Payne. [22]

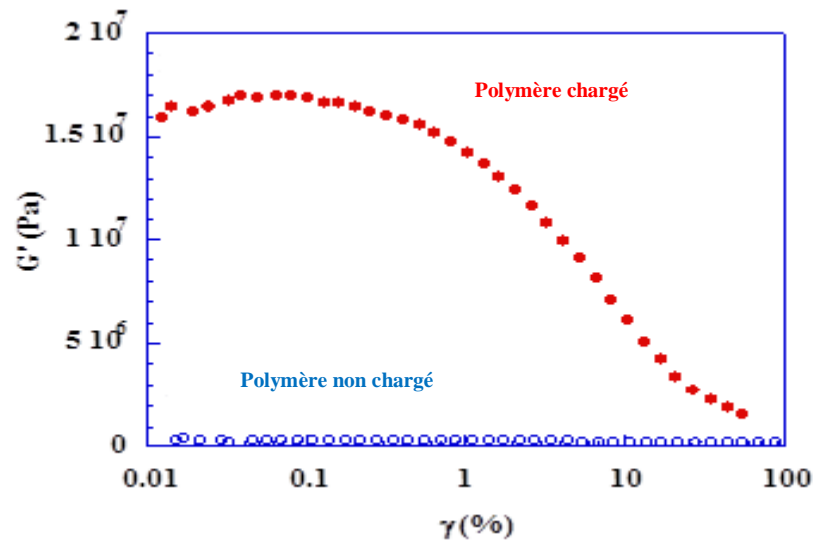


Figure 2-24 : Effet Payne pour la matrice et la matrice chargée. [22]

I. Matériaux de l'étude

Les matériaux étudiés sont des échantillons SBR (styrene-butadiene-rubber) chargés par le noir de carbone et de la silice. Ces échantillons ont été fournis par la firme rhodia de Lyon par l'intermédiaire de GHERIB Samia [20]

Les deux tableaux suivants montrent la formulation des matériaux SBR utilisés :

Tableau 3-1 : Formulation de mélange SBR chargé [20]

| Mélange | phr | |
|--------------------------|------|-------------------------------|
| Matrice | 100 | SBR 5525-0 |
| 6PPD | 1.45 | Antioxydant et antiozonant |
| Acide stéarique | 1.1 | Activateurs de vulcanisation |
| ZnO | 1.82 | |
| Système de vulcanisation | | |
| S | 1.1 | Vulcanisant |
| CBS | 1.3 | Accélérateur de vulcanisation |
| DPG | 1.45 | Accélérateur de vulcanisation |

Tableau 3-2 : composition de mélange SBR chargé [20]

| Matrice | Charge | Charge(Phr) | Nom |
|------------|---|-------------|------------|
| SBR 5525-0 | Noir N234 (124m ² /g) | 19 | MNC19 |
| SBR 5525-0 | Noir N234 (124m ² /g) | 45 | MNC45 |
| SBR 5525-0 | Agent de couplage | | MAC50 |
| SBR 5525-0 | Silice Z1165 MP (160m ² /g) | * | MSIHRSAR8 |
| SBR 5525-0 | Silice Z1165 MP (160m ² /g) | ** | MSHRS |
| SBR 5525-0 | Silice Z1165 MP (160m ² /g) | *** | MSIHRSAC75 |

phr : pour cent part de la matrice (per hundred rubber).

- * matrice SBR chargée de 50 phr de silice traitée par un agent de recouvrement.
- ** matrice SBR chargée de silice HRS non traité (50 phr).
- *** matrice SBR chargée de silice (50 phr) traité par un agent de couplage.

La silice utilisée dans cette étude est dite hautement dispersible et désignée sous la référence commerciale Silice Z1165 MP[®] de Rhodia silica système. Elle possède une surface spécifique BET de 160m²/g et CTAB de 115m²/g.

Le noir de carbone utilisé est désigné sous la référence commerciale Noir N234. IL possède une surface spécifique BET de 124m²/g.

L'agent de couplage utilisé dans nos matériaux est la TESPd bis(triéthoxysilylpropyl-disulfane).

L'agent de couplage, et l'agent de recouvrement sont utilisés pour le traitement de surface et leur réaction est différente vis-à-vis de la matrice SBR.

L'accélérateur utilisé dans nos matériaux SBR est le CBS. Sa formule chimique est C₁₃H₁₆N₂S₂. Son nom chimique est le N-cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide appartient à la famille des accélérateurs à action différée. Le CBS doit être employé en présence d'acide stéarique AS. Cet agent permet de solubiliser le zinc issu de l'oxyde de zinc. Le stéarate de zinc produit peut ensuite former un complexe réactif avec le soufre et les amines du CBS. [20]

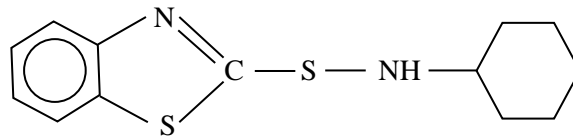


Figure 3-1 : formule chimique du CBS

II. Techniques expérimentales

II.1. Les méthodes d'analyse thermique

II.1.1. Introduction

L'analyse thermique est définie comme un groupe des méthodes par les quelles les propriétés physiques ou chimiques d'une substance, d'un mélange et /ou réactif sont mesurées comme une fonction de la température ou du temps pendant que l'échantillon est soumis à un programme de température contrôlée.

Le programme peut prévoir le réchauffement où le refroidissement, où bien le maintien de la température constante (isothermique), où encore n'importe quelle séquence de ces derniers.

Les méthodes thermiques sont des techniques multi-composantes et comprennent l'analyse thermique simple, l'analyse thermique différentielle, la thermogravimétrie, et la calorimétrie de balayage différentielle, (tableau 3. 3).

Tableau 3-3 : Classification des techniques d'analyses thermiques. [26]

| Techniques | Propriétés physiques mesurées |
|----------------------------------|-------------------------------|
| Analyse thermique directe | Température |
| Analyse thermique différentielle | Température |
| Calorimétrie à flux thermique | Enthalpie |
| Thermogravimétrie | Masse |
| Variation de masse isobare | Masse |
| Détection des gaz émis | Masse |
| Analyse thermique émanant | Masse |
| Analyse thermomécanique | Caractéristiques mécaniques |
| Thermoélectrométrie | Caractéristiques électriques |
| Thermooptométrie | Caractéristiques optiques |
| Thermomagnétométrie | Caractéristiques magnétiques |
| Thermoacoustimétrie | Caractéristiques acoustiques |
| Thermosonimétrie | Caractéristiques acoustiques |

Trois techniques seront utilisées dans ce travail :

Analyse thermogravimétriques, ATG

Analyse thermique différentielle, ATD (DTA pour differential thermal analysis)

Analyse calorimétrique différentielle, ACD (DSC pour differential scanning calorimetry)

II.1.2. Analyse thermogravimétriques, ATG :

II.1.2.1. Principe

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimique se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à

des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. [3]

L'analyse thermogravimétrique est donc basée sur une pesée de la masse de l'échantillon. Dans laquelle on enregistre les variations de la masse d'un échantillon d'une substance en fonction de la température ou du temps. [27]

II.1.2.2. Appareillage

L'appareil de base pour la thermogravimétrie est une balance de précision, placée dans un four à température programmée pour l'augmenter linéairement en fonction du temps. Les résultats peuvent être présentés sous forme d'une courbe thermogravimétrique (courbe TG) représentant les variations de masse en fonction de la température ou du temps ou bien sous forme d'une courbe thermogravimétrique dérivée (courbe TG dérivée ou courbe TGD), représentant la dérivée première de la courbe TG en fonction de la température ou du temps. La figure 3-2 représente une courbe TG typique

1. Les **segments horizontaux** (plateaux) correspondent à des régions où il n'y a pas de perte de masse de l'échantillon.
2. Les **segments courbes** correspondent à des régions où interviennent des pertes de masse.

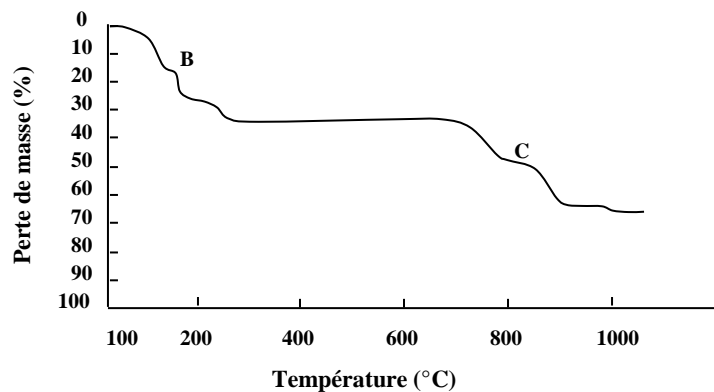


Figure 3-2 : courbe TG typique

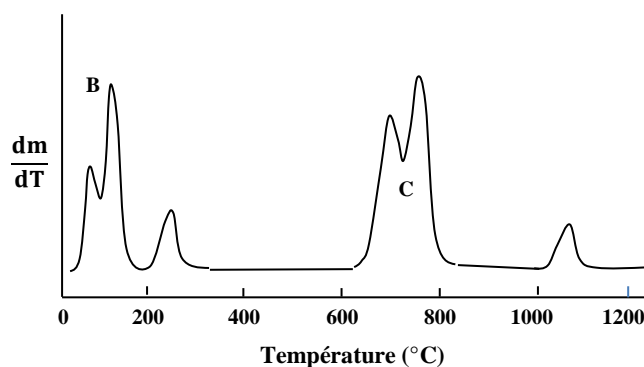


Figure 3-3 : Exemple de courbe thermogravimétrique dérivée (TGD)

Si l'on trace la dérivée dm/dt en fonction de la température, on obtient une courbe TG dérivée (figure 3-3). Sur cette courbe, quand il n'y a pas de perte de masse, on a $dm/dt = 0$; le pic le plus haut correspond à la pente maximale sur la courbe TG. Quand dm/dt est à un minimum ou nul, ou à un point d'inflexion sur la courbe TG, c'est-à-dire un changement de pente. Les inflexions B et C peuvent suggérer la formation des composés intermédiaires. [27]

II.1.2.3. Les facteurs susceptibles d'influer sur les résultats :

➤ Vitesse de chauffe

Quand une substance est chauffée rapidement, la température de décomposition est plus élevée que si la vitesse de chauffe était plus lente.

➤ Atmosphère du four

L'atmosphère dans laquelle se trouve l'échantillon peut avoir un effet important sur la température d'une étape de décomposition.

Le plus souvent, on utilise l'une des solutions suivantes :

- **Air statique** : de l'air en provenance du milieu ambiant traverse le four par simple convection.
- **Air dynamique** : de l'air en provenance d'une bouteille d'air comprimé traverse le four avec un débit connu.
- **Azote** : de l'azote exempt d'oxygène permet d'avoir un environnement inerte.

Dans certains cas, l'atmosphère intervient dans la réaction ; on a utilisé par exemple, de l'air humidifié lors de l'étude de la décomposition de sels métalliques hydratés ou de composés analogues.

➤ Géométrie de la nacelle

La géométrie de la nacelle peut jouer sur la pente d'une courbe thermogravimétrique. On préfère généralement utiliser une nacelle en forme d'assiette plate plutôt qu'une nacelle ayant l'allure d'un cône à bords relevés, la diffusion des gaz émis étant plus facile avec une forme plate.

➤ Caractéristiques de l'échantillon

La masse utilisée, la taille des particules et le mode de préparation d'un échantillon jouent fortement sur les résultats de thermogravimétrie. [27]

II.1.2.4. Application de la thermogravimétrie

On peut distinguer quatre types d'applications particulièrement importantes de la thermogravimétrie :

1. Détermination de la pureté et de la stabilité thermique des étalons primaires et secondaires.

2. Recherche des bonnes températures de séchage et des formes chimiques les mieux adaptées à la pesée des précipités en gravimétrie.
3. Application directe à des problèmes d'analyse (analyse thermogravimétrique automatique).
4. Détermination de la composition d'alliages et de mélanges. [27]

II.1.2.5. Les avantages

- Bonne maîtrise des conditions de dégradation thermique
- Connaissance des conditions initiales et aux limites
- Bonne répétabilité des résultats
- De multiples conditions expérimentales peuvent être testées

II.1.2.6. Les inconvénients

- Conditions de dégradation non représentatives des scénarios réels de feu :
 - Vitesses de chauffage
 - Pas de gradient de T et O₂
 - Solide infiniment mince.

II.1.3. Analyse thermique différentielle (ATD):

Si un matériau où alliage subit un changement de phase, en faisant varier sa température, ce changement se traduit généralement par une anomalie dans l'évolution de son énergie interne.

Cette anomalie se manifeste par un dégagement où absorption de chaleur, et la méthode la plus simple pour détecter ces températures de transition des matériaux est l'analyse thermique différentielle. Cette technique a été imaginée par **Roberts-Austen** en 1899. [28]

II.1.3.1. Principe de la méthode :

L'analyse thermique différentielle (**ATD**) consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon à étudier et un matériau choisi comme référence, soumis à la même loi d'échauffement. L'étalon où le matériau de référence est choisi de telle manière qu'il ne représente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré. La variation de température peut entraîner des changements d'état physico-chimiques de l'échantillon.

L'évolution de la différence de température ΔT entre un échantillon à étudier et celle d'un étalon qui ne présente pas d'anomalie dans le domaine de température considérée.

L'échantillon à étudier (**e**) et l'étalon (**E**) sont parallèlement dans la zone isotherme, c'est-à-dire sans gradient thermique, d'un four électrique (figure 3-4).

Un trou ménagé dans l'échantillon. Enfin, la soudure d'un thermocouple destinée à indiquer la température de l'essai est placée dans **E**.

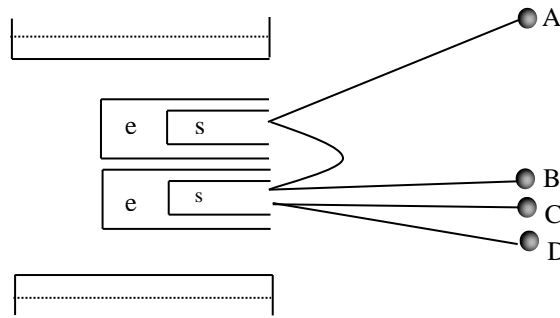


Figure 3-4 : Schéma d'un dispositif d'analyse thermique différentielle.

Le couple différentiel est formé par deux couples simples en opposition. La liaison entre **S** et **s** est constituée par exemple, par un fil de platine et les autres branches du couple par un fil de platine Rhodié.

Si l'échantillon et l'étalon sont à la même température aucune force électromotrice n'apparaît aux bornes du couple, par contre, lorsqu'un effet thermique se manifeste dans l'échantillon, sa température est différente de celle de l'étalon et une force électromotrice peut être mesurée aux bornes du thermocouple A-B.

Les extrémités A et B du couple différentiel et C-D du couple simple sont reliées aux bornes d'un enregistreur qui trace directement après amplification des tensions la courbe donnant la différence de température entre l'échantillon en fonction de la température. [28]

II.1.3.2. L'appareillage :

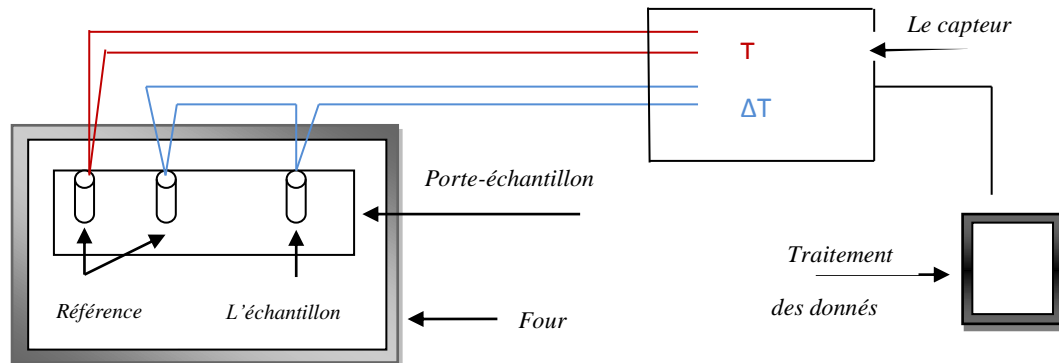


Figure 3-5 : Dispositif d'ATD.

Un analyseur ATD comprend (figure3-5) :

1- Four électrique vertical :

Qui utilise divers éléments chauffant selon les modèles (Nickel, Chrome,...). Il est de forme cylindrique et équipé d'un système de guidage vertical. Un système pneumatique permet de manœuvrer le four en position haute ou basse.

Ce four a été réalisé spécialement par les établissements ERAY. Il permet d'atteindre une température maximale de 1100 °C.

Il est régulé en température par un régulateur EUROTHERM 818 par l'intermédiaire d'un thermoélectrique de type K (Chromel-Alumel).

2- Le porte échantillon :

Le porte échantillon est une pièce cylindrique (36 mm de diamètre 80 mm de longueur), et de nature variable selon les applications et selon les échantillons, il est percé longitudinalement de trois trous cylindriques de 12 mm de diamètre permettant de loger des tubes de silice à doigt de gant (les creusets sont en aluminium, alumine où platine sont les plus utilisés), (figure 3-6).

L'un contient la référence et les deux autres contiennent les échantillons à étudier.

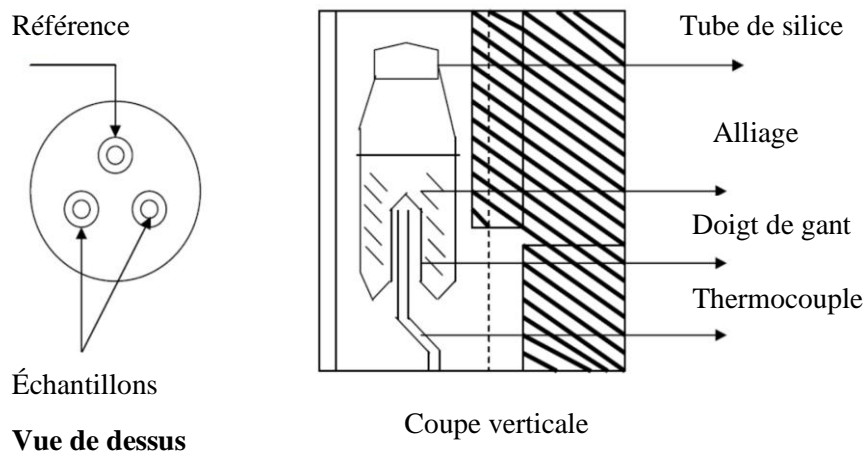


Figure 3-6 : Porte- échantillon.

3- Le capteur à base de thermocouples :

Selon la gamme de température de l'analyseur, la nature de thermocouple (Chromel-Constantan, Chromel-Alumel,...), une des deux soudures du thermocouple est placée dans le creuset qui contient l'échantillon et l'autre dans l'un des creusets qui contiennent l'étalon, et dans l'autre creuset est placée la soudure d'un thermocouple pour s'assurer que l'étalon ne présente aucune transformation et donne la température du four, le capteur délivre le signal différentiel correspondant à la différence de température entre l'échantillon et la référence et trace directement la courbe résultante.

Capteur plateau DTA

Analyse qualitative

Ambiante à 2400°C

Atm. neutre

Ensemble en W



(a)

Capteur protégé DTA

Analyse qualitative

150°C à 1750°C

Atm. neutre, oxydante

ou réductrice



(b)

Capteur tricouple DTA

Analyse qualitative

150°C à 1750°C

Atm. neutre, oxydante

ou réductrice



(c)

Figure 3-7 : Les capteurs à base thermocouples.

4- Le dispositif d'acquisition et le traitement des données :

Dans l'analyse thermique différentielle (ATD), on fait varier lentement la température de l'échantillon pour obtenir à chaque instant la structure thermodynamiquement stable et qui serait étalée sur un temps très long et la différence de température (ΔT) serait très petite, et les circuits de mesure de la température devront permettre d'évaluer deux grandeurs :

- d'une part, la température du bloc ou du témoin, ou mieux celle de l'échantillon en fonction du temps, ce qui constitue en soi une analyse thermique directe (AT).
- d'autre part, la différence de température existante entre l'échantillon et le corps de référence en fonction du temps, ce qui conduit à une analyse thermique différentielle (ATD).

Les courbes $\Delta T=f(t)$ sont enregistrées graphiquement ou à l'aide d'un micro-ordinateur permettant la numérisation des données ΔT expérimentales et l'exploitation des thermogrammes.

II.1.3.3. Allure générale des enregistrements :

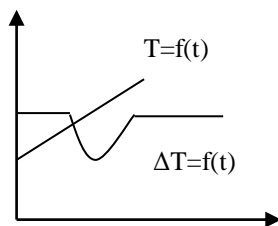


Figure 3-8 a : Allure générale des enregistrements.

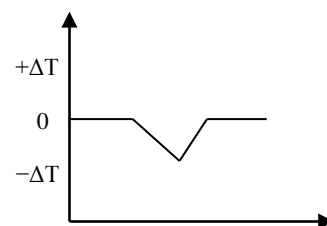


Figure 3-8 b : Allure générale des enregistrements.

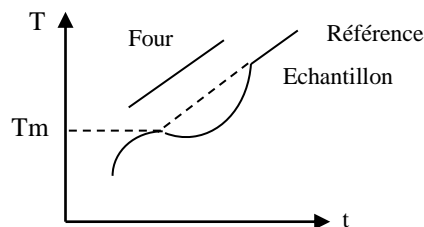


Figure 3-8 c : Allure générale des enregistrements.

II.1.3.4. Les avantages :

L'exploitation des signaux enregistrés au cours des (ATD) permet de :

- Déterminer les températures de transformation des phases telles que : la fusion, la solidification.
- Tracer les courbes de solidus et liquidus des alliages métalliques.
- Dans l'analyse thermique différentielle (ATD) il est possible d'apercevoir des petits accidents thermiques pratiquement invisibles qu'en analyse thermique directe dans sa très grande sensibilité que réside l'intérêt principal de cette technique.
- Un autre avantage se trouve dans la disparition des petits accidents parasites qui en analyse thermique directe peuvent quelque fois parvenir des légères irrégularités dans le rythme de l'échauffement (ou du refroidissement) ou encore de quelques autres imperfections du montage.
- La méthode d'analyse thermique différentielle (ATD) fournit une information très riche sur les transformations allotropiques, mais elle doit être utilisée en complément avec d'autres

méthodes tel que : l'analyse calorimétrie à balayage, l'analyse enthalpique différentielle, la diffraction des rayons X, la micrographie optique, la microsonde. [28]

II.1.3.5. Les inconvénients :

- La méthode d'analyse thermique différentielle est très simple dans son principe mais elle nécessite un grand soin dans sa mise en œuvre.

- Elle présente un caractère dynamique, la température de l'échantillon doit varier lentement pour obtenir à chaque instant la structure thermodynamique stable, donc la transformation serait étalée sur un temps très long et la différence de température entre l'échantillon et l'étalon serait très petite, pour cela on doit varier la température assez rapidement.

Donc le signal obtenu ne se produit pas exactement à la température de l'équilibre.

- Si le phénomène est réversible, les signaux correspondant à la transformation au chauffage et au refroidissement ne se produisent pas à la même température et l'amplitude dépend de la vitesse de refroidissement où d'échauffement.

La figure 3-9 montre l'évolution du pic de fusion en analyse thermique différentielle (ATD) pour une espèce chimique dans des conditions identiques, mais subissant des vitesses de chauffages différentes.

Sur cette figure on observe que le pic est rétréci tandis que sa hauteur grandit au fur et à mesure que la vitesse de chauffage augmente. Si la vitesse est plus faible. Le pic est peu discernable (figure 3-9).

Dans l'analyse thermique différentielle le problème de surfusion se pose aussi, la courbe (a) représente la solidification d'une espèce chimique pure sans surfusion, et la courbe (b) correspondant à la surfusion notable. La cristallisation débute à une température plus basse (figure 3-10). [28]

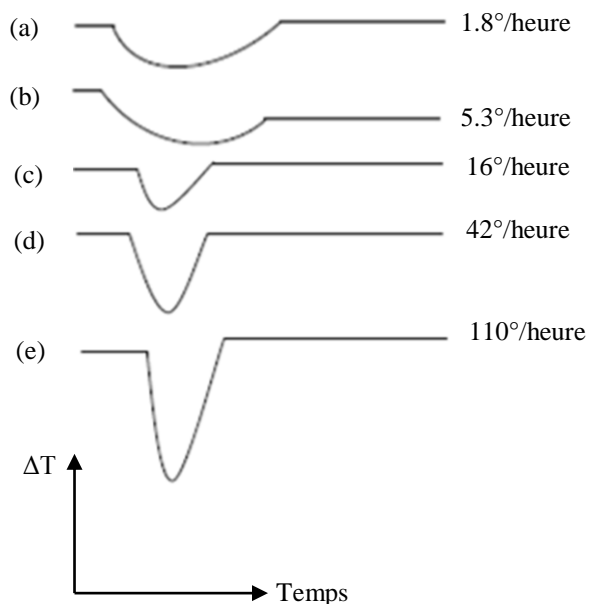


Figure 3-9 : Influence de vitesse d'échauffement sur une courbe de fusion. [3]

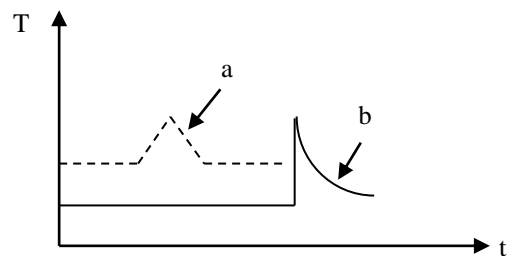


Figure 3-10 : La surfusion en analyse thermique différentielle. [1]

a)-Solidification sans surfusion.

b)-Solidification avec surfusion.

II.1.4. La calorimétrie (DSC) :

Par rapport à la méthode (ATD), la calorimétrie est la mesure des transferts thermiques que l'on réalise dans des enceintes appelées calorimètres. Elle a pour but de déterminer les quantités de chaleurs mise en jeu au cours d'une transformation où une réaction.

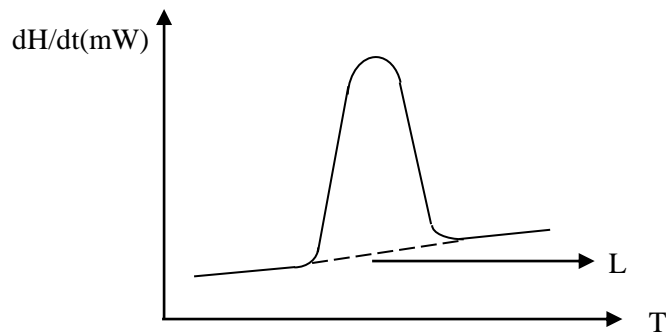
La méthode calorimétrie (DSC) mesure à des temps déterminés la différence de flux (puissance) thermique entre un échantillon et une référence, et que la température du four varie linéairement en fonction du temps.

Cette différence est entre le flux qui traverse la cellule de mesure (qui contient l'échantillon) et celui du témoin (substance de référence).

II.1.4.1. Définition de DSC :

L'analyse calorimétrique différentielle se propose d'être à la fois sensible, précise en température et quantitative, le mot différentiel indique, ici encore, que ces expériences utilisent toujours deux détecteurs disposés de telle sorte que la substance inerte de référence subisse les mêmes perturbations thermiques que l'échantillon (perturbations thermiques externes aux calorimètres, anomalies ou imperfections de la programmation en température).

Le signal utile (figure3-11) correspond alors à la différence entre les signaux des deux détecteurs (affectés, respectivement, à la référence et à l'échantillon).



L : ligne de base (zéro expérimental) (convection)

H : enthalpie

t : temps

T : température

Figure 3-11 : Courbe d'analyse DSC.

Il existe deux grands types d'appareils d' (DSC) où (ACD), dont l'un rentre dans la catégorie des microcalorimètres diathermes à conduction (ACD à fluxmètre thermique). Et l'autre dans la catégorie des microcalorimètres diathermes à compensation (ACD à compensation de puissance). [28]

II.1.4.1.a. DSC à fluxmètre thermique :

Cette méthode de calorimétrie fluxmétrique est fondée sur le principe du calorimètre **Tian-Calvet** qui permet, des mesures quantitatives exactes même sur des systèmes ouverts, c'est-à-dire échangeant de la matière avec le milieu extérieur pendant la mesure calorimétrique elle-même.



Figure 3-12 : Calorimètre Tian-Calvet.

Le système (figure3-12) est constitué d'un bloc thermostatique enveloppant complètement la zone expérimentale dans laquelle se trouve le capteur sensible, lui-même enveloppant la zone où est placé l'échantillon. Le capteur, qui est une thermopile, contrôle ainsi la totalité des échanges thermiques entre l'échantillon et l'environnement formé par l'enceinte thermostatique.

Une sensibilité élevée est obtenue par un grand nombre d'éléments thermocouples constituant le fluxmètre : environ 200 thermocouples Pt-PtRh (type S) en série enveloppant chacune des deux cellules de 20 Cm³ d'un calorimètre Tian-Calvet haute température.

Cette sensibilité peut être encore doublée en fonctionnement isotherme, les seuils de sensibilité de mesure sont de l'ordre de 30 μ W en programmation de température et de 15 μ W pour une expérience à température constante. Ils peuvent être améliorés d'un facteur 10 pour des appareils limités à 650K et de construction presque entièrement métallique, comme cela est représenté sur la figure3-13.

Aux températures plus élevées, les principaux éléments du thermostat et de la thermopile (hormis les thermocouples et les résistances chauffantes ou de mesure) sont habituellement en alumine.

Une simplification de construction intéressante est obtenue en plaçant une thermopile unique entre la cellule d'expérience et la cellule de référence : on s'affranchit alors de bien des problèmes d'ajustage, de dilatation et de cohésion, mais au détriment, malheureusement, de l'effet intégrateur et de la sensibilité. [28]

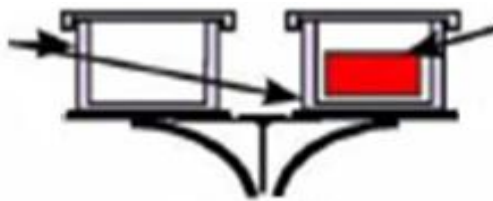


Figure 3-13 : DSC à fluxmètre thermique. [5]

II.1.4.1.b. DSC à compensation de puissance :

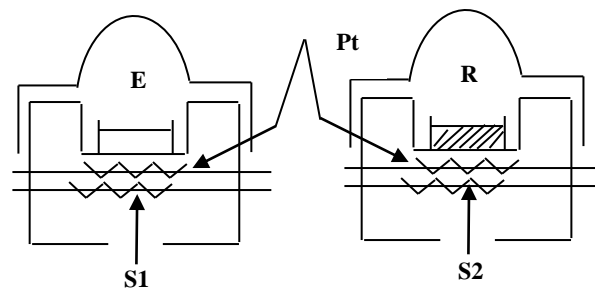
Dans les systèmes à compensation de puissance (figure 3-14), l'échantillon et la référence sont pourvus chacun d'éléments chauffants S1 et S2. Il existe deux boucles de contrôle de la température.

L'une sert à programmer l'augmentation de température de l'échantillon ou de la référence à une vitesse prédéterminée qui est enregistrée. La seconde boucle permet, lorsqu'un déséquilibre thermique existe entre la substance et la référence (à cause, par exemple, d'un effet exothermique ou endothermique dans l'échantillon), d'ajuster la puissance d'entrée de manière à réduire à néant cette différence : c'est le principe de la compensation de puissance. Cet ajustement de la puissance de chauffe se fait de façon continue et automatique.

Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie à l'échantillon et à la référence, dH/dt , est enregistré. On mesure simultanément la température moyenne de l'échantillon et de la référence.

On enregistre la puissance de compensation, dH/dt , en fonction de la température (ou du temps t , sur le même axe).

La sensibilité de ces appareils est souvent de l'ordre de 0.1 mW <<pleine échelle>>. Normalement, quelques milligrammes d'échantillon sont utilisés. La plage d'utilisation en température va de -175 à +725 °C (balayage d'azote liquide).



- E : échantillon
- R : référence
- S₁, S₂ : résistances chauffantes
- Pt : résistance thermométrique

Figure 3-14 : principe d'un appareil DSC à compensation de puissance

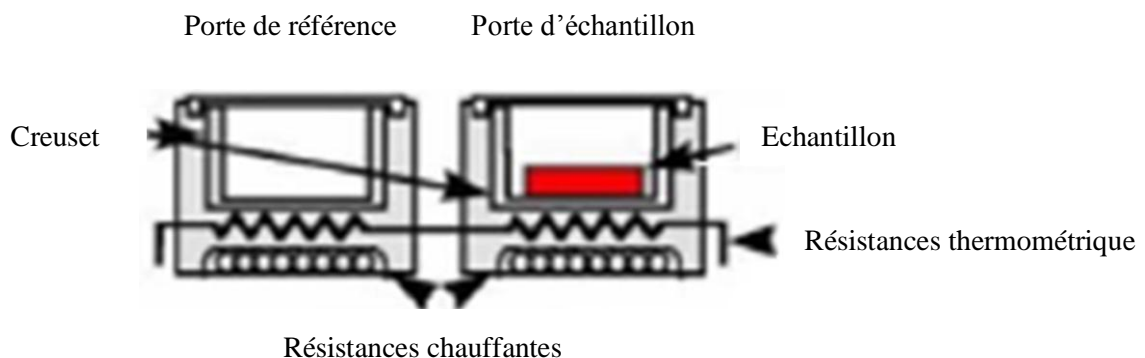


Figure 3-15 : DSC à compensation de puissance

II.1.4.2. Principe de la méthode :

L'appareil fonctionne selon le principe de la compensation des puissances à la suite de la réaction d'isomérisation (exothermique) il se produit une différence de température entre l'échantillon et la référence, pour la combler la température de la tête de mesure de l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que de façon continue et automatique la tête de mesure de la référence s'ajuste grâce à la puissance de chauffe.

On enregistre un signal dH/dt qui est proportionnel à la différence de chaleur. [28]

II.1.4.3. L'appareillage :

Le dispositif comprend cinq sous-ensembles fonctionnels :

Partie (1): Elle correspond au bloc calorimétrique détaillé sur la figure 3-16:

Le four est traversé selon la longueur par deux tubes cylindriques d'alumine frittée, parallèles et symétriques. Le premier reçoit l'échantillon, la deuxième reçoit le témoin.

Chacun des tubes est entouré par un réseau des thermocouples différentiels qui constitue son fluxmètre. Les deux fluxmètres montés en opposition constituent le capteur calorimétrique.

La partie externe de l'enceinte est maintenue à température constante par une circulation d'eau.

Partie (2) : Le coffret d'alimentation regroupe trois fonctions :

- Alimentation générale électrique.
- Étage de puissance de la régulation de température.
- Contrôle de la circulation d'eau.

Partie (3) : Le sous-ensemble électrique de base comporte trois éléments :

- Le régulateur de température du four. Ce régulateur est à action proportionnelle, intégrale et dérivée.

- Le programmeur de température : ce programmeur à fonctionnement numérique permet un choix étendu des cycles thermiques (pentes et paliers) et assure une reproductibilité rigoureuse des cycles successivement répétés.

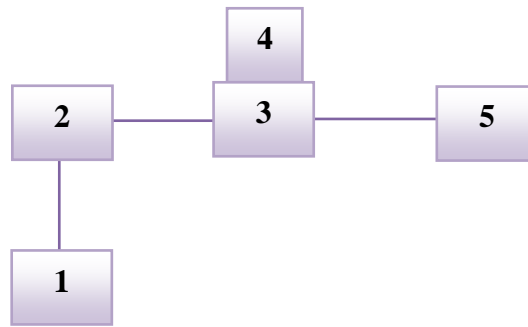
- L'amplificateur de mesure du signal calorimétrique : l'amplitude du signal peut être réglé à l'aide de potentiomètre. Ceci permet de travailler sous différentes sensibilités pré-réglées, comprises dans la gamme 25 μV à 1 Volt.

Partie (4) : Elle comporte deux éléments :

- Un voltmètre numérique de calibre nominal $\pm 1V$. L'affichage de la tension est effectué sur ± 10000 points. Il est destiné à traduire, sous forme numérique, le signal analogique. Dans ce but, son entrée est reliée à la sortie de 1 Volt de l'amplificateur de la partie (3).

Partie (5) : Ce sous-ensemble est constitué des éléments suivants :

- Une unité centrale.
- Un lecteur de diskette associé.
- Une imprimante.



1. Bloc calorimétrique.
2. Coffret d'alimentation
3. Sous-ensemble d'électronique de base
4. Sous-ensemble d'électronique numérique
5. Sous-ensemble de traitement

Figure 3-16 : Sous-ensemble de calorimétrie. [28]

II.1.4.4. Les avantages :

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) présente les avantages suivants :

- La disponibilité du matériel sur le plan commercial est certainement l'aspect positif le plus souvent avancé.

- La calorimétrie offre un domaine de température de travail très large. Les autres techniques font généralement appel, pour un tel domaine, à plusieurs appareils.

D'autres parts, les mesures peuvent être effectuées aussi en descente qu'en montée de température.

- Un autre avantage important de la calorimétrie tient dans la faible quantité d'échantillon nécessaire (très inférieur au cm^3). Cet argument peut être décisif pour le choix de cette technique. Enfin, sur le plan pratique, la calorimétrie apparaît comme étant de mise en œuvre très rapide. [28]

II.1.5. Conclusion

L'analyse thermique regroupe l'ensemble des techniques permettant la mesure d'une propriété physique d'une substance en fonction de la température, lorsque cette substance est soumise à une variation contrôlée de température.

Cette méthode essentiellement quantitative fournit des informations sur tous les transferts de matière entre un échantillon et le milieu environnement, qu'ils soient d'origine chimique ou physique.

L'utilisation des petits échantillons minimise les gradients thermiques et permet d'avoir des réactions proches de l'équilibre thermodynamique.

Cette technique est particulièrement bien adaptée à la mesure des cinétiques de réaction. [28]

II.2. Diffraction des rayons X

II.2.1. Introduction

Découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, les rayons X sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la *radiographie*, la *spectroscopie* et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques ont une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

Un cristal est un agencement d'atomes, d'ions ou de molécules, avec un motif se répétant périodiquement dans les trois dimensions. Les distances interatomiques sont de l'ordre de l'Ångström, du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X : un cristal constitue donc un réseau 3D qui peut diffracter les rayons X.

II.2.2. Intérêt de la diffraction des rayons X

Dans un cristal parfait une famille de plans réticulaires en position de Bragg diffracte les rayons X et donne lieu à un pic de diffraction.

Pour un corps amorphe, seules une ou plusieurs bosses amorphes sont observées.

La présence d'une phase cristalline à l'intérieur d'une matrice amorphe donnera des raies de diffraction qui se superposeront à la bosse amorphe. Ainsi théoriquement le taux de cristallinité pourra être déterminé ; la largeur des pics permette d'avoir une idée de la taille des cristallites.

Les mesures de diffraction X à température ambiante ont été effectuées en réflexion au moyen d'un banc de diffraction, qui comprend :

- Source de rayonnement X caractéristique de la raie $K\alpha$ Cu ($\lambda=0.154 \text{ nm}$)
- Platine de goniomètre à angle d'incidence fixe.
- Détecteur de courbe proportionnel renferme un mélange gazeux en (argon +15% d'éthane) sous une tension de 9.7 KV.

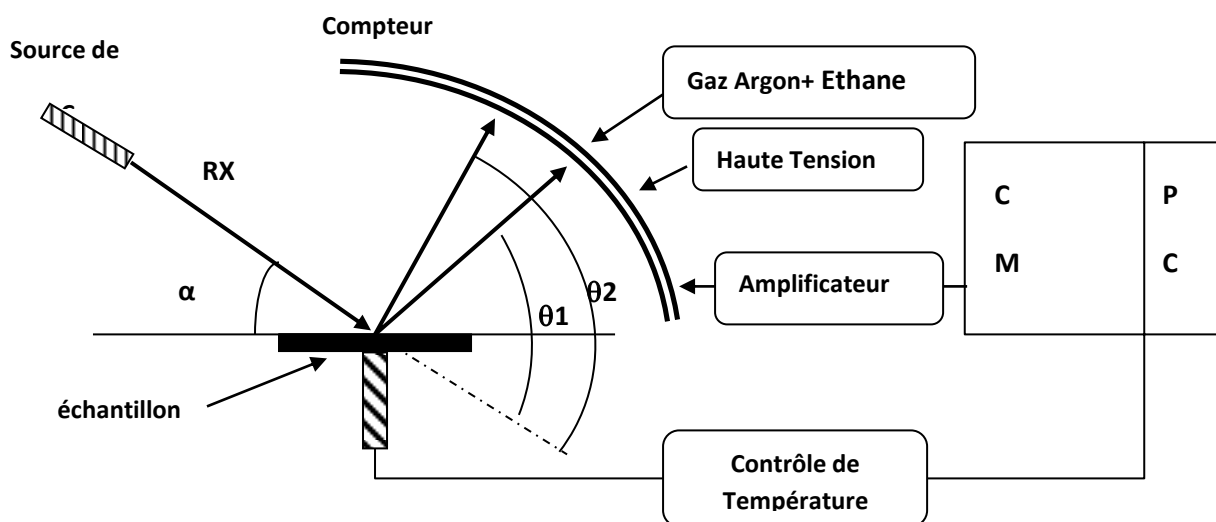


Figure 3-17 : Schéma d'un banc de diffraction des rayons X.

Les enregistrements donnent l'intensité en fonction de l'angle de diffraction.

II.2.3. Caractérisation des échantillons par diffraction des RX

II.2.3.1. structure de phases cristallines

Le diagramme de diffraction fournit des informations sur le degré de désordre dans le matériau. En particulier, dans un polymère semicristallin, le diffractogramme de rayons X se présente sous la forme de pics caractérisant la phase cristalline. On peut déterminer aussi le type de la phase cristalline ainsi que sa proportion.

La position angulaire des pics de diffraction caractéristiques d'un assemblage cristallin est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Où d_{hkl} : Distance inter-réticulaire

θ : Angle d'incidence (diffraction).

λ : Longueur d'onde du rayon incident.

II.2.3.2. Taux de cristallinité

Le diffractomètre fournit des diagrammes de diffractions sous forme des raies, si l'échantillon est totalement cristallin, alors que celui des échantillons amorphe ne comporte qu'une bosse.

Dans le cas des polymères semi-cristallins les deux types de diagrammes sont superposés (figure 3-18)

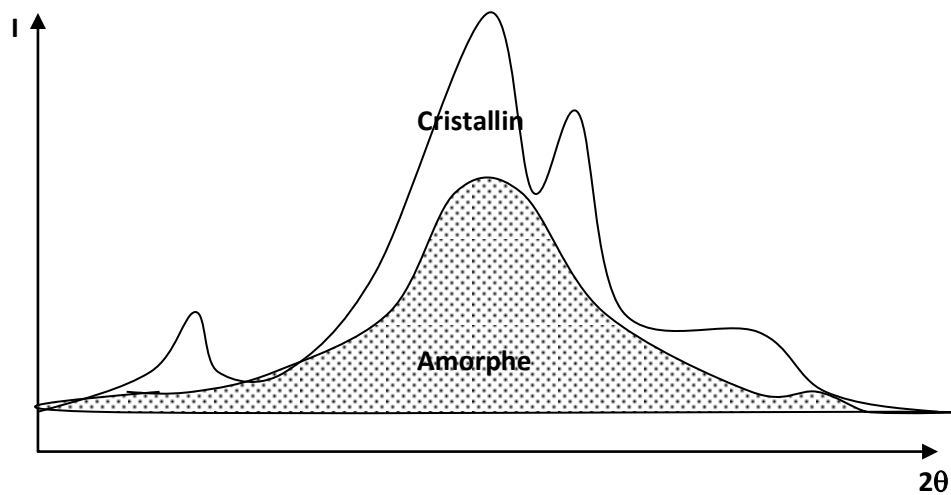


Figure 3-18 : Spectre de diffraction de RX d'un polymère semi-cristallin.

Le taux de cristallinité est calculé d'après la formule :

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a}$$

Où : A_c : Aire de surface du pic cristallin.

A_a : Aire de la bosse amorphe.

II.2.3.3. Epaisseur des lamelles

Les pics de diffraction sont infiniment minces lorsque le cristal a des dimensions infinies. L'élargissement des raies peut être relié aux dimensions des cristallites. Nous pouvons évaluer les dimensions moyennes des cristallites en se basant sur la formule de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\delta(2\theta)\cos\theta}$$

D_{hkl} : Dimension apparente des cristallites perpendiculairement au plan (hkl).

$\delta(2\theta)$: Largeur à mi-hauteur du pic.

II.2.4. Conclusion

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet de déterminer les positions des atomes dans un cristal, et le type de structure cristalline, les phases cristallisées, et le taux de cristallinité dans les systèmes semi-cristallins. [30]

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons exposer et discuter les résultats obtenus par les différentes techniques expérimentales.

II. Analyse par diffraction des rayons X

Les manipulations de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de type « X'pert PRO » à laboratoire de Centre d'Etudes et de services Technologiques de l'Industrie des Matériaux de construction (CETIM) BOUMERDES.

Les résultats de cette analyse sont illustrés sur les diffractogrammes des quatre échantillons.

Nous donnons aux tableaux ci-dessous les caractéristiques des pics.

Tableau 4-1 : Les caractéristiques des pics d'échantillon N° 01(MNC19).

| | <i>2θ</i> | <i>FWHM</i> | <i>Area[cts*2Th.]</i> | <i>Backgr.[cts]</i> | <i>d[A°]</i> | <i>Height[cts]</i> | <i>Rel.Int.[%]</i> |
|----------|-----------|-------------|-----------------------|---------------------|--------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 32.1594 | 0.2448 | 278.63 | 1124.11 | 2.78112 | 853.64 | 63.58 |
| 2 | 34.7653 | 0.1632 | 81.59 | 1060.00 | 2.57839 | 374.94 | 27.93 |
| 3 | 36.6493 | 0.1632 | 292.15 | 1099.00 | 2.45005 | 1342.60 | 100.00 |
| 4 | 43.5547 | 1.6320 | 393.91 | 1426.20 | 2.07627 | 181.03 | 13.48 |
| 5 | 47.9025 | 0.3264 | 131.72 | 1423.00 | 1.89748 | 302.66 | 22.54 |
| 6 | 56.9445 | 0.2448 | 186.12 | 1170.17 | 1.61579 | 570.23 | 42.47 |

Tableau 4-2 : Les caractéristiques des pics d'échantillon N°02(MNC45).

| | <i>2θ</i> | <i>FWHM</i> | <i>Area[cts*2Th.]</i> | <i>Backgr.[cts]</i> | <i>d[A°]</i> | <i>Height[cts]</i> | <i>Rel.Int.[%]</i> |
|----------|-----------|-------------|-----------------------|---------------------|--------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 8.6501 | 1.9584 | 337.55 | 1315.97 | 10.21417 | 129.27 | 15.43 |
| 2 | 32.1593 | 0.2448 | 273.42 | 1081.12 | 2.78113 | 837.69 | 100.00 |
| 3 | 34.8221 | 0.2448 | 68.55 | 1015.00 | 2.57431 | 210.01 | 25.07 |
| 4 | 36.6995 | 0.1428 | 151.48 | 1031.00 | 2.44682 | 795.57 | 94.97 |
| 5 | 43.5221 | 1.6320 | 514.32 | 1462.28 | 2.07775 | 236.36 | 28.22 |
| 6 | 47.9092 | 0.4896 | 118.87 | 1490.65 | 1.89723 | 182.10 | 21.74 |
| 7 | 56.9418 | 0.2856 | 187.84 | 1223.33 | 1.61586 | 493.27 | 58.88 |

Tableau 4-3 : Les caractéristiques des pics d'échantillon N° 03(MAC50)

| | 2θ | FWHM | Area[cts*2Th.] | Backgr.[cts] | d[A°] | Height[cts] | Rel.Int.[%] |
|----------|-----------|-------------|-----------------------|---------------------|--------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 32.2483 | 0.1632 | 206.64 | 1005.00 | 2.77366 | 949.63 | 82.79 |
| 2 | 34.9263 | 0.2856 | 116.89 | 989.00 | 2.56687 | 306.96 | 26.76 |
| 3 | 36.7584 | 0.3264 | 499.20 | 1022.00 | 2.44303 | 1147.07 | 100.00 |
| 4 | 43.6233 | 0.9792 | 177.74 | 1284.23 | 2.07317 | 136.13 | 11.87 |
| 5 | 48.0095 | 0.3264 | 124.36 | 1291.00 | 1.89350 | 285.75 | 24.91 |
| 6 | 57.0444 | 0.2448 | 210.23 | 1096.00 | 1.61319 | 644.08 | 56.15 |

Tableau 4-4 : Les caractéristiques des pics d'échantillon N°04(MSIHRSAR8)

| | 2θ | FWHM | Area[cts*2Th.] | Backgr.[cts] | d[A°] | Height[cts] | Rel.Int.[%] |
|----------|-----------|-------------|-----------------------|---------------------|--------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 29.9467 | 0.2448 | 47.77 | 638.27 | 2.98138 | 638.27 | 146.37 |
| 2 | 32.2685 | 0.9792 | 89.88 | 585.00 | 2.77197 | 585.00 | 68.84 |
| 3 | 36.7674 | 0.2448 | 58.90 | 597.94 | 2.44245 | 597.94 | 180.45 |
| 4 | 43.5724 | 0.4896 | 116.02 | 851.24 | 2.07547 | 851.24 | 177.73 |

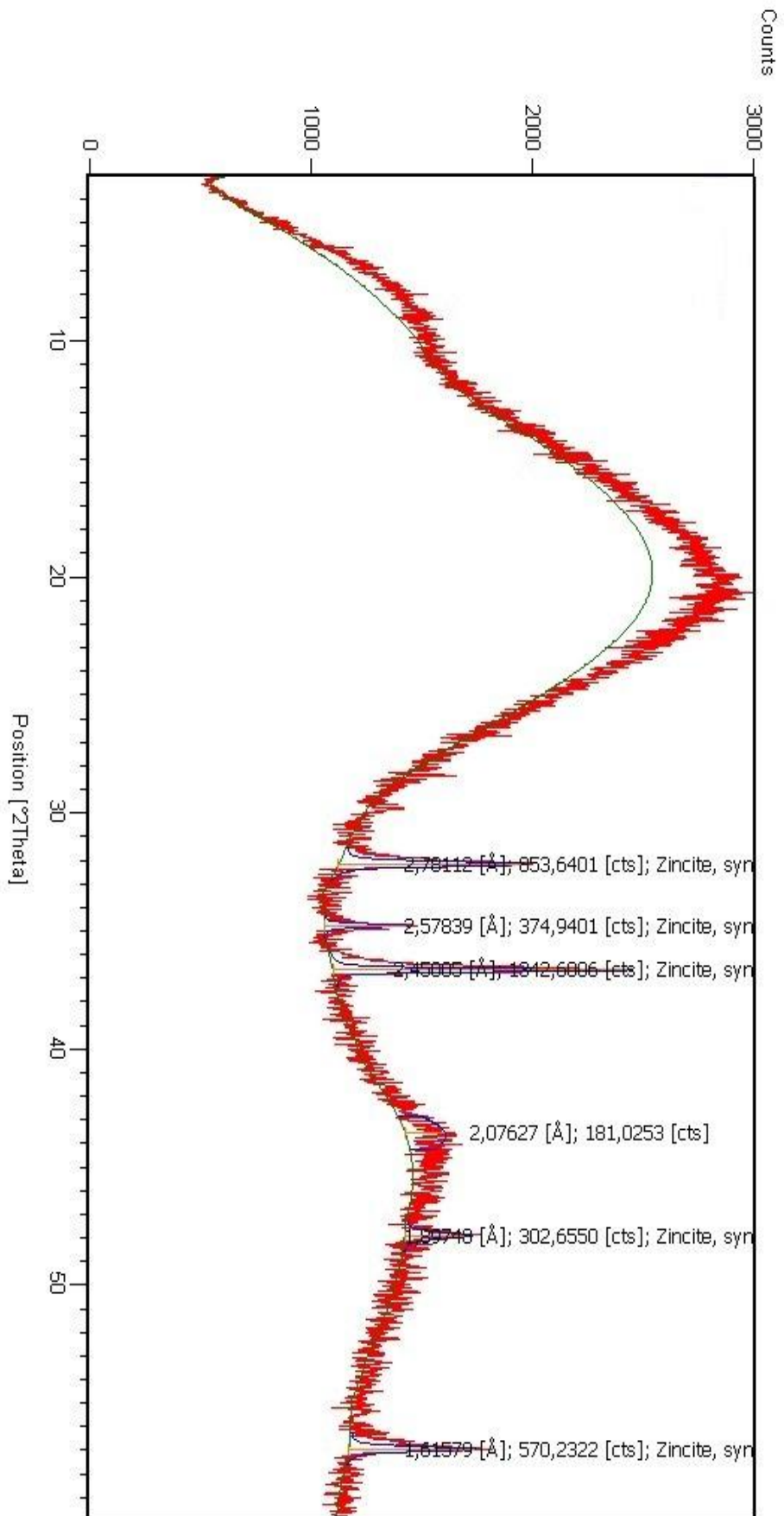


Figure 4-1 : diffractogramme DRX d'échantillon N°01 (MNC19)

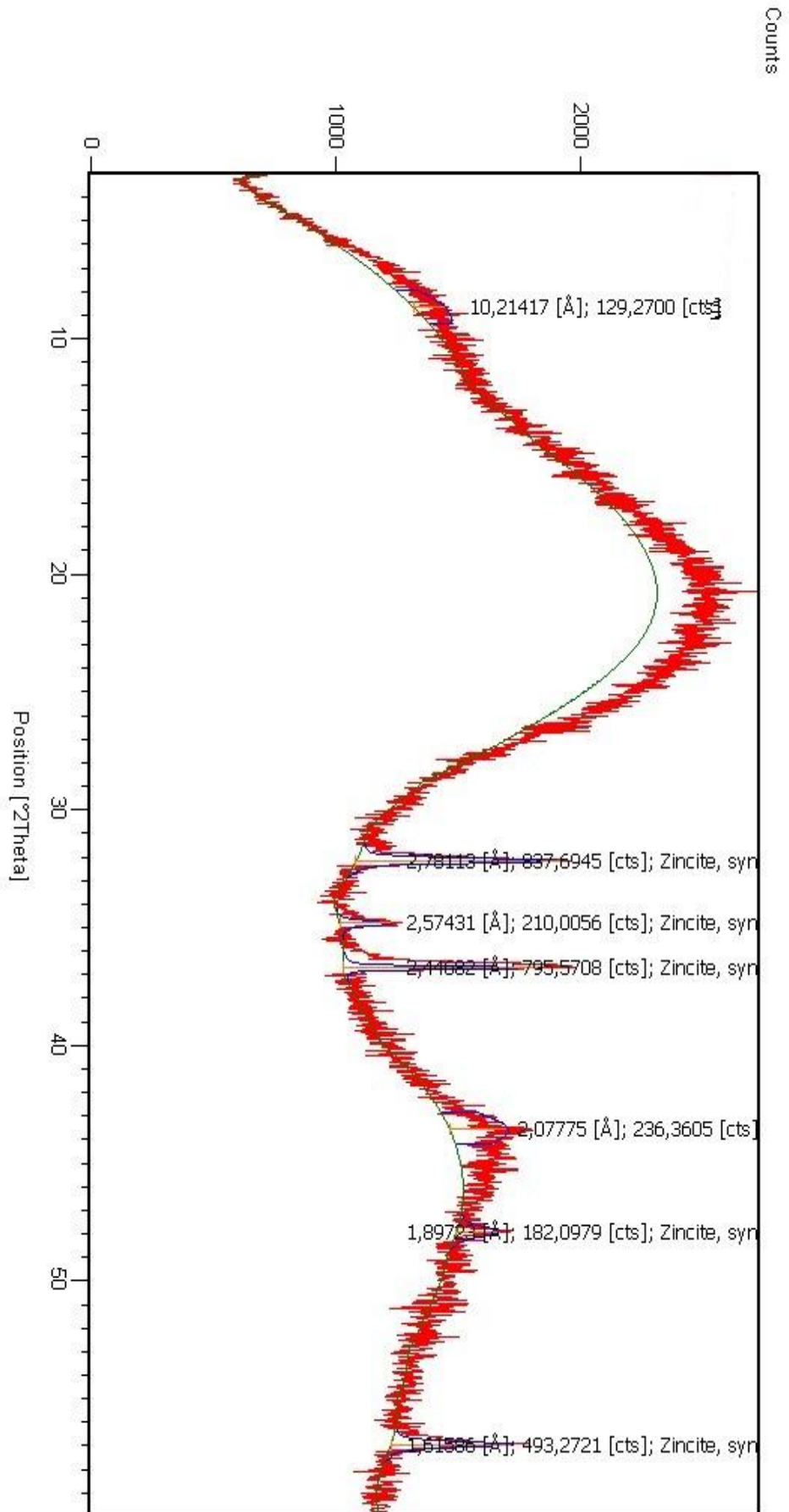


Figure 4-2 : diffractogramme DRX d'échantillon N°02 (MNC45)

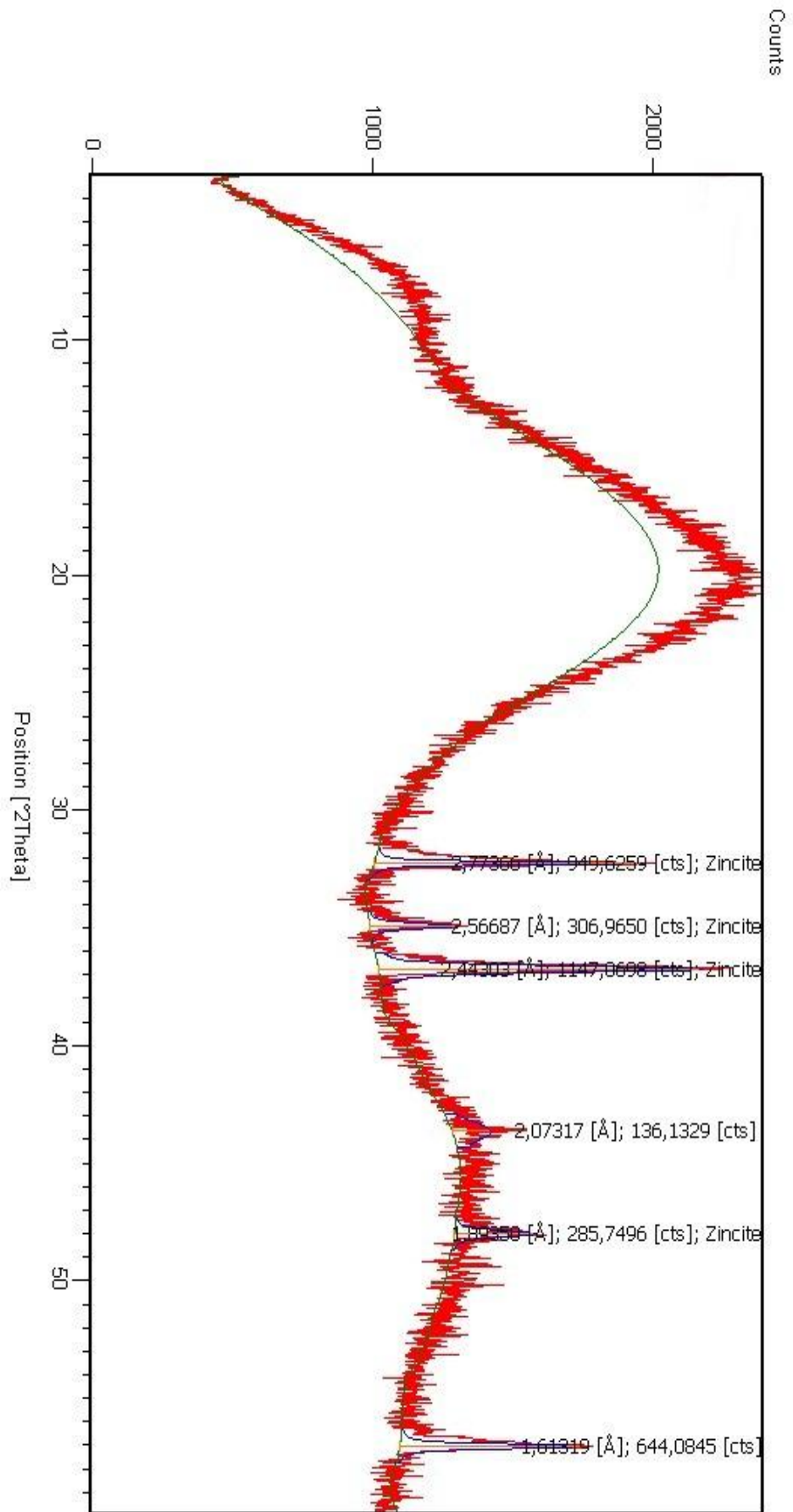


Figure 4-3 : diffractogramme DRX d'échantillon N°03 (MAC50)

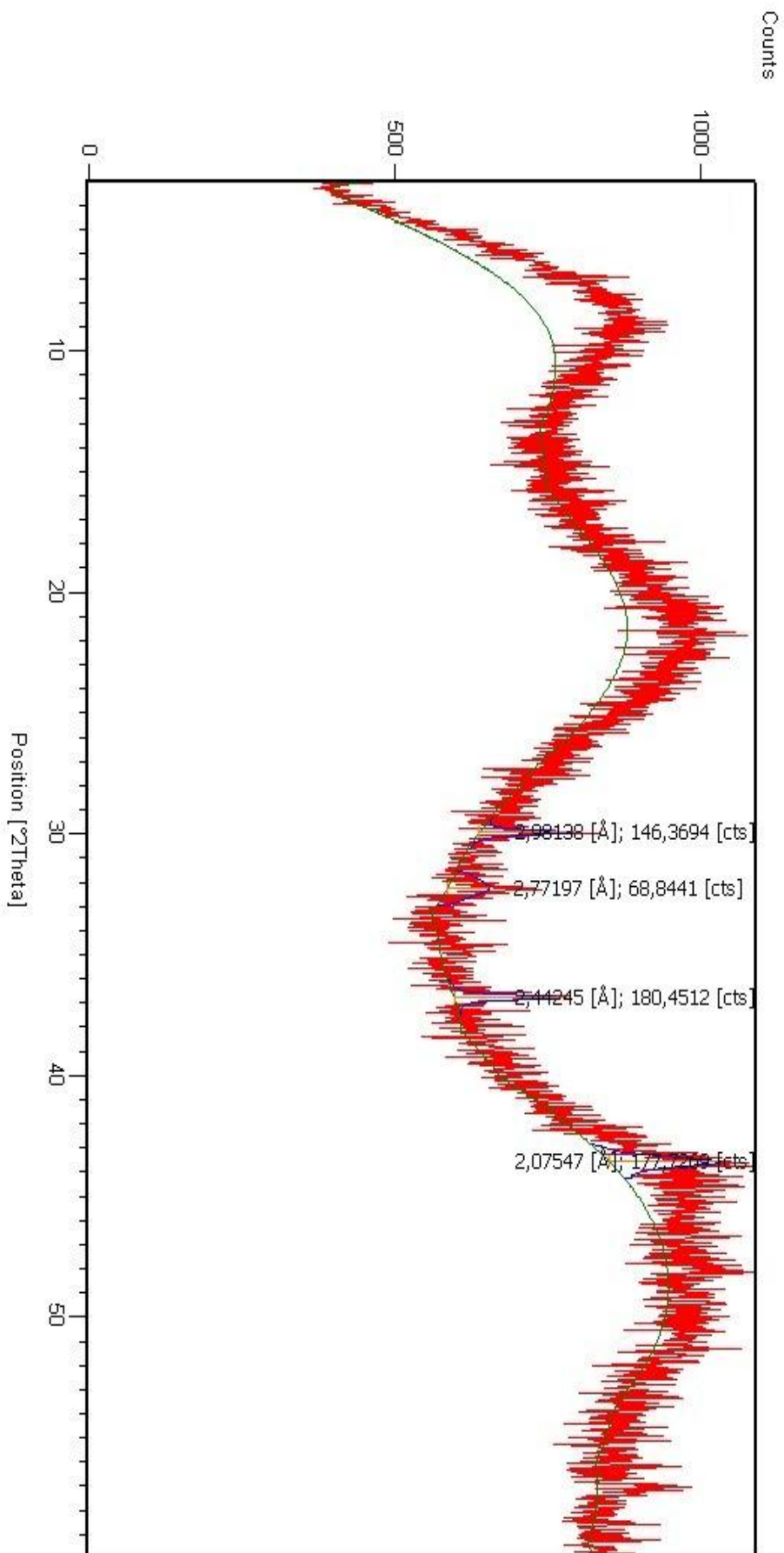


Figure 4-4 : diffractogramme DRX d'échantillon N°04 (MSIHRSAR8)

- d'après les résultats obtenus nous remarquons que l'apparition des pics d'oxyde de zinc (ZnO) dans les quatre échantillons et dans l'intervalle de $2\theta = [32.1594, 34.7653, 36.6493, 47.9025, 56.9445]$.
- le nombre de pics dans les diffractogrammes diffère
 - Dans l'échantillon 1 et 3 apparition de 6 pics ;
 - Dans l'échantillon 2 apparition de 7 pics ;
 - Dans l'échantillon 4 apparition de 4 pics.

On outre on remarque qu'il dans l'échantillon 2 un pic de $2\theta = 8.6501$ dont le composé est indéfini

- En plus des pics indiquant la présence de la partie cristalline dans les échantillons, nous avons constaté la présence des bosses amorphes, ce qui confirme que la structure des échantillons qui sont des polymères semi cristallin (ces échantillons sont semi cristallin après l'ajoute des cristaux des adjuvants comme le ZnO, mais avant ca ils sont des matériaux totalement amorphe).
- On peut dire aussi que la partie amorphe comporte la silice et le noir de carbone.

Donc ces deux charges sont introduites dans les matrices sous forme vitreuse (amorphe).

Calcul du taux de cristallinité

En calculant l'aire des pics cristallins et l'aire de la bosse amorphe de chaque matériaux nous obtenons un taux de cristallinité de :

$$X_c = A_c / (A_c + A_a)$$

Pour l'échantillon 1

$$A_a = 0,4316$$

$$A_c = 0,0248$$

Ce qui donne :

$$X_c = 0.0543\%$$

Pour l'échantillon 2

$$A_a = 0,4555$$

$$A_c = 0,0261$$

Ce qui donne :

$$X_c = 0.0541\%$$

Pour l'échantillon 3

$$A_a = 0,433$$

$$A_c = 0,032$$

Ce qui donne :

$$X_c = 0.068\%.$$

Pour l'échantillon 4

$$A_a = 0,3595$$

$$A_c = 0,136$$

Ce qui donne :

$$X_c = 0.2744\%.$$

III. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées sur une machine de marque « NETZSCH type 204F₁ » à L'EMP ALGER.

Les résultats de cette analyse sont illustrés sur les thermogrammes des Cinq échantillons.

Nous donnons au tableau ci-dessous les caractéristiques thermiques

Tableau 4-5 : Les caractéristiques thermiques des échantillons

| | ΔC_p (J/g.k) | T_g (°C) | Pic endothermique | Pic exothermique |
|------------|--|-------------------------------------|-------------------|------------------|
| MNC19 | $\Delta C_{p1} = 0.120$ $\Delta C_{p2} = 0.177$ | $T_{g1} = -28.2$ $T_{g2} = -8.1$ | / | 1 |
| MNC45 | $\Delta C_p = 0.373$ | $T_g = -11.0$ | / | 1 |
| MSIHRSAR8 | $\Delta C_p = 0.229$ | $T_g = -13.4$ | 1 | / |
| MSHRS | $\Delta C_p = 0.198$ | $T_g = -16.1$ | 1 | / |
| MSIHRSAC75 | $\Delta C_p = 0.260$ | $T_g = -7.6$ | / | / |

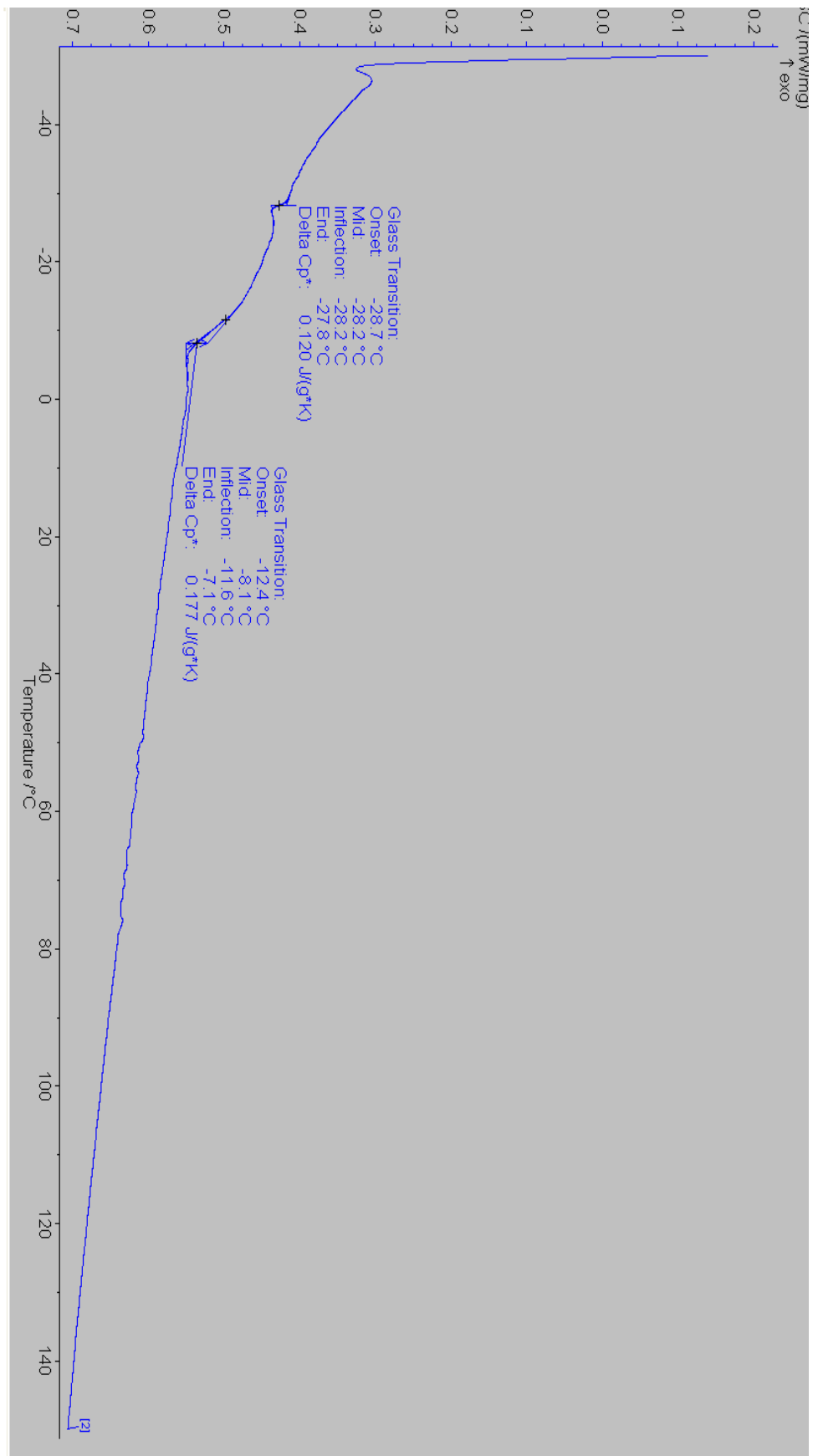


Figure 4-5 : Thermogramme DSC d'échantillon N°01 (MNC19)

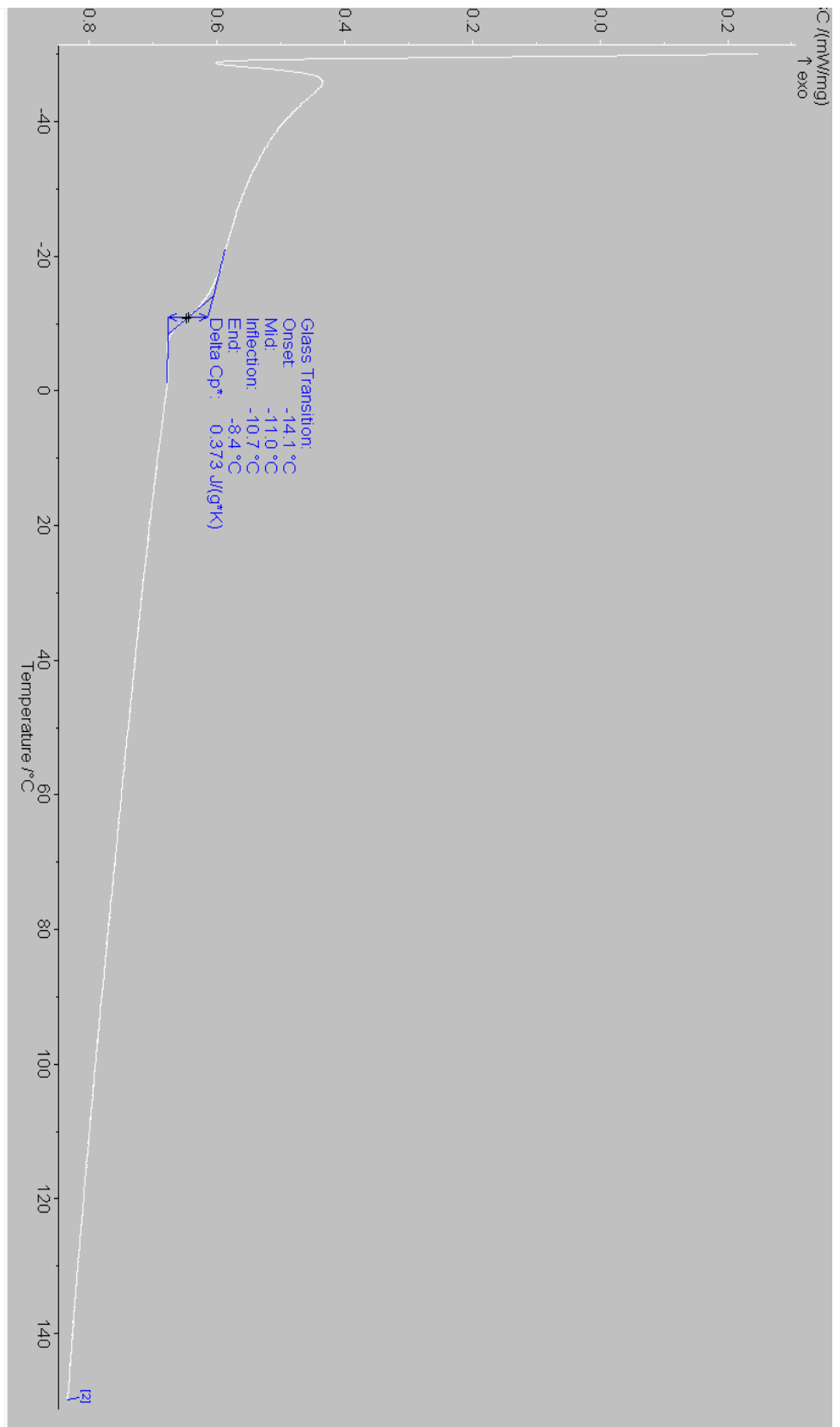


Figure 4-6 : Thermogramme DSC d'échantillon N°02 (MNC45)

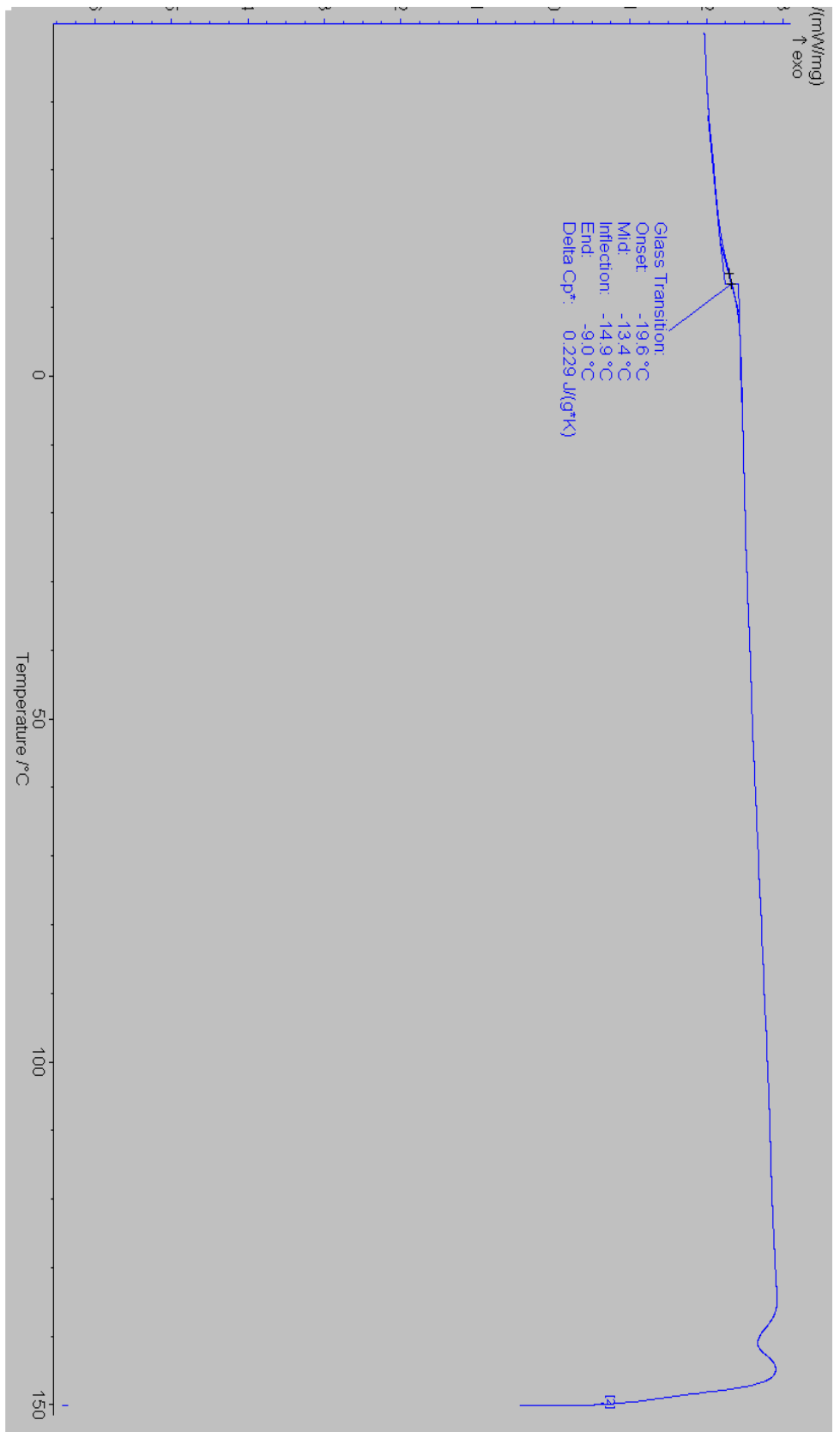


Figure 4-7 : Thermogramme DSC d'échantillon N°03 (MSIHRSAR8)

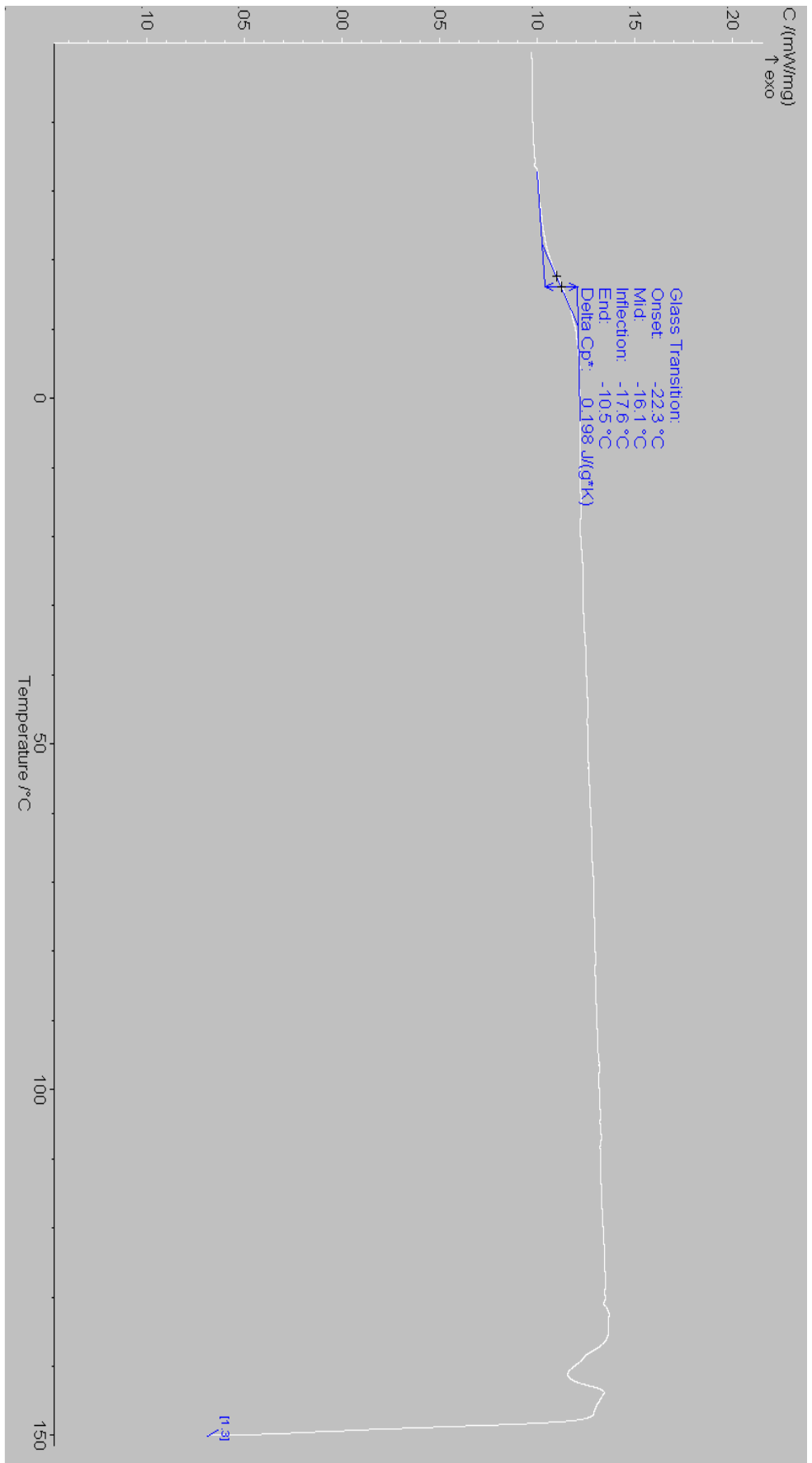


Figure 4-8 : Thermogramme DSC d'échantillon N°04 (MSHRS)

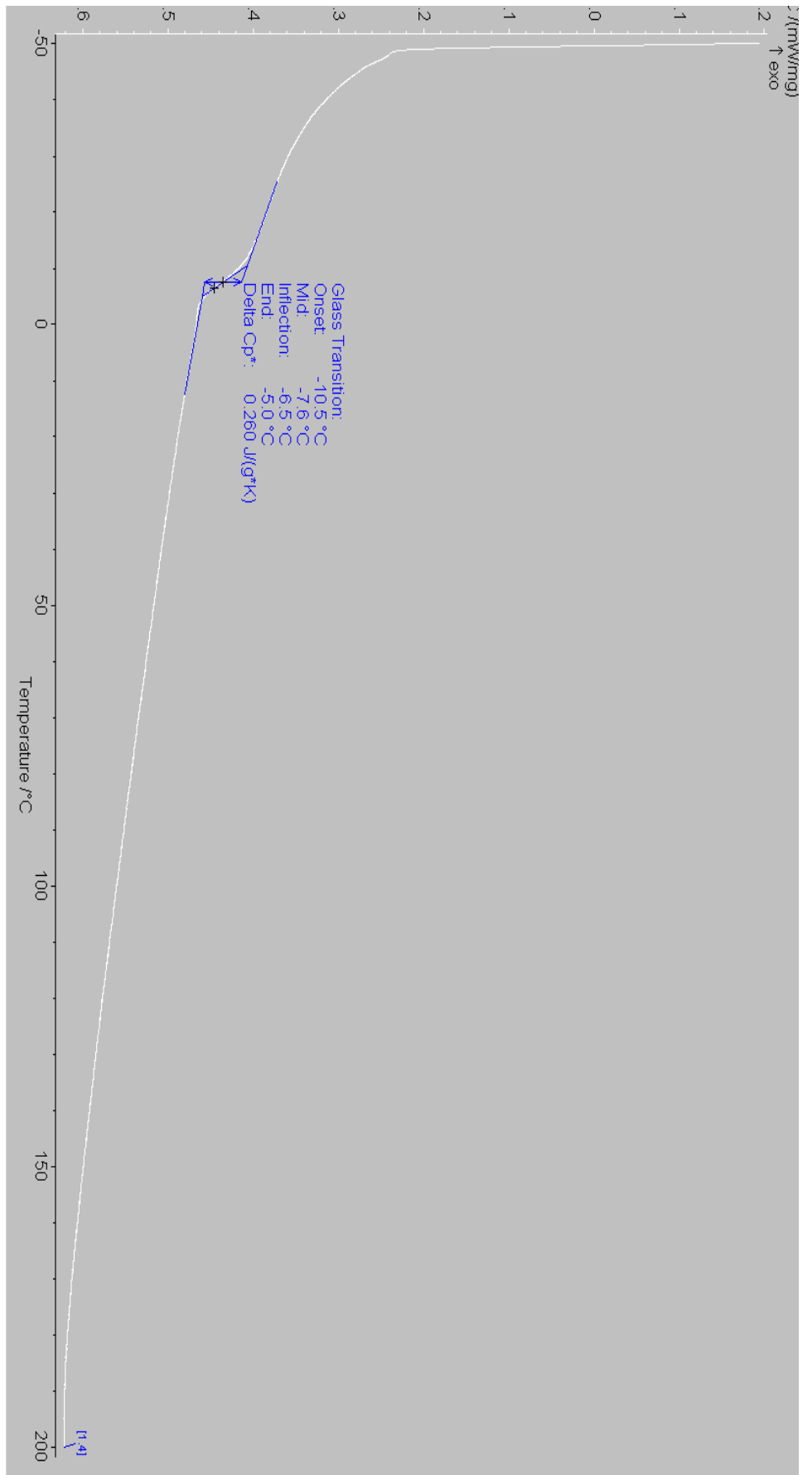


Figure 4-9 : Thermogramme DSC d'échantillon N°05 (MSIHRSACT5)

- Sur le thermogramme *N°01* on observe deux passages en température, dans le premier, on note la présence d'une transition vers $T_{g1} = -28.2^{\circ}\text{C}$, au cours de la seconde montée en température, on remarque qu'il y a un décalage de la transition vers $T_{g2} = -8.1^{\circ}\text{C}$, et on observe aussi un pic exothermique situé à $T = -48^{\circ}\text{C}$ qui correspond à la cristallisation du matériau.
- Nous remarquons sur le thermogramme *N°02* la présence d'un pic exothermique situé à $T = -50^{\circ}\text{C}$ environ, qui correspond à la cristallisation du matériau, mais l'aire de ce pic est d'autant plus grande que l'aire de pic de thermogramme *N°01*. la température de transition vitreuse T_g est $= -11.0^{\circ}\text{C}$.
- Sur les thermogrammes *N°03* et *N°04* on remarque la présence des pics endothermiques situés à $T = 140^{\circ}\text{C}$, et $T = 142^{\circ}\text{C}$ respectivement, mais dans ce cas ces pics correspondent à la fusion des cristallites. Les températures des transitions vitreuses sont $T_g = -13.4^{\circ}\text{C}$ et $T_g = -16.1^{\circ}\text{C}$ respectivement.
- Sur le thermogramme *N°05* on observe seulement une transition vitreuse vers $T_g = -7.6^{\circ}\text{C}$.

Les différents taux de charge influent fortement sur les températures de transition vitreuse T_g de ces matériaux, et on observe ce à partir du décalage remarquable de ces températures de transition vitreuse par rapport à la température de transition vitreuse de SBR pur (le SBR pur présente une température de transition vitreuse $T_g = -14^{\circ}\text{C}$).

Ce décalage de T_g est dû à la mobilité des différentes charges.

A partir de la comparaison entre les thermogrammes des échantillons chargés par le noir de carbone on peut dire :

- La présence des pics exothermiques, et la différence d'aire entre ces pics confirme que la teneur en noir de carbone favorise la cristallisation lors d'un cycle de refroidissement.
- L'apparition de deux passages en température dans l'échantillon *N°02* peut être due par des modifications chimiques ciblées au sein de la matrice ou un vieillissement chimique comme l'oxydation de ce polymère.

IV. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur une machine de marque « MTPSETARAM » à L'EMP ALGER.*

Le tableau ci-dessous représente les poids de chaque échantillon utilisé.

Tableau 4-6 : les poids des échantillons utilisés

| | Poids (mg) |
|--------------------|------------|
| <i>MNC19</i> | 3.10 |
| <i>MNC45</i> | 2.40 |
| <i>MSIHR SAR8</i> | 1.50 |
| <i>MSHRS</i> | 3.10 |
| <i>MSIHR SAC75</i> | 1.80 |

Les analyses sont réalisées sur ces échantillons, avec une vitesse de température (*de 10°C/min*) sous un débit de gaz inerte, dans l'intervalle de température de *0 à 300°C*, zone dans laquelle la dégradation des matériaux est étudiée.

L'analyse thermogravimétrique des échantillons permet d'acquérir l'évolution de la masse (la perte de masse) en fonction du temps et la température au sein du four.

Les résultats de cette analyse sont illustrés sur les thermogrammes des Cinq échantillons.

* La machine ATD et ATG de Guelma est tombée en panne lors des premières manipulations (carte de contrôle de la température défectueuse).

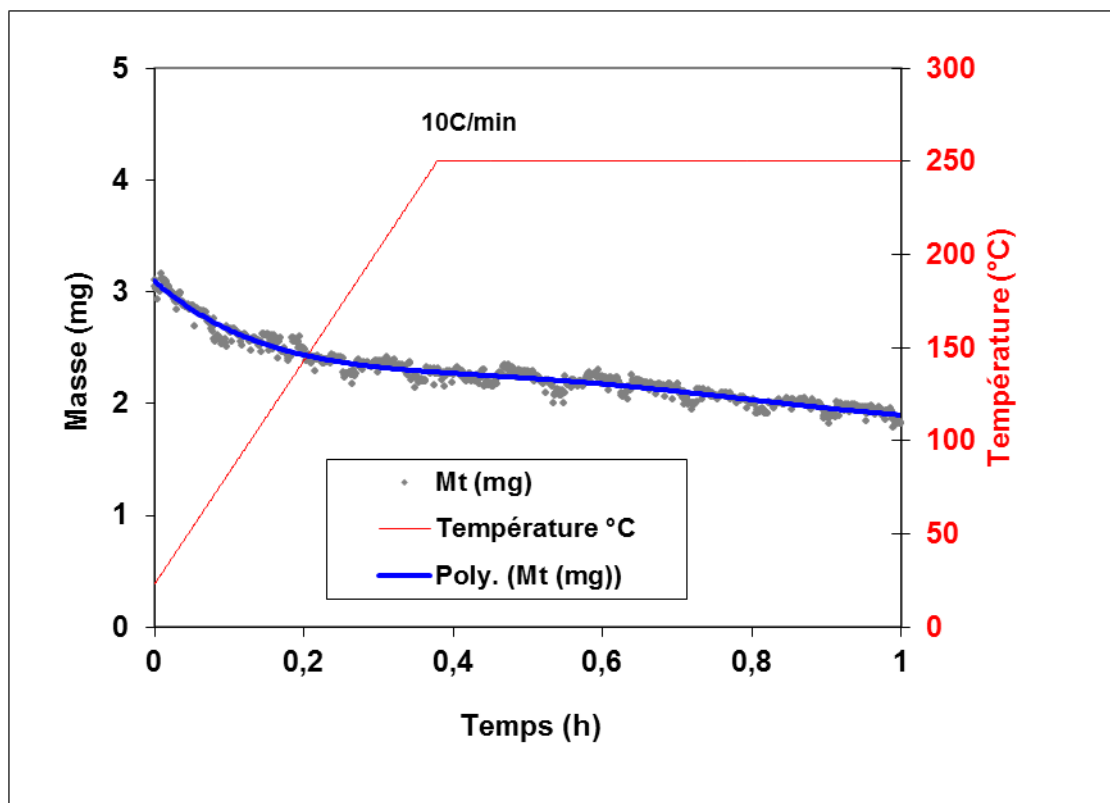


Figure 4-10 : Thermogramme ATG d'échantillon N°01(MNC19)

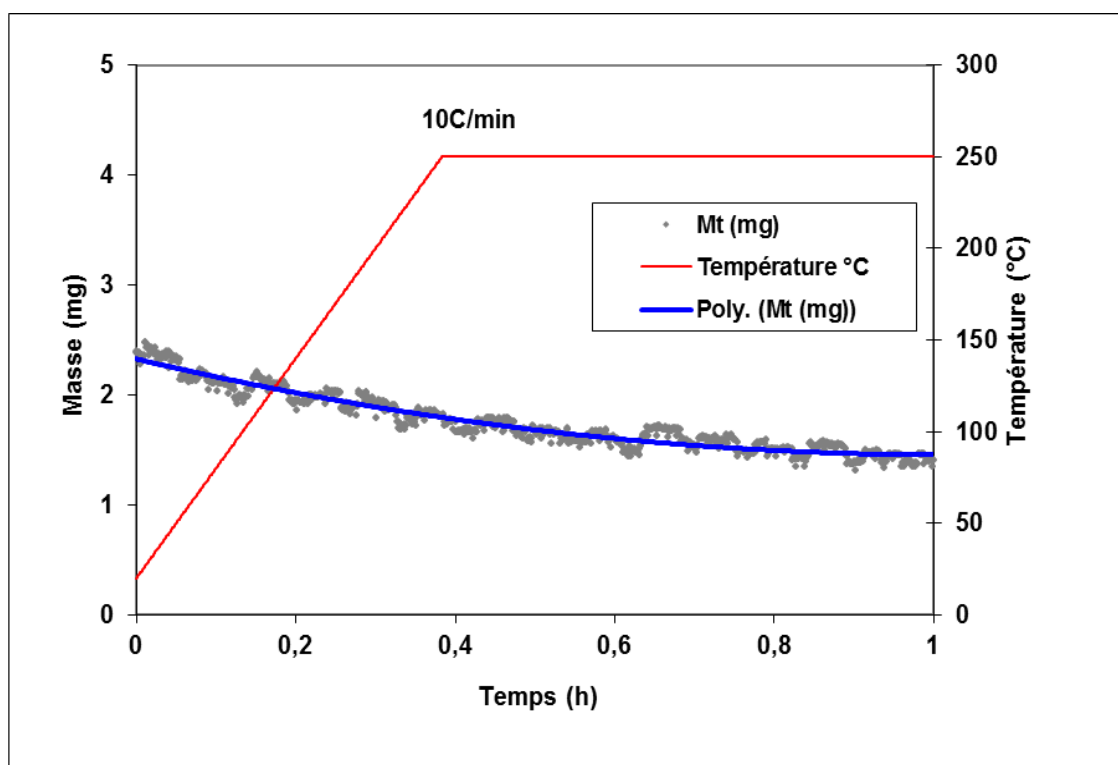


Figure 4-11 : Thermogramme ATG d'échantillon N°02(MNC45)

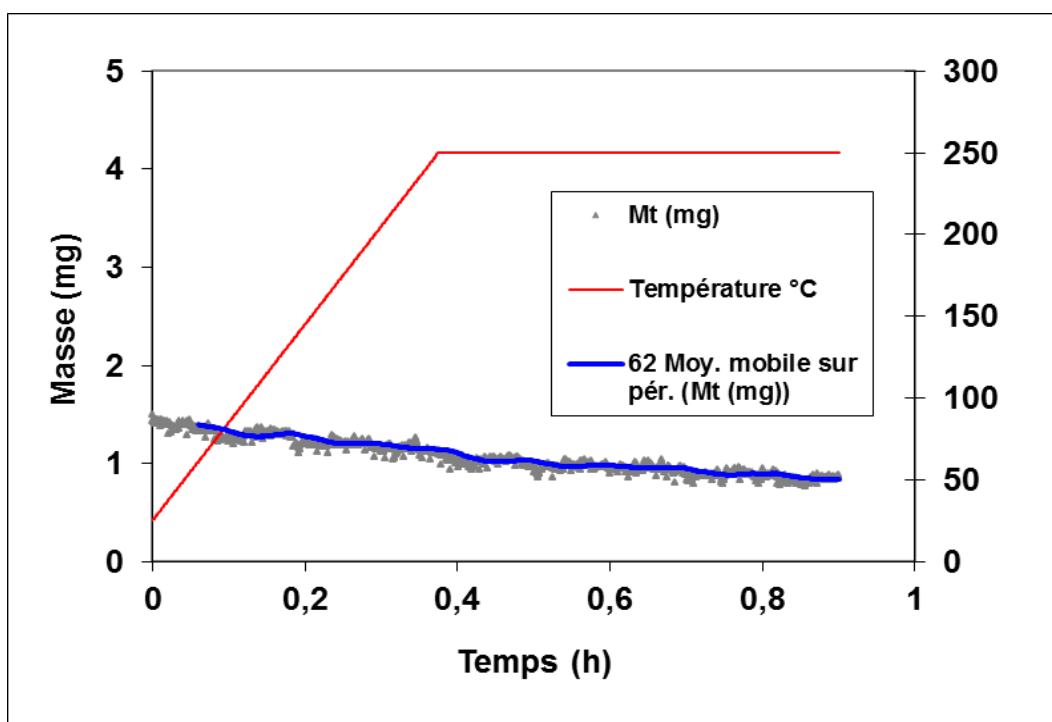


Figure 4-12 : Thermogramme ATG d'échantillon N°03(MSIHRSAR8)

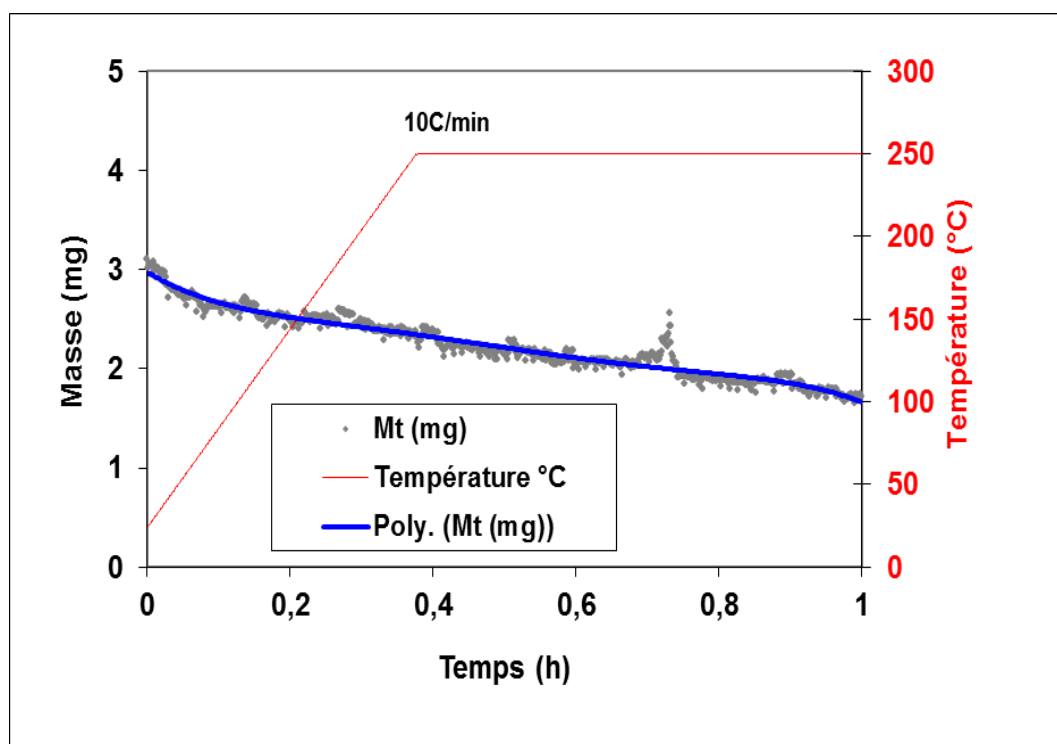


Figure 4-13 : Thermogramme ATG d'échantillon N°04(MSHRS)

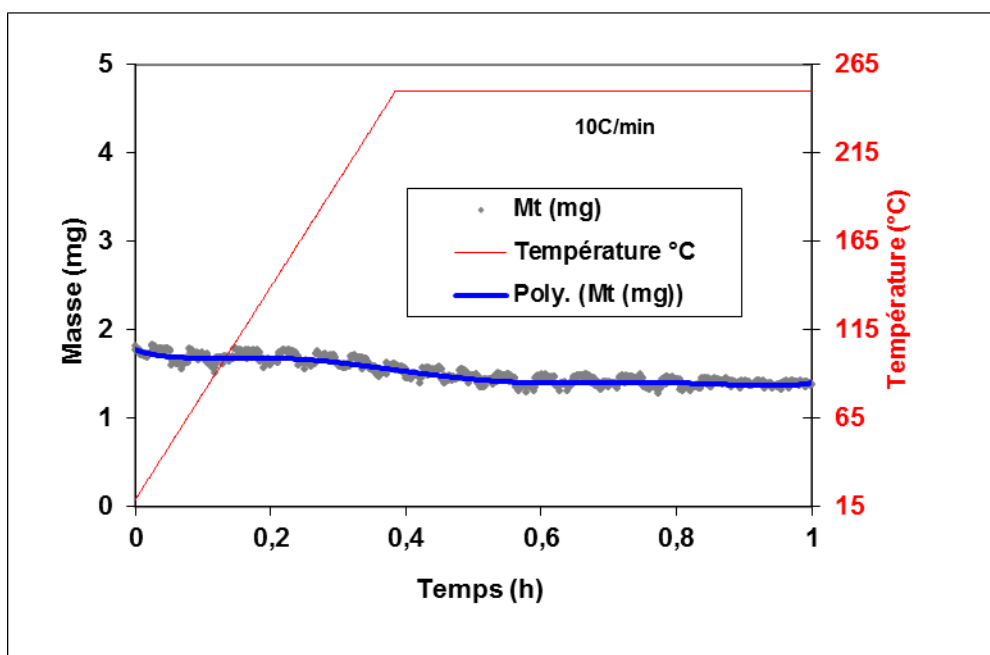


Figure 4-14 : Thermogramme ATG d'échantillon N°05(MSIHRSAC75)

- La **figure 4-10** représente l'évolution de masse d'un échantillon **N°01 (MNC19)** en fonction du temps et de la température avec une vitesse de balayage de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Vers **149°C**, une perte de masse importante (**22,59%**) est observée pendant 12 min. La perte de masse augmente si la température augmente jusqu'à **250°C** ; où on stabilise la température. La température reste à 250°C pendant une 48 min, mais on remarque une dégradation de ce matériau. La perte de masse totale due à cette dégradation (la première et deuxième dégradation) est de l'ordre de **50%** et elle comprise entre (0 à 250°C) pendant une heure.
- Pour l'échantillon **N°02 (MNC45 figure 4-11)**, on assiste un seul palier de dégradation. La perte de masse totale due à cette dégradation est de l'ordre de **44,59%** et elle comprise entre (0 à 250°C) pendant une heure.
- La **figure 4-12** représente l'évolution de masse d'un échantillon **N°03 (MSIHR SAR8)**, La perte de masse est représenté sur le thermogramme sous forme des paliers, il y a **6** paliers correspondes à 6 étapes de dégradation, on assiste à une première perte de masse (de l'ordre de **18%**), la perte de masse totale due à ces dégradations est de l'ordre de **49,33%** est comprise entre (0 à 250°C) pendant une heure.
- La **figure 4-13** représente l'évolution de masse d'un échantillon **N°04 (MSHRS)**. Une dégradation en deux étapes se produit, on assiste à une première perte de masse (de l'ordre de **20,64%**) à environ **140°C**, puis l'échantillon se dégrade jusqu'à une perte de masse totale de l'ordre de **45,48%**.
- Pour l'échantillon **N°05 (MSIHR SAC75 figure 4-14)**, Un seul palier de dégradation. Ce palier correspond à une perte de masse de l'ordre de **30,55%** et elle comprise entre (0 à 250°C) pendant une heure.
- Dans les cinq essais, la première perte de masse mesurée dans la gamme de température $100^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$ est attribuée à la déshydratation de la silice pour les échantillons (**MSIHR SAR8**, **MSHRS**, **MSIHR SAC75**) et le dégagement d'eau adsorbée sur l'échantillon pour les échantillons (**MNC19**, **MNC45**).
- Les autres étapes de dégradation montrent que l'évaporation des autres composés volatils (plastifiants, huiles) et l'émission du monoxyde de carbone (CO), et le dioxyde de carbone (CO₂).
Si la dégradation complète, la pyrolyse des polymères débute à 400°C environ (la dégradation du butadiène débute à 315°C , et de styrène à 440°C), à 600°C le noir de carbone est alors carbonisé. Donc seuls restent les composant inorganiques (donc la quantité de résidu représente les composant inorganiques sur tout de l'oxyde de zinc).

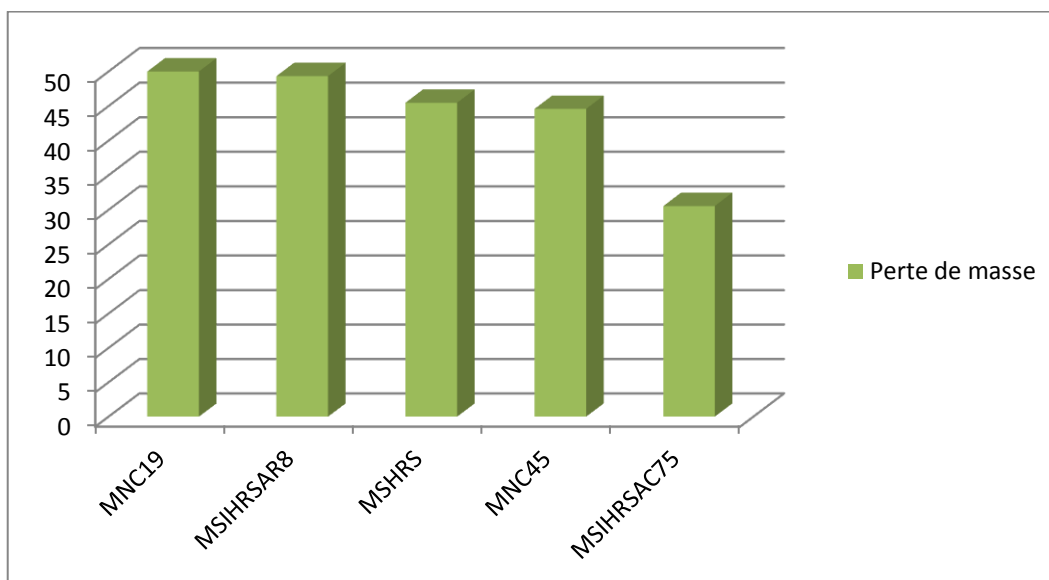


Figure 4-15 : les pourcentages des pertes des masses

- Lors de la comparaison entre les deux échantillons renforcés par le noir de carbone, on observe que la perte de masse dans l'échantillon renforcé par 45 phr de noir de carbone est moins que celle l'échantillon renforcé de 19 phr.
- Donc la quantité de noir de carbone favorise la diminution de perte de masse lors d'une dégradation thermique.
- Les résultats relatifs aux échantillons renforcés par la silice montrent que l'échantillon traité par l'agent de couplage apparaît une faible perte par rapport les autres échantillons.

V. Conclusion

A partir de ces trois techniques utilisées dans ce travail, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La diffraction des rayons X ne permet pas de déceler les petites cristallites (particule minérales) dans les élastomères, néanmoins, elle donne une idée sur la présence de ces particules dans les élastomères et elle mis en évidence le caractère amorphe des matériaux (la bosse amorphe).
- L'analyse calorimétrique (DSC) montre bien les températures de transition vitreuse, de cristallisation, et de la fusion dans différents composés sur les thermogrammes enregistrés (pics exo et endothermiques).
- Enfin l'analyse thermogravimétrique (ATG) donne la perte de poids enregistrée dans les différents échantillons et qui varie de 30 à 50% environ.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés microstructurales et thermiques des élastomères SBR chargés par le noir de carbone et de la silice.

Pour cela, six échantillons de compositions différentes ont été étudiés et analysés par la diffraction des rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), et la thermogravimétrie (ATG).

La diffraction des rayons X a pu mettre le caractère amorphe dans l'ensemble des échantillons, par contre, peu d'information ont été tirées sur le taux de cristallinité et les phases cristallisées.

Les méthodes thermique à savoir l'analyse thermogravimétrique (ATG), et l'analyse calorimétrique (DSC) ont pu donner les températures de transition, de cristallisation, et de fusion, et également la perte des poids dans l'ensemble des mélanges.

Il est recommandable et nécessaire d'approfondir l'analyse thermique en faisant d'autres mesures en ATD (analyse thermique différentielle), et d'enrichir aussi nos connaissances sur la microstructure de ces mélanges en réalisant des observations en microscopie électronique à balayage (MEB).

PERSPECTIVES

En perspectives, pour ce travail on peut :

- Approfondir les analyses thermiques (ATG), et (DSC) par une analyse thermique différentielle (ATD).
- Compléter ces analyses par des mesures en TMA (analyse thermomécanique), et faire des comparaisons entre les deux approches.
- Faire des essais mécaniques (torsion, traction...) pour mettre en évidence l'effet des charges sur les comportements mécanique de ces élastomères.
- Des observations au microscopie électronique à balayage (MEB) pour mettre en évidence la taille et la répartition des charges dans la matrice polymère (élastomère).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. MARCHAL « *Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : Effet sur les chaînes amorphes* » thèse de doctorat, Université Paris XI, UFR scientifique d'Orsay école doctorale, 2006
- [2] S. ETIENNE, L. DAVID, *Introduction à la physique des polymères*, DUNOD, Paris, 2002
- [3] A. MAKHLOUF « *Etude physico-chimique du polypropylène chargé par le talc* » Thèse de magistère, Université 08 mai 1945 Guelma, 2009
- [4] Pr H. BEN ROMDHANE « *Cours des polymères* » Faculté des Sciences de Tunis Département de Chimie. <http://www.orga.polym.com/pdf/polymere>
- [5] FLORY (P.J.). – *Principles of polymer chemistry*. Chapitre IX, Cornell University Press, 14^e édition 1990.
- [6] MARECHAL (E.). – *Synthèse des polymères*, Référence (J5830), sept. 1988.
- [7] SINN (H.) et KAMINSKY (W.). – *Adv. Organomet. Chem.*, 1980.
- [8] ARLAUD (P.). – *Polycondensation des polyesters insaturés*, Référence (J5860), mars 1994.
- [9] KLEIN (K.J.). – *Olefin metathesis*. Academic Press 1983.
- [10] WAGENER (K.B.), BONCELLA (J.M.) et NEL (J.G.). – *Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization*. *Macromolecules* 24 (10) p. 2 649, 1991.
- [11] WEBSTER (O.W.), HERTLER (W.R.), SOGAH (D.Y.), FARNHAM (W.B.) et RAJANBABU (T.V.). – *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983). WEBSTER (O.W.), SOGAH (D.Y.). – *Comprehensive polymer science*, volume 4, chapitre 10, p. 163-169, G. ALLEN. Editor, Pergamon Press, 1989.
- [12] MÜLLER (A.H.E.). – *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, 32, 1990.
- [13] GESCHE (P.). – *Polycondensation des polyesters saturés*, J5850, mars 1989.
- [14] POYET (J.). – *PVDC et copolymères du chlorure de vinyle*, Référence (J6020-2183), juin 19
- [15] BARRAN (B.). – *Polystyrène*, Référence (J6550), sept. 1993.

- [16] QUET (J.-P.). – *Polyéthylènes linéaires*, Référence (J6540), déc. 1992.
- [17] C.MOREAU « *Etude expérimentale et numérique de l'hyperélasticité avec prise en compte de la compressibilité.*
– *Identification paramétrique inverse.*
– *Application aux élastomères compacts : polychloroprène, mélanges à base de caoutchouc naturel.* » thèse de doctorat, Laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux Université de Bretagne Sud, Lorient , 2000
- [18] P. COMBETTE , I.ERNOULT, physique des polymères (Tome I : Structure, Fabrication et Emploi), 2006
- [19] N. SAINTIER « *Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type NR chargé : mécanismes d'endommagement et critère local d'amorçage de fissure.* »Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001
- [20] S.GHERIB « *Effet de noir de carbone et de la silice sur le comportement à la rupture des élastomères chargés* » Thèse de doctorat, université 08 mai 1945 Guelma, 2011
- [21] A. BENNANI « *Elaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice* » Thèse de doctorat, Ecole de mine de paris,2006
- [22] M.THOMINE « *Relation viscoélasticité /tribologie des élastomères chargés- Application aux joints d'étanchéité dans les roulements à billes.* »thèse de doctorat, l'institut national des sciences appliquée de lyon, 2004
- [23] Donnet, Bansal, Wang, Carbon black, Second Edition, Revised and Expanded, Science and Technology, ISBN : 0-8247-8975-X.
- [24] Heidenreich R. D. , Hess W. M. , Ban L. L. , A test object and criteria for high resolution electron microscopy, Journal of Applied Crystallography, 1968, 1, 1-19.
- [25] O.DA CUNHA, O.GUILLAUME, P.PEZOINBOURE « *Influence des charges du noir de carbone sur les propriétés mécaniques du caoutchouc naturel vulcanisé* » Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1999
- [26] A.P.Rolet et R.Bouaziz, "analyse thermique, tome I, les changements de phase", Gautier-Villars (1972).
- [27] J Mendham , Ronald C. Denney , J Barnes , Mike Thomas , Collectif « *Analyse chimique quantitative de Vogel* » 2005
- [28] H. Laamari « *Étude thermodynamique des matériaux de référence et leurs applications dans les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie* » Thèse de magister, université de Batna, 2008

- [29] J.Haines (ICG) R. Le Parc & C. Levelut (LCVN) « *Etude par diffraction et absorption des rayons X de l'amorphisation sous pression dans des matériaux analogues de la silice* » Stage de master 2, Institut charles gerhard (CNRS- Université Montpellier II)
- [30] Adda, Y., Dupouy, J.-M., Philibert, J., Quéré, Y., *Techniques du laboratoire de science des matériaux*, tome 2, INSTN CEA Collection enseignement, Gif-sur-Yvette, 1993.
- [31] A.R PAYER, « *The dynamic properties of carbon black loaded naturel rubber vulcanizates* » , journal of App. Poly.Science, 368, (1962).
- [32] S. WOLFF, « *Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers* », Rubber chemistry and technology, 1996
- [33] J. RAMIER, « *Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge-polymère, influence de la morphologie* », Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2004
- [34] A.LAPRA « *Caractérisation moléculaire et propriétés mécaniques des réseaux élastomères SBR renforcés par la silice* » thèse de doctorat université Pierre et Marie, Paris, 1999
- [35] C. ROUX « *caractérisation in-situ des mécanismes de dispersion de la silice dans une matrice élastomère soumise a un cisaillement* » thèse de doctorat, l'école Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008