



HAL
open science

Structure et propriétés de matériaux composites obtenus par hétérocoagulation de latex de caoutchouc naturel et de noir de carbone

Quentin Nozet

► **To cite this version:**

Quentin Nozet. Structure et propriétés de matériaux composites obtenus par hétérocoagulation de latex de caoutchouc naturel et de noir de carbone. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UPSL033 . tel-03510204

HAL Id: tel-03510204

<https://pastel.hal.science/tel-03510204v1>

Submitted on 4 Jan 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'ESPCI Paris-PSL

**Structure et Propriétés de Matériaux Composites
obtenus par Hétérocoagulation de Latex de Caoutchouc
Naturel et de Noir de Carbone**

Soutenue par

Quentin NOZET

Le 9 octobre 2020

Ecole doctorale n° 397

**Physique et Chimie des
Matériaux**

Spécialité

**Physico-chimie de la Matière
Molle**

CONFIDENTIELLE JUSQU'AU 9 OCTOBRE 2021

Composition du jury :

Costantino, CRETON *Président du Jury*
Directeur de recherche CNRS,
ESPCI Paris-PSL

Evelyne, VAN RUYMBECKE *Rapporteuse*
Professeure,
Université catholique de Louvain la Neuve

Ilias, ILIOPOULOS *Rapporteur*
Directeur de recherche CNRS,
PIMM-Arts et Métiers

Marie-Pierre, FONTAINE AUPART *Examinatrice*
Directrice de recherche CNRS,
ISMO-Université de Saclay

Marc, COUTY *Responsable industriel*
Ingénieur Recherche et Développement,
Michelin

Michel, CLOITRE *Directeur de thèse*
Directeur de recherche CNRS,

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| TABLE DES MATIERES | 1 |
| INTRODUCTION GENERALE | 5 |
| CHAPITRE 1 : MATERIELS ET METHODES | 15 |
| 1.1 MATERIAUX..... | 15 |
| 1.1.1 <i>Latex de caoutchouc naturel</i> | 15 |
| 1.1.2 <i>Slurry de noir de carbone</i> | 19 |
| 1.1.3 <i>Composite</i> | 19 |
| 1.1.4 <i>Machine industrielle</i> | 20 |
| 1.1.5 <i>Stockage et préparation des éprouvettes</i> | 21 |
| 1.2 METHODES RHEOLOGIQUES ET THERMORHEOLOGIQUES | 22 |
| 1.2.1 <i>Viscosimètre de Mooney</i> | 22 |
| 1.2.2 <i>Mesures rhéologiques</i> | 25 |
| 1.3 GONFLEMENT | 27 |
| 1.3.1 <i>Gonflement du caoutchouc naturel et des composites</i> | 27 |
| 1.3.2 <i>Relation entre les gonflements massique et volumique pour un élastomère sec</i> | 28 |
| 1.3.3 <i>Relation entre les gonflements massique et volumique pour un élastomère contenant de l'eau</i> | 29 |
| 1.3.4 <i>Cas des élastomères</i> | 29 |
| 1.3.5 <i>Fraction soluble</i> | 30 |
| 1.4 TENSIOMETRIE | 30 |
| 1.4.1 <i>Appareil de mesure</i> | 30 |
| 1.5 METHODES DE CARACTERISATION MOLECULAIRE | 32 |
| 1.5.1 <i>Spectroscopie infra-rouge (IR)</i> | 32 |
| 1.5.2 <i>Chromatographie à exclusion stérique (GPC)</i> | 32 |
| CHAPITRE 2 : ETUDE DES PROPRIETES DE SLURRIES DE NOIR DE CARBONE..... | 33 |
| 2.1 INTRODUCTION | 33 |
| 2.2 MATERIELS ET METHODES | 34 |
| 2.2.1 <i>Slurry de noir de carbone</i> | 34 |
| 2.2.2 <i>Rhéologie</i> | 34 |
| 2.2.3 <i>Microscopie optique</i> | 35 |
| 2.3 RESULTATS | 35 |
| 2.3.1 <i>Propriétés viscoélastiques des slurries à petites déformations</i> | 35 |
| 2.3.2 <i>Propriétés des slurries soumis à des grandes déformations</i> | 37 |
| 2.3.3 <i>Etat fluide</i> | 41 |
| 2.4 DISCUSSION | 45 |
| CHAPITRE 3 : PROPRIETES DU LATEX DE CAOUTCHOUC NATUREL..... | 47 |
| 3.1 COAGULATION SOUS CISAILLEMENT | 47 |
| 3.1.1 <i>Mise en contexte et bibliographie</i> | 47 |
| 3.1.2 <i>Matériels et méthodes</i> | 48 |
| 3.1.3 <i>Résultats</i> | 49 |

Table des matières

| | | |
|---|---|-----------|
| 3.1.4 | <i>Discussion</i> | 51 |
| 3.2 | DURCISSEMENT DE FILM DE CAOUTCHOUC NATUREL..... | 53 |
| 3.2.1 | <i>Mise en contexte et bibliographie</i> | 53 |
| 3.2.2 | <i>Matériels et méthodes</i> | 56 |
| 3.2.3 | <i>Résultats</i> | 57 |
| 3.2.4 | <i>Conclusion</i> | 58 |
| 3.3 | ETUDE DES SURFACES DE FILM DE CAOUTCHOUC NATUREL..... | 59 |
| 3.3.1 | <i>Mise en contexte bibliographique</i> | 59 |
| 3.3.2 | <i>Absorption d'eau par les latex de caoutchouc naturel</i> | 59 |
| 3.3.3 | <i>Migration, relargage et quantification des composés hydrophiles ou amphiphiles (protéines et phospholipides)</i> | 64 |
| 3.3.4 | <i>Conclusion sur l'étude des films de caoutchouc naturel</i> | 67 |
| 3.4 | ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA STRUCTURATION DE L'EAU DANS LES FILMS DE CAOUTCHOUC NATUREL..... | 67 |
| 3.4.1 | <i>Contexte bibliographique</i> | 68 |
| 3.4.2 | <i>Spectre FTIR du caoutchouc naturel NRL</i> | 68 |
| 3.4.3 | <i>Evolution des spectres FTIR avec le temps de vieillissement</i> | 70 |
| 3.5 | CONCLUSION GENERALE..... | 73 |
| CHAPITRE 4 : FABRICATION DES COMPOSITES PAR HETEROCOAGULATION | | 75 |
| 4.1 | HETEROCOAGULATION..... | 75 |
| 4.2 | FABRICATION DE COMPOSITES AU LABORATOIRE..... | 76 |
| 4.2.1 | <i>Hétérocoagulation par mélange manuel</i> | 76 |
| 4.3 | HETEROCOAGULATION AU RHEOMETRE..... | 77 |
| 4.3.1 | <i>Méthode de fabrication</i> | 77 |
| 4.3.2 | <i>Formation de composites de latex NRL et de noir de carbone</i> | 78 |
| 4.3.3 | <i>Formation de composites de latex NRL HA et de noir de carbone</i> | 79 |
| 4.3.4 | <i>Matériaux produits</i> | 80 |
| 4.4 | PROCEDE INDUSTRIEL..... | 80 |
| 4.4.1 | <i>Matériaux utilisés</i> | 81 |
| 4.4.2 | <i>Principe et description du procédé</i> | 81 |
| 4.4.3 | <i>Matériaux produits</i> | 82 |
| 4.5 | PROTOTYPE DE LABORATOIRE..... | 82 |
| 4.5.1 | <i>Matériaux utilisés</i> | 82 |
| 4.5.2 | <i>Principe et description du procédé</i> | 82 |
| 4.5.3 | <i>Etude de la machine</i> | 83 |
| 4.5.4 | <i>Matériaux produits</i> | 85 |
| 4.6 | RESUME DES TROIS METHODES DE PREPARATION..... | 86 |
| 4.7 | COMPREHENSION ET ANALYSE DU PHENOMENE DANS LA CELLULE D'INJECTION..... | 86 |
| 4.8 | CONCLUSION..... | 87 |
| CHAPITRE 5 : VIEILLISSEMENT ET DURCISSEMENT MECANIQUE DES COMPOSITES | | 89 |
| 5.1 | DURCISSEMENT DES COMPOSITES INDUSTRIELS PREPARES PAR MALAXAGE..... | 89 |
| 5.1.1 | <i>Influence de l'environnement</i> | 89 |
| 5.1.2 | <i>Durcissement sous vide du composite malaxé</i> | 91 |
| 5.1.3 | <i>Durcissement du caoutchouc naturel</i> | 92 |
| 5.1.4 | <i>Conclusion</i> | 93 |
| 5.2 | RHEOLOGIE DES COMPOSITES MIS EN FORME PAR PRESSAGE..... | 94 |
| 5.2.1 | <i>Evolution des modules viscoélastiques des composites</i> | 94 |
| 5.2.2 | <i>Evolution des modules élastiques en élévation à petites déformations</i> | 96 |

| | | |
|--|--|------------|
| 5.2.3 | <i>Evolution des modules viscoélastiques en élongation : effet de la déformation</i> | 97 |
| 5.2.4 | <i>Elongation sous grandes déformations</i> | 98 |
| 5.2.5 | <i>Modélisation des variations du module élastique de cisaillement</i> | 99 |
| 5.3 | ROLE ET EFFET DE L'EAU | 101 |
| 5.4 | EFFET DE LA COMPOSITION DES COMPOSITES..... | 106 |
| 5.4.1 | <i>Comparaison des propriétés des composites préparés par la machine industrielle et la machine prototype.</i> | 106 |
| 5.4.2 | <i>Influence de la teneur en noir de carbone</i> | 108 |
| 5.4.3 | <i>Matériau industriel malaxé sous vide</i> | 109 |
| 5.4.4 | <i>Discussion</i> | 110 |
| CHAPITRE 6 : VIEILLISSEMENT DES COMPOSITES : APPROCHE MOLECULAIRE | | 115 |
| 6.1 | PROPRIETES DE GONFLEMENT DES COMPOSITES MALAXES | 115 |
| 6.1.1 | <i>Influence de la température de vieillissement</i> | 115 |
| 6.1.2 | <i>Influence de l'environnement</i> | 117 |
| 6.2 | DETERMINATION DE LA FRACTION SOLUBLE | 118 |
| 6.3 | PROPRIETES DE GONFLEMENT DES COMPOSITES MIS EN FORME PAR PRESSAGE | 120 |
| 6.3.1 | <i>Influence de la température</i> | 120 |
| 6.4 | RETOUR SUR LE VIEILLISSEMENT DU CAOUTCHOUC NATUREL MALAXE | 123 |
| 6.4.1 | <i>Fraction soluble</i> | 123 |
| 6.4.2 | <i>Modélisation</i> | 128 |
| 6.5 | DISCUSSION | 130 |
| 6.6 | CONCLUSION | 132 |
| CONCLUSION GENERALE | | 135 |
| REMERCIEMENTS | | 139 |
| BIBLIOGRAPHIE | | 141 |

Introduction Générale

Le lien entre la structure microscopique et les propriétés macroscopiques des matériaux est actuellement au cœur de nombreuses thématiques de recherche. La matière molle constitue un domaine emblématique de cette démarche que ce soit sur les plans académique et industriel. Dans le cadre industriel, il est primordial de comprendre la structure et les mécanismes microscopiques à l'origine des propriétés des matériaux pour maîtriser leurs performances, les améliorer, en vue d'en tirer profit dans ces applications toujours plus performantes.

Dans ce contexte, la société Michelin met en œuvre des efforts de recherche et de développement très importants pour faire progresser les connaissances dans le domaine du pneumatique, suivant en cela la stratégie historique de l'entreprise. Il s'agit de fabriquer des pneus toujours plus performants et respectueux de l'environnement tout en optimisant les processus de fabrication et leur utilisation.

Le caoutchouc naturel a été pendant longtemps le matériau de base des pneumatiques. Il s'agit de cis-1,4-polyisoprène produit par l'hévéa à ne pas confondre avec le trans-1,4-polyisoprène ou gomme gutta-percha. L'histoire du caoutchouc naturel est passionnante et la décrire prendrait probablement le temps d'une thèse (d'histoire cette fois) pour documenter l'essor de ce matériau. Son utilisation remonte aux populations autochtones d'Amérique Centrale et d'Amérique du Sud [1]. Sa découverte par les populations européennes date du 15^{ème} siècle après la découverte de cet immense continent très à l'Ouest de la Bretagne.

L'utilisation du caoutchouc naturel s'est fait selon plusieurs étapes. Il est utilisé à partir de 1820 pour faire des imperméables grâce aux travaux du chimiste écossais Charles Macintosh. Mais le véritable tournant arrive autour de 1842 lorsque Charles Goodyear découvre la vulcanisation en ajoutant du soufre au caoutchouc naturel. La réticulation chimique par le soufre confère au caoutchouc des propriétés élastiques permanentes et l'empêche de fluer et s'écouler lorsque la température s'élève. C'est à partir de cette date que beaucoup d'applications voient le jour notamment dans le domaine des pneumatiques.

Un large saut dans le temps nous amène au tournant de la seconde guerre mondiale pendant laquelle les caoutchoucs synthétiques ou copolymères styrène-butadiène, commencent à être produits en masse par les industries américaines et allemandes. Les premiers n'ont plus accès aux plantations d'hévéas de la région Pacifique, les seconds sont soumis à un blocus de guerre qui limite leur approvisionnement. Le caoutchouc synthétique est ensuite commercialisé pour les

applications grand public nous rappelant ainsi que beaucoup d'innovations technologiques viennent historiquement des efforts de guerre [2]. Le caoutchouc synthétique est aujourd'hui très utilisé car il est moins cher que le caoutchouc naturel. De plus, la production de ce dernier est coûteuse sur le plan environnemental. Cependant il reste très utilisé - la société Michelin en utilise plus d'un million de tonnes par an - notamment dans les pneumatiques des poids lourds et des engins de chantier qui demandent des performances de résistance en température et en fatigue très élevées.

Habituellement utilisé sous forme solide, le caoutchouc naturel est, avant coagulation, une dispersion stabilisée de particules de caoutchouc naturel, qui est communément appelée latex, terminologie que nous utiliserons dans la suite. Le latex de caoutchouc naturel est obtenu par incision de l'écorce de l'hévéa (Figure 1.A), arbre de la famille des *Euphorbiaceae*, originaire d'Amazonie, qui est cultivé dans les régions tropicales (Brésil, Thaïlande par exemple) [3]. Il est important de ne pas confondre sève et latex. La sève permet d'assurer la distribution de l'eau et des sels minéraux. Le latex semble être impliqué dans les mécanismes de défense de l'Hévéa. Le latex obtenu par saignée est le cytoplasme des cellules lactifères [4]. (Figure 1.B) Selon les conditions environnementales et agronomiques (saison, récolte, localisation), il contient entre 25 à 50% de matière sèche [3]. Dès la récolte, le latex est stabilisé par l'ajout d'ammoniac qui empêche les possibles contaminations bactériennes et stabilise de façon électrostatique les globules de caoutchouc en créant des charges électrostatiques à leur surface.

Le latex de caoutchouc naturel est donc une suspension de particules colloïdales dans une solution aqueuse. En centrifugeant cette suspension, il est possible de déterminer différentes phases. (Figure 1. C).

La phase inférieure contient les lutoïdes [3]. Ces particules sont les plus grosses de la suspension avec un diamètre de l'ordre de 10 μm . Leur structure et leur composition sont encore mal comprises. Elles ont été identifiées comme étant en partie responsable de la coagulation naturelle du latex de caoutchouc naturel [5].

Au-dessus flotte le sérum qui contient toutes les petites molécules non caoutchoutiques : protéines, phospholipides, carbohydrates, minéraux, lipides [6]. Ces molécules témoignent de l'aspect biologique et complexe d'un tel matériau. Nous verrons que les phospholipides et les protéines jouent un rôle essentiel dans les problèmes traités dans cette thèse.

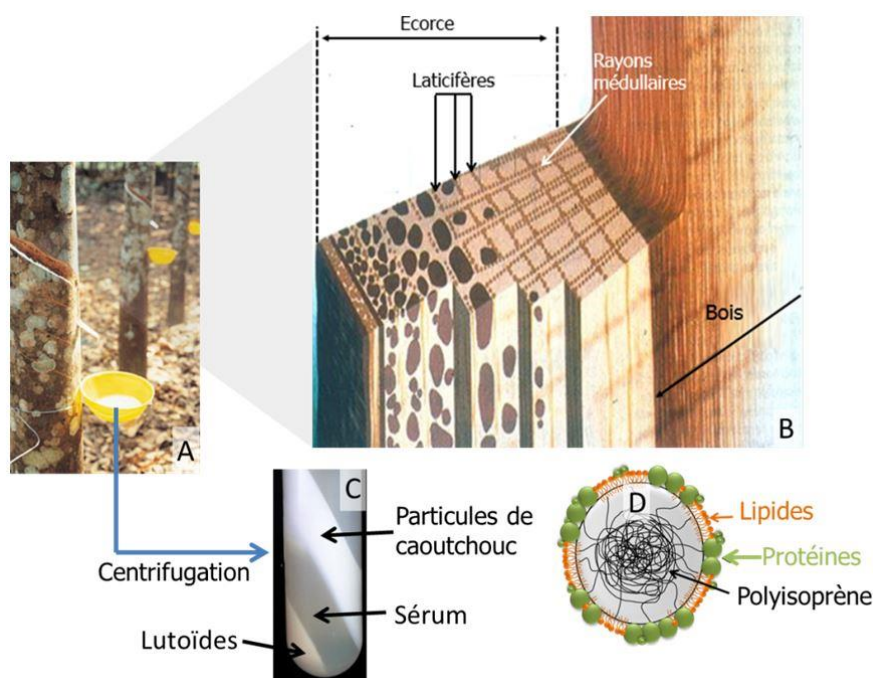


Figure 1 : Présentation du caoutchouc naturel et de son obtention à différentes échelles [4]. A. Incision de l'hévéa et collecte du latex ; B. Schéma en coupe d'un hévéa ; C. Centrifugation d'un échantillon de caoutchouc naturel ; D. Schéma simplifié d'une particule de latex de caoutchouc naturel

La phase supérieure est composée des particules de caoutchouc naturel. C'est cette phase qui est récupérée lorsque le latex est concentré avant utilisation pour la fabrication du caoutchouc. Juste en dessous se trouve une phase particulière composée des cellules de Frey-Wissling [7,8]. Ces cellules, même si elles sont assez bien décrites, ont un rôle très mal connu.

A une échelle plus petite, nous trouvons les particules, ou globules, de caoutchouc naturel. Un globule est constitué d'un cœur de macromolécules de polyisoprène de grandes masses molaires et de distribution très polydisperse [9]. Ce cœur hydrophobe est stabilisé en surface par des protéines et phospholipides [10], qui forment une membrane hydrophile ionisée par la présence d'ammoniac ajouté à la solution. Ces macromolécules biologiques s'organisent sur la membrane en zones microséparées. La barrière répulsive ainsi créée empêche l'agrégation et la coalescence des globules dans la suspension (Figure 2.A) Cette structure a été longtemps un sujet de débat mais elle est maintenant admise par la communauté [10–13].

Plaçons-nous maintenant à l'échelle des macromolécules. La littérature nous apprend que leurs masses molaires varient entre 100 et 1000 kDa et qu'elles sont majoritairement du cis 1,4-isoprène à 95% [14,15]. Elles se terminent par deux bouts de chaînes différents nommés terminaison α et ω [16,17]. Ces extrémités sont connues pour avoir une affinité particulière avec les phospholipides et les protéines en solution (Figure 2.B). Les macromolécules de caoutchouc naturel s'apparentent donc à

des polymères téléchéliques [18] qui s'associent pour former des particules à structure cœur-écorce stabilisées de façon électrostatique.

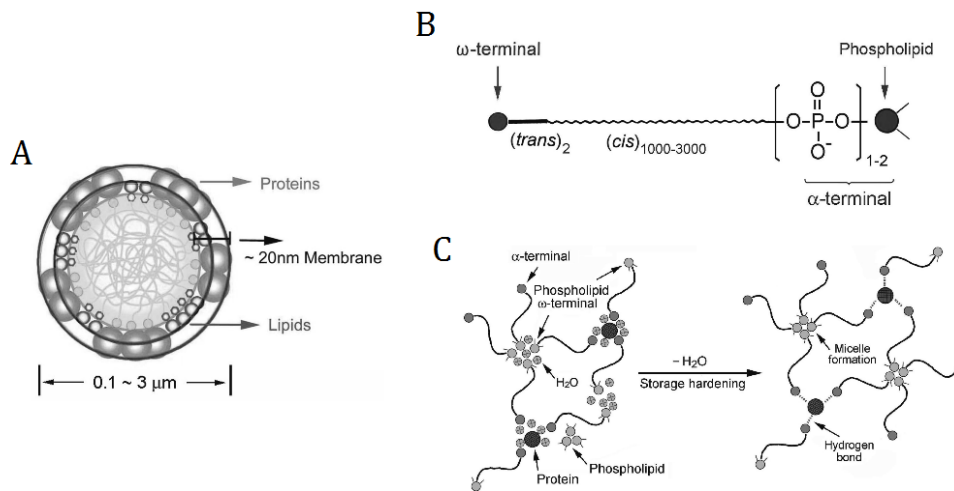


Figure 2 : Structure cœur-écorce d'un globule de de caoutchouc naturel [14]. A. Schéma en coupe et dimension des globules de caoutchouc naturel ; B. Structure téléchélique et organisation d'une chaîne de polyisoprène dans un globule ; C. Séparation de microphase des régions hydrophiles dans le caoutchouc naturel

Lorsqu'un acide est ajouté au latex, les particules de caoutchouc coagulent et forment un solide. Les nappes de caoutchouc naturel ainsi obtenues sont ensuite séchées. Elles constituent le matériau de base pour la fabrication des élastomères composites utilisés dans les pneumatiques. Au cours du stockage le caoutchouc naturel est sujet à un phénomène de durcissement qui se traduit par l'augmentation de leurs propriétés élastiques [14,19] comme illustré sur la Figure 3.

Une bibliographie conséquente existe sur ce sujet. Une observation importante est que l'existence du phénomène de durcissement est relié à la présence des protéines et des phospholipides (Figure 3). Il a été proposé qu'au cours du séchage les phospholipides et les protéines se séparent dans des petits domaines ou microphases qui incorporent l'eau résiduelle [20,21]. Pendant le stockage, l'eau résiduelle s'évapore et les domaines deviennent des points de réticulations physiques, qui sont responsables de l'augmentation du module élastique du matériaux (Figure 2.C). Les protéines et les phospholipides ne semblent pas jouer le même rôle cependant. En effet, il a été montré qu'enlever les protéines ne change pas les propriétés de durcissement, alors que retirer les phospholipides supprime le durcissement (Figure 3) [22]. Ainsi nous pouvons conclure qu'il est crucial de prendre en compte la nature biologique du caoutchouc pour comprendre ses propriétés. Nous revisiterons plus en détail le phénomène de durcissement du caoutchouc naturel dans le Chapitre 3.

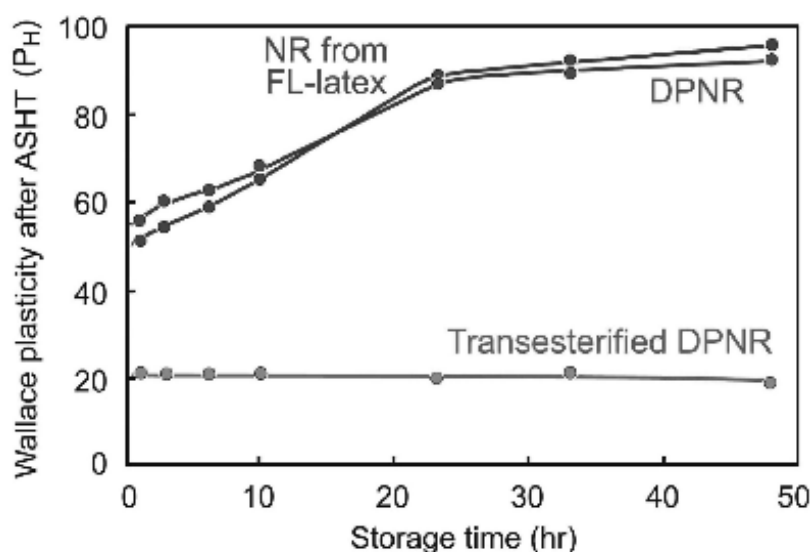


Figure 3 : Durcissement du caoutchouc naturel pendant le stockage en relation avec la présence des protéines et des phospholipides [14]. La détermination de la plasticité Wallace est une mesure de routine utilisée dans l'industrie des élastomères qui caractérise l'élasticité des matériaux. L'augmentation de la plasticité de Wallace traduit le durcissement des élastomères étudiés. NR signifie caoutchouc naturel, DPNR : caoutchouc naturel déprotéiné, Transesterified DPNR : caoutchouc naturel déprotéiné et sans phospholipides

Le caoutchouc naturel constitue la matrice des composites contenant du noir de carbone qui sont utilisés dans l'industrie des pneumatiques. La qualité de la dispersion des particules de noir de carbone est la clé dans ce processus. La technique de malaxage à chaud est communément utilisée pour produire les composites. Elle consiste à mélanger les nappes de caoutchouc et le noir de carbone dans un mélangeur interne qui fournit le travail thermomécanique nécessaire à la dispersion des charges de noir de carbone dans la matrice élastomère. Il faut noter cependant que les contraintes mécaniques importantes qui s'exercent lors du malaxage peuvent provoquer la rupture des macromolécules du caoutchouc naturel conduisant à une dégradation partielle du matériau.

Cette méthode de mélange n'est pas la seule utilisée. Il y a quelques années, la société Cabot Corporation, un leader mondial dans la production et la commercialisation de noir de carbone, a proposé à la Manufacture Française des Pneumatiques Michelin une nouvelle technique de fabrication à froid de composites latex/noir de carbone par hétérocoagulation [23,24]. Le principe est très simple : il s'agit d'injecter sous forte pression une dispersion de noir de carbone dans l'eau, que nous appellerons « slurry » dans la suite, dans une suspension de caoutchouc naturel pour en provoquer le mélange et la coagulation (Figure 4.A). Lors de l'injection, le slurry de noir de carbone se fragmente et se mélange au latex. Sous l'action du cisaillement intense auquel elles sont soumises, les particules de noir de carbone et les globules de caoutchouc naturel s'agrègent. Il en sort un matériau solide spongieux, à la fois élastique et fragile contenant

environ 75% d'eau, qui se forme de manière irréversible (Figure 4.B). Ce processus est appelé hétérocoagulation car le composite se forme spontanément par la rencontre de deux espèces différentes : le latex et le noir de carbone.

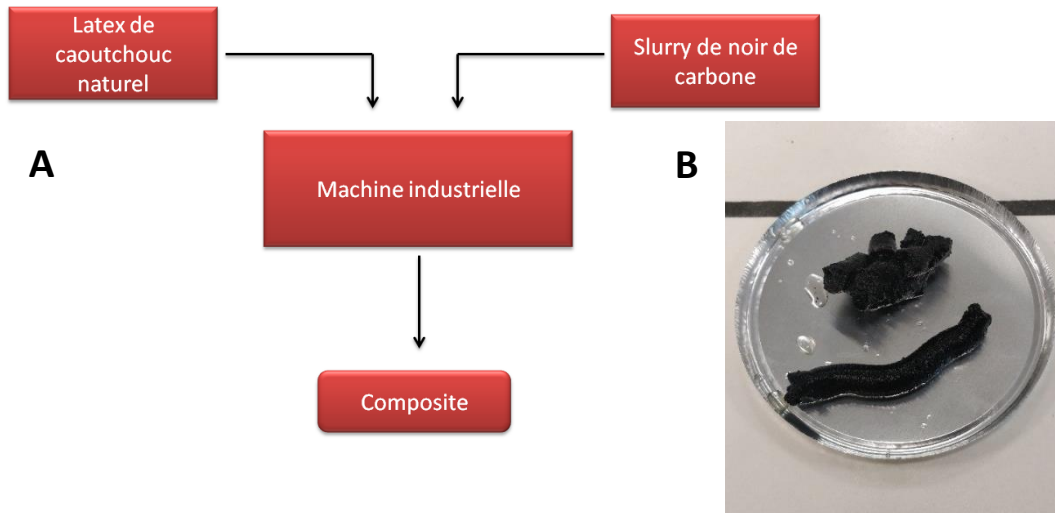


Figure 4 : A. Principe de la fabrication des composites par hétérocoagulation induite par le cisaillement ; B. Matériau coagulé en sortie de la cellule de coagulation

Le composite, une fois coagulé, subit plusieurs étapes de travail mécanique pour en extraire le plus d'eau possible (Figure 5.A). Une chaîne d'essorage comprend une extrudeuse et un malaxeur qui produisent un matériau contenant moins de 1% d'eau, stocké ultérieurement sous forme de nappe. Le matériau final possède des propriétés mécaniques et rhéologiques très intéressantes car le procédé garantit une très bonne dispersion du noir de carbone dans la matrice de caoutchouc naturel et ceci avec peu de travail thermomécanique puisque le mélange se fait à froid.

Lors du stockage, le module élastique du matériau augmente au cours du temps : ce phénomène est appelé durcissement au stockage. Il est caractérisé sur la Figure 5.B par une augmentation nette de la viscosité de Mooney au cours du temps, d'autant plus rapide que la température est élevée. La mesure de la viscosité de Mooney est un test très utilisé dans le métier des élastomères. Nous décrivons la technique plus en détail dans le Chapitre 1. Pour l'instant, nous admettrons que la viscosité de Mooney rend compte des propriétés viscoélastiques du matériau.

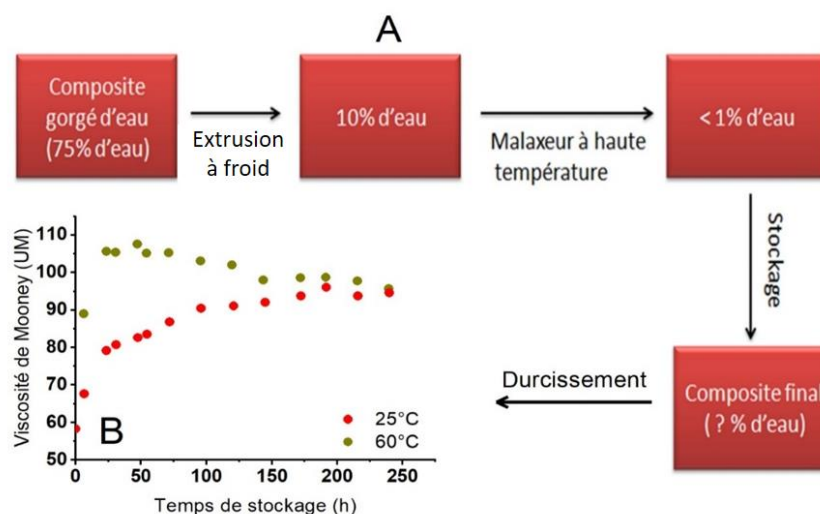


Figure 5 : A. Etapes de séchage du composite après l'hétérocoagulation ; B. Evolution à différentes températures de la viscosité de Mooney d'un composite typique obtenu sur la machine industrielle. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le Chapitre 1

Le durcissement au stockage des composites fabriqués par hétérocoagulation est un problème industriel important. Son origine n'est pas connue alors même que la compréhension de ce phénomène et sa maîtrise constituent des enjeux importants. En pratique les ingénieurs ont besoin de s'en affranchir pour rendre opérationnel le procédé de mélange à froid par hétérocoagulation. Sur le plan fondamental, la compréhension et le contrôle du durcissement au stockage pourrait amener à une meilleure connaissance des interactions noirs de carbone/caoutchouc naturel, et à des progrès dans les performances des pneumatiques. Nous pouvons aussi imaginer que la compréhension du caoutchouc naturel apportée par l'étude de ce phénomène amène à reproduire ses propriétés dans les caoutchoucs synthétiques pour les rendre plus performants pour l'industrie pneumatique. Enfin, sur le plan appliqué, la connaissance des phénomènes de durcissement peut amener à une optimisation des procédés pour limiter leur impact sur les composites fabriqués par hétérocoagulation.

C'est dans ce cadre que se situe cette thèse. Elle a pour objectifs l'analyse et la compréhension du procédé d'hétérocoagulation dans son ensemble, depuis les propriétés des matériaux bruts - le caoutchouc naturel et les slurries de noir de carbone jusqu'au durcissement au stockage des matériaux au cours du temps, en passant par les mécanismes mis en jeu lors de la formation des composites. Nous voulons lier structure, propriétés et procédé pour progresser dans la compréhension globale du problème posé.

En entamant ce travail, nous avons été confronté à l'absence de méthodes de caractérisation du durcissement en dehors des mesures de la viscosité de Mooney ou de la plasticité de Wallace utilisées dans l'industrie du caoutchouc. Ces mesures

permettent de vérifier qu'un matériau donné vérifie des spécifications ou des normes de métier mais elles ne caractérisent pas à proprement parler les propriétés viscoélastiques des composites au cours du durcissement. Nous avons mis au point des méthodes rhéologiques pour combler ce vide. Ces développements sont développés dans le Chapitre 1 qui décrit l'ensemble des méthodes expérimentales mises en œuvre dans la thèse.

L'analyse du durcissement des composites ne peut être menée sans connaître les propriétés des latex de caoutchouc naturel et du noir de carbone en amont ainsi que le procédé d'hétérocoagulation. Ces connaissances nous conduiront à une meilleure compréhension des propriétés du caoutchouc naturel et des interactions entre le noir de carbone et les globules de caoutchouc naturel.

Les propriétés rhéologiques des suspensions de noir de carbone sont étudiées dans le Chapitre 2. Nous montrons notamment qu'un cisaillement intense, tel que celui qui prévaut dans la machine industrielle, déstructure le slurry de manière irréversible et le transforme en une suspension solide.

Les propriétés du caoutchouc naturel sont discutées dans le Chapitre 3. Nous montrons que les latex de caoutchouc naturel coagulent en un solide homogène sous cisaillement. Nous proposerons un modèle d'agrégation activé par le cisaillement pour rendre compte de la cinétique de coagulation. Nous revisitons ensuite le phénomène de durcissement du caoutchouc naturel pendant le stockage après préparation et nous le caractérisons par l'évolution des modules viscoélastiques. Enfin, nous nous intéressons aux propriétés de surface de films de latex séchés qui révèlent l'importance phospholipides et des protéines.

Le Chapitre 4 est consacré à la fabrication des composites par hétérocoagulation. Un des enjeux de notre travail a été de mettre au point une méthode de préparation des composite qui nous affranchisse de la machine industrielle. Nous décrivons donc plusieurs méthodes de fabrication, notamment la mise au point et l'utilisation d'un prototype de laboratoire qui permet de faire varier la composition des composites et les principaux paramètres du procédé d'hétérocoagulation. Nous nous attacherons au travers de ces différentes méthodes à comprendre la production des composites par hétérocoagulation sous cisaillement.

Les propriétés mécaniques du composite industriel sont étudiées dans le Chapitre 5. Le phénomène de durcissement est analysé en détail en lien avec la présence d'eau dans le matériau et les différents traitements thermomécaniques qu'il subit. Nous identifions les principaux paramètres qui influent sur le durcissement, tels que la température de stockage et la composition des composites en mettant en œuvre toute une combinaison de techniques rhéologiques.

Après avoir décrit et caractérisé le durcissement du point de vue mécanique, nous adoptons un nouveau point de vue qui vise à établir un pont entre les observations macroscopiques et l'échelle moléculaire. Cette démarche s'appuie sur des mesures de gonflements des matériaux en bon solvant et sur l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique des macromolécules solubles.

Dans la conclusion, nous faisons un bilan du panorama des résultats obtenus dans la thèse et nous dégagons quelques prolongements. Le schéma suivant visualise la stratégie développée dans la thèse.

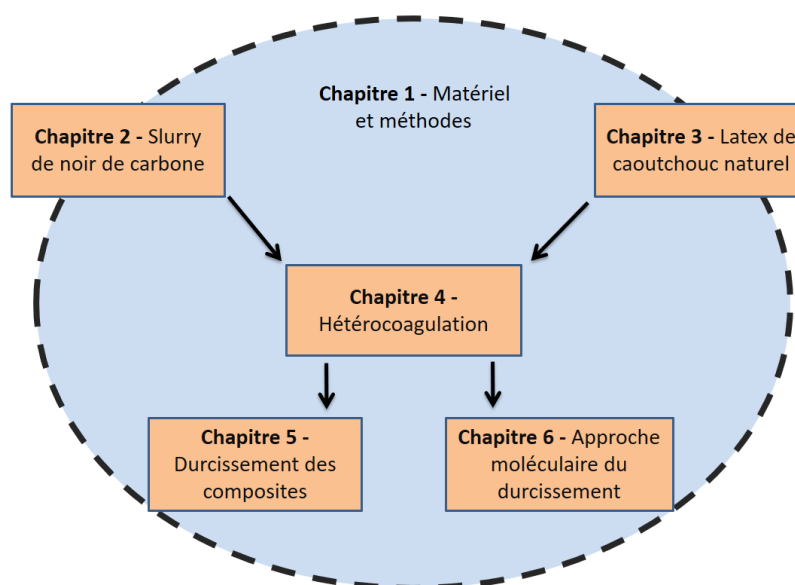


Figure 8 : Résumé du plan du manuscrit

Chapitre 1 : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous commençons par présenter les différents matériaux que nous utiliserons et étudierons tout au long de ce manuscrit. Puis nous décrivons les méthodes et expériences mises en œuvre pour répondre à nos problématiques.

1.1 Matériaux

1.1.1 Latex de caoutchouc naturel

Les latex de caoutchouc naturel sont des suspensions colloïdales complexes dont la composition peut varier en fonction de beaucoup de paramètres tels que les conditions de culture (le sol, la localisation, les conditions météorologiques) mais aussi les espèces d'hévéas utilisées. Il est important de garder cette variabilité à l'esprit car elle peut être responsable de certaines irréproductibilités de comportement. Les latex de caoutchouc naturel que nous utilisons sont fournis par la société Michelin qui le ramène de ses plantations en Thaïlande. Ils ont donc déjà une certaine ancienneté lorsqu'ils sont reçus. Nous avons utilisé 3 différents types de latex : le latex naturel (NRL), le latex naturel dit « High Ammonia » (NRL HA) ainsi que le latex déprotéiné (DPNR).

1.1.1.1 Latex de caoutchouc naturel (NRL)

Le latex NRL est celui qui se rapproche le plus du latex récolté par incision de l'arbre. Après récolte, il y est ajouté de l'ammoniac (<0.3% en fraction massique) qui augmente le pH à une valeur proche de 10,5. Le rôle de l'ammoniac est double : stabiliser la dispersion et éliminer les contaminations bactériennes. Les caractéristiques moyennes de ce latex sont détaillées ci-dessous :

| Composé | Fraction massique (%) |
|---|-----------------------|
| Caoutchouc | 36 |
| Protéines, acides aminés et molécules azotées | 1.7 |
| Lipides | 1.6 |
| Cendres | 0.5 |
| Inositols et glucides | 1.6 |
| Eau | 58.6 |

Tableau 1-1: Caractéristiques du latex NRL [25]

Les lots qui ont été utilisés tout au long de la thèse contiennent une fraction de matière sèche comprise entre 32 % et 38 %. Les proportions des autres constituants peuvent varier selon les saisons et le moment de la récolte.

Les particules de caoutchouc ont un diamètre compris entre 50 nm et 3 μ m. La polydispersité est très grande mais il est possible d'identifier deux populations dominantes : une centrée autour de 100 nm de diamètre et l'autre autour de 600 nm.

1.1.1.2 Latex de caoutchouc naturel « high ammonia » (NRL HA)

Ce caoutchouc est obtenu par centrifugation du latex NRL. Ceci provoque la séparation des particules de caoutchouc du sérum. La suspension obtenue contient 60 % en masse de matière sèche. Etant plus concentrées, ces suspensions sont moins stables. Une partie des protéines et des phospholipides libres, qui se trouvent dans le sérum du latex NRL, sont éliminés lors de la centrifugation.

Les caractéristiques du latex NRL HA sont répertoriées dans le Tableau 1.2 ci-dessous. Ces données respectent la norme ISO 2004 qui permet une caractérisation plus précise que celle du latex NRL. Les deux populations de particules de caoutchouc présentes dans le latex NRL se retrouvent dans le latex NRL HA [25] mais les plus petites particules ont été éliminées par la centrifugation. Cette population de petites particules est majoritaire en nombre mais minoritaire en volume [25].

| Paramètres | Latex NRL HA |
|--|---|
| Taux de solide total min. (%) | 61.5 |
| Taux de caoutchouc sec min. (%) | 60 |
| Taux de non caoutchouc max. (%) | 2 |
| Alcalinité (ammoniac) en % masse de latex | 0.6 |
| Temps de stabilité mécanique min. (MST)(s) | 650 |
| Teneur en coagulum max. (%) | 0.05 |
| Nombre d'acides gras volatile max. (%) | 0.2 |
| Nombre KOH max. (%) | 1 |
| Teneur en cuivre max. (mg/kg solide) | 8 |
| Teneur en manganèse max. (mg/kg solide) | 8 |
| Teneur en « boue » max (%) | 0.1 |
| Couleur | Ni bleu, ni gris |
| Odeur | Pas d'odeur de putréfaction ou neutralisation avec de l'acide borique |

Tableau 1-2 : Caractéristiques du latex NRL HA selon la norme ISO 2004

1.1.1.3 Les protéines

Les latex de caoutchouc naturel sont des matériaux biologiques contenant des protéines et des phospholipides qui vont jouer un rôle majeur dans les phénomènes que nous étudions.

Les protéines sont présentes en très grand nombre dans le caoutchouc naturel [26]. Une étude systématique a répertorié 186 espèces différentes à la surface des particules de caoutchouc naturel [27]. Que ce soit dans le sérum, dans les lutoïdes ou à la surface des particules, ces protéines sont présentes dans des proportions très variables. Elles représentent 1 à 1.5 % du volume total. Un quart d'entre elles environ

se trouve à la surface des particules de caoutchouc naturel, un autre quart dans le sérum B et la moitié restante est contenue dans le sérum cytoplasmique [28].

Néanmoins certaines protéines sont présentes en plus grande quantité. La première, et la plus connue, qui est contenue dans les lutoïdes est l'hévéine [29]. L'hévéine est une protéine anionique de masse molaire 5 kDa. La protéine majoritaire du sérum B est l' α -globuline qui possède une masse molaire de 200 kDa [6,30]. Deux autres protéines à caractères basiques, l'hévéamine A et B, sont assez abondantes dans le sérum B [28,31].

Quatre protéines ont été identifiées à la surface des particules de caoutchouc naturel [32]. La première, qui est bien décrite mais dont la fonction n'est pas comprise, est la protéine REF (« Rubber Elongation Factor ») de masse molaire 14 kDa [32]. Elle est difficile à enlever par lavage car il a été montré qu'elle est insérée dans la membrane phospholipoprotéique entourant les particules du latex [33]. Cette protéine est impliquée dans le processus de coagulation. Une seconde protéine, majoritaire sur les petites particules de caoutchouc est appelée SRPP (« Small Rubber Particle Protein ») ; elle est capable d'inhiber l'agrégation de la précédente. Elle a une masse molaire de 22 kDa. Une troisième est isoforme de la première avec une masse molaire de 20 kDa et a été identifiée comme intervenant dans les terminaisons de chaînes du polyisoprène. Enfin, la quatrième protéine (9.5 kDa) est une β -1,3-glucanase qui est impliquée dans la coagulation naturelle du latex de caoutchouc naturel [32].

1.1.1.4 Les phospholipides

Un latex de caoutchouc naturel contient environ 54 % de lipides neutres, 33 % de glycolipides et 14 % de phospholipides. Les deux types de phospholipides majoritaires à la surface des particules de caoutchouc naturel sont des phosphotidylcholines et des phosphatidylethanolamines [3,6,28].

Ce court passage sur les protéines et les phospholipides n'est pas destiné à asséner une quantité conséquente de données mais à montrer à quel point les latex de caoutchouc naturel sont complexes à cause de la quantité de molécules différentes qu'ils contiennent. Les protéines et phospholipides ne sont pas réparties de manière homogène, que ce soit au sein de la solution ou dans les particules, ainsi certaines sont majoritairement localisées sur les petites particules par exemple.

1.1.1.5 Le latex de caoutchouc naturel déprotéiné (DPNR)

Il est possible de déprotéiner et de trans-estérifier les latex de caoutchouc naturel. Nous n'avons eu accès dans cette thèse qu'à des latex déprotéinés fournis par la société Michelin. La méthode de déprotéinisation est confidentielle mais il existe des méthodes référencées dans la littérature. Elles reposent sur des lavages et des réactions d'hydrolyse du latex d'origine. Ainsi, il est possible d'obtenir un latex à faible taux de protéines [34,35].

L'utilisation de latex dit trans-estérifié (c'est-à-dire sans phospholipides) aurait pu apporter d'autres réponses concernant l'impact des phospholipides dans les phénomènes que nous allons étudier mais nous n'y avons pas eu accès et nous le regrettons. Les latex sans phospholipides sont des matériaux très étudiés dans la littérature et nous y reviendrons dans le chapitre 3 [22].

1.1.1.6 *Stockage*

Les différents latex sont stockés dans des seaux de 20 litres dans le laboratoire à température ambiante. Ils sont régulièrement inspectés et renouvelés si besoin est. En effet, au bout d'un certain temps, le caoutchouc a tendance à se séparer de la phase aqueuse et à crêmer à la surface des seaux sans pour autant coaguler. A ce stade, le latex est jeté si trop de caoutchouc se retrouve à la surface. Nous vérifions régulièrement le taux de solide dans nos échantillons.

Il est important de noter que la thèse n'est pas focalisée sur la chimie du caoutchouc naturel, qui est un vaste sujet en soi, même si nous nous en servons. Ceci explique pourquoi peu de mesures chimiques de caractérisation sont réalisées dans la suite. La littérature ou les normes en vigueur dans la profession seront nos références.

1.1.1.7 *Le caoutchouc naturel*

Le caoutchouc naturel est le matériau solide obtenu à partir du latex quel que soit ce latex. C'est d'ailleurs toute l'ambiguïté du terme. L'appellation « caoutchouc naturel » peut en effet désigner différents matériaux.

Le premier matériau classiquement utilisé est le caoutchouc naturel obtenu par coagulation acide lors de l'ajout d'un acide [36,37]. C'est un matériau que nous n'avons pas utilisé. Nos composites étant obtenus sans acidification, il ne nous a pas paru pertinent de de le mettre en oeuvre dans le temps imparti de la thèse.

Une seconde méthode de coagulation consiste à ajouter des cations métalliques comme le magnésium [25]. Même si les composites ne contiennent généralement pas de cations, nous avons eu besoin dans le Chapitre 5, à des fins de comparaison, de fabriquer un caoutchouc naturel malaxé préalablement coagulé par ajout de cation métallique Mg^{2+} . La coagulation est réalisée en ajoutant 56 g de $MgSO_4$ à du latex NRL contenant 1 kg de matière sèche. Les suspensions sont ensuite fortement cisailées à l'aide d'un agitateur à double hélice jusqu'à coagulation complète.

Une troisième façon d'obtenir du caoutchouc naturel est de faire sécher du latex sur une plaque de verre (Chapitre 3). Dans ce cas, sauf spécification ou indications contraires, le latex de caoutchouc naturel est déposé sur la plaque à l'aide d'une seringue et est laissé à l'air libre à température ambiante pendant une nuit.

Une dernière façon de fabriquer du caoutchouc naturel est de le faire coaguler sous cisaillement. Cette méthode décrite et mise en œuvre dans le Chapitre 3 permet d'obtenir du caoutchouc naturel contenant un pourcentage d'eau entre 5 et 10 % en masse. Nous avons commencé par concentrer le latex par centrifugation et nous l'avons cisailé à l'aide d'un agitateur double hélice jusqu'à obtention d'un solide élastique blanc.

1.1.2 Slurry de noir de carbone

Le noir de carbone est une poudre noire constituée uniquement de carbone qui est obtenue par combustion incomplète d'hydrocarbures gazeux ou liquides. C'est une forme amorphe du carbone à l'inverse du diamant par exemple. Il se compose de particules primaires sphériques de l'ordre de 50 nm qui s'agrègent en agrégats dont la taille caractéristique est de l'ordre de 1 μm . A cause des interactions de Van der Waals, ces agrégats se condensent en agglomérats avec une large gamme de tailles et de structures en fonction de paramètres extérieurs (contrainte, pression, température) ou interne (chimie de surface) [38–40]. Ces façons de se structurer mènent toujours à un matériau fractal, ce qui signifie que la structure remplit plus d'espace qu'un matériau dense. Dans ce travail, nous avons utilisé du noir de carbone utilisé fourni par la société Cabot et référencé N234.

Nous avons fabriqué les slurries de noir de carbone en fragmentant le N234 dans de l'eau sans ajout de tensioactifs à l'aide d'une machine industrielle. Un prémixage d'eau et de noir de carbone dans les bonnes proportions est injecté à haute pression à travers un circuit en Z pour produire un cisaillement autour de 10^5 s^{-1} menant à une fracture des agglomérats et à une diminution de leur taille caractéristique. Nous utilisons du N234 à une concentration de 14,5 % en masse pour la fabrication du composite. Ce noir de carbone a une structure fractale, mais nous n'avons aucune information concernant sa structure chimique de surface. Nous stockons ce matériau dans une boîte pour éviter l'évaporation. Avant chaque test, nous vérifions que le matériau est toujours à la bonne concentration à l'aide d'une thermo-balance HR73 Halogen Moisture Analyzer. Nous étalons l'échantillon sur une coupelle en aluminium qui est ensuite pesé. L'eau est évaporée et la masse finale donne le pourcentage de noir de carbone dans la suspension.

1.1.3 Composite

Un composite est le mélange de plusieurs phases dont les propriétés physiques et chimiques sont différentes. Le mélange produit un nouveau matériau dont certaines propriétés étaient inexistantes dans les constituants seuls. Nos composites contiennent deux phases : le caoutchouc naturel et le noir de carbone. Pour fabriquer un composite, nous devons disperser la charge dans une phase continue de caoutchouc naturel [41,42]. La phase continue, le caoutchouc naturel, est appelée matrice et la phase dispersée, le noir de carbone, est appelée la charge. Dans ce travail, nous définissons le taux de

charge que nous noterons w comme le rapport entre la masse de noir de carbone et la masse totale de matériau. Ce taux de charge peut se convertir en fraction volumique connaissant la densité du polymère et du noir de carbone. La relation entre le taux massique et la fraction volumique est définie par :

$$\phi = \frac{w}{w + (1 - w) \frac{\rho_{NC}}{\rho_{NRL}}} \quad (1)$$

Ici, la densité du noir de carbone ρ_{NC} est prise égale à 1.8 et celle du latex NRL ρ_{NRL} est prise égale à 0.92. Beaucoup des composites étudiés dans la suite possède un taux de charge égal à 33 % qui correspond une fraction volumique de l'ordre de 20 %.

Dans l'industrie du pneu, l'ajout de noir de carbone à des matrices élastomères est utilisé pour renforcer les matrices [43,44] et pour modifier les propriétés mécaniques [45–47], électriques [48,49] et optimiser l'usure et la durée de vie des pneus. Les interactions entre la charge et la matrice sont extrêmement importantes [41,50]. Il s'agit d'un sujet d'étude très actif. En comprenant les interactions, il devient possible de les contrôler et de les modifier pour fabriquer des composites plus performants qui répondent à un cahier des charges précis [43].

Les composites peuvent être obtenus de différentes manières : par dispersion en solution dans un solvant commun au polymère et aux nanoparticules [51] suivi d'une évaporation du solvant, par mélange en masse par malaxage qui est la méthode classique [51], par génération in-situ de charges dans un fondu de polymères [27]. Le Chapitre 4 est entièrement consacré à l'étude de la fabrication des composites qui sont étudiés dans cette thèse. Les composites que nous étudions sont fabriqués à l'aide d'une machine industrielle que nous allons détailler brièvement pour la bonne compréhension.

1.1.4 Machine industrielle

Le composite est fabriqué à partir de latex de caoutchouc naturel et du slurry obtenu précédemment par un procédé dit à froid [54]. Ce procédé consiste à injecter sous très haute pression, donc très grande vitesse, du slurry à travers une buse d'injection de diamètre inférieur au centimètre. En sortie de buse, le slurry subit un cisaillement de l'ordre de 10^5 s^{-1} de sorte qu'il est déstructuré et est éjecté sous la forme d'un spray. La sortie de la buse est placée dans une cellule de taille centimétrique qui comporte une entrée pour le latex naturel qui est injectée à une vitesse bien plus faible que le noir de carbone (d'un facteur 10 environ). Les vitesses d'injection du noir de carbone et du latex sont ajustées pour obtenir un matériau contenant 33 % en masse de noir de carbone après séchage. Le procédé est détaillé dans un brevet de Cabot [55]

dont une licence d'exploitation a été rachetée par la société Michelin. Le Figure 1 ci-de la référence [54] résume les différentes étapes du procédé.

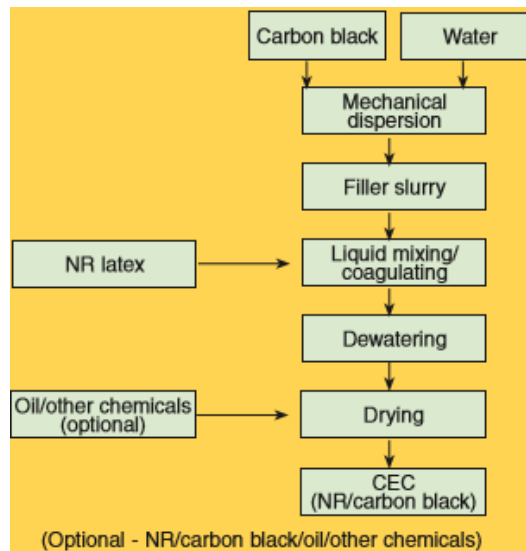


Figure 1 : Diagramme synthétique présentant les différentes étapes du procédé de fabrication des composites par hétérocoagulation sous cisaillement à froid [54]

En sortie de la cellule de mélange se trouve une tige creuse qui guide le matériau formé. Celui-ci se forme spontanément lors la rencontre des particules de noir de carbone et des globules de caoutchouc naturel. La formation irréversible de ce solide élastique est appelée hétérocoagulation [56] Le matériau formé est fragile car il contient beaucoup d'eau. En effet, les fractions massiques d'eau dans le latex de caoutchouc naturel et le slurry étant respectivement de 60 % d'eau et de 86 %, un calcul simple nous indique que le composite formé contient 75 % d'eau.

1.1.5 Stockage et préparation des éprouvettes

Le matériau ne peut être ni utilisé en l'état, ni mis en œuvre pour des mesures rhéologiques. Il est soit malaxé directement par un procédé industriel puis stocké dans des congélateurs pour stopper les évolutions de ces propriétés mécaniques, soit stocké à température ambiante en sortie de machine sous sa forme brute dans des seaux de 20 litres remplis d'eau afin que ses propriétés n'évoluent pas au cours du temps.

La préparation d'éprouvettes par pressage procède de la manière suivante. Une masse adéquate de matériau est prélevée dans le seau de stockage puis pressée à 110°C sous 3 bars. Après environ 30 secondes de pressage, une grande partie de l'eau est extraite. Le matériau est alors momentanément retiré de la presse et replié sur lui-même pour obtenir un échantillon sans défaut qui est placé dans un moule. Le pressage se poursuit pendant 9 minutes et 30 secondes. La Figure 2 justifie la durée totale de 10 minutes. Le régime stationnaire est atteint en 10 minutes de pressage. La fraction massique de l'eau finale dans le matériau varie entre 15 et 20 %.

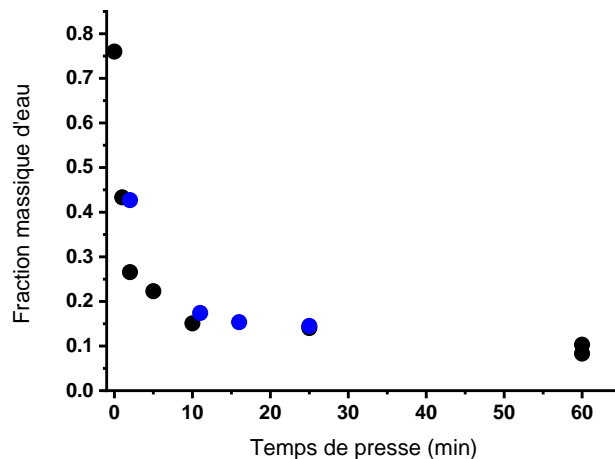


Figure 2 : Evolution de la fraction massique d'eau dans un matériau composite avec le temps de presse à 110°C

Deux méthodes de malaxage ont été utilisées. Dans la première méthode le matériau est obtenu en sortie de machine industrielle après extraction de l'eau par une chaîne d'essorage et de malaxage et ajout d'un antioxydant. La teneur en eau de ce matériau malaxé est estimée inférieure à 1 % en masse, compte tenu de la précision des mesures. Pour obtenir ces composite, nous sommes dépendants de l'installation industrielle située au Centre de Recherche de Ladoux de sorte que nous avons utilisé un procédé alternatif utilisable en laboratoire. Le malaxage est réalisé dans un malaxeur Haake Polydrive muni de la géométrie classique destiné au malaxage des composites (référence 557-1053). Une masse du matériau initial égale à 60 g est introduite dans la chambre du malaxeur et est malaxé à une vitesse de rotation de 30 tr.min^{-1} à une température de 150°C . Dans la suite, les expériences portant sur des matériaux malaxés ont majoritairement utilisé des composites malaxés dans l'installation industrielle sauf mention contraire.

1.2 Méthodes rhéologiques et thermorhéologiques

La rhéologie est la science de la déformation et/ou l'écoulement des fluides ou des solides en réponse à une sollicitation mécanique. Les méthodes rhéologiques permettent de mesurer des grandeurs macroscopiques, comme la viscosité, le module élastique et le module de perte ou les contraintes seuil, qui résultent de processus microscopiques. Dans cette partie, nous allons détailler les différents dispositifs que nous avons utilisés.

1.2.1 Viscosimètre de Mooney

Inventé par Melvin Mooney (1893-1968), ce rhéomètre est très utilisé dans l'industrie du caoutchouc comme test de routine pour des contrôles de qualité. Le choix d'utiliser un viscosimètre Mooney est dicté par des critères économiques (coût à l'achat et maintenance) et opérationnel (facilité, rapidité d'utilisation).

La Figure 3.A est une photographie d'ensemble du rhéomètre de Mooney que nous utilisons. La Figure 3.B est un schéma de principe de la chambre d'expérience qui est composée d'un rotor de rayon R et d'épaisseur h centré dans une cavité de rayon R_c et d'épaisseur $h + 2L$. Le rotor tourne à une vitesse angulaire constante et le couple est mesuré sur l'axe du rotor. Il ne s'agit pas d'un écoulement simple puisque trois régions d'écoulement peuvent être distinguées : (i) la région 1 correspond à un écoulement entre disques ; (ii) la région 2 correspond à un écoulement entre cylindres coaxiaux ; (iii) enfin, la région 3 est caractérisée par un écoulement de coin.

La mesure de la viscosité Mooney du caoutchouc naturel est dictée par la norme internationale ISO 289. Cette norme précise la vitesse du rotor (2 tr. min^{-1}) conduisant à une vitesse de cisaillement de $1,6 \text{ s}^{-1}$, la température du test (100°C), la durée de préchauffage de l'échantillon avant démarrage du cisaillement (1 minute) et la durée de cisaillement (4 minutes). Elle est notée de façon conventionnelle « ML (1 + 4) à 100°C », la lettre « L » indique qu'un grand (« large ») rotor est utilisé. Cette mesure donne la valeur du couple en unité arbitraire dite de « Mooney » (1 unité Mooney = $0,831 \text{ N.m}$) et non la viscosité vraie. La viscosité est déduite à partir du couple mesuré par la machine.

Ce test normalisé a cependant ses limites pour l'étude du caoutchouc naturel [57,58]. En effet, les taux de cisaillement sont très importants, ce qui peut conduire à une fracture du matériau. Cantaloube et Cocard [59] ont proposé de réduire la vitesse de rotation.

Pour cette raison, le test que nous utiliserons est légèrement modifié et plus adapté aux composites. La vitesse est abaissée, la température est à 150°C pour faciliter l'écoulement et un petit rotor est utilisé. Pour remplir le viscosimètre, nous disposons deux plaques fines de composites percées d'un trou central pour permettre le passage du rotor. La masse totale utilisée de composite est de 60 g pour une mesure. Quand la température de mesure est atteinte, les deux plateaux chauffés à 150°C se resserrent sur la géométrie et le composite. Celui-ci est maintenu confiné sans cisaillement pendant 5 minutes puis le rotor est mis en rotation à la vitesse de $0.04 \text{ tr. min}^{-1}$ pendant 10 minutes. L'appareil mesure le couple et le convertit en viscosité de Mooney.

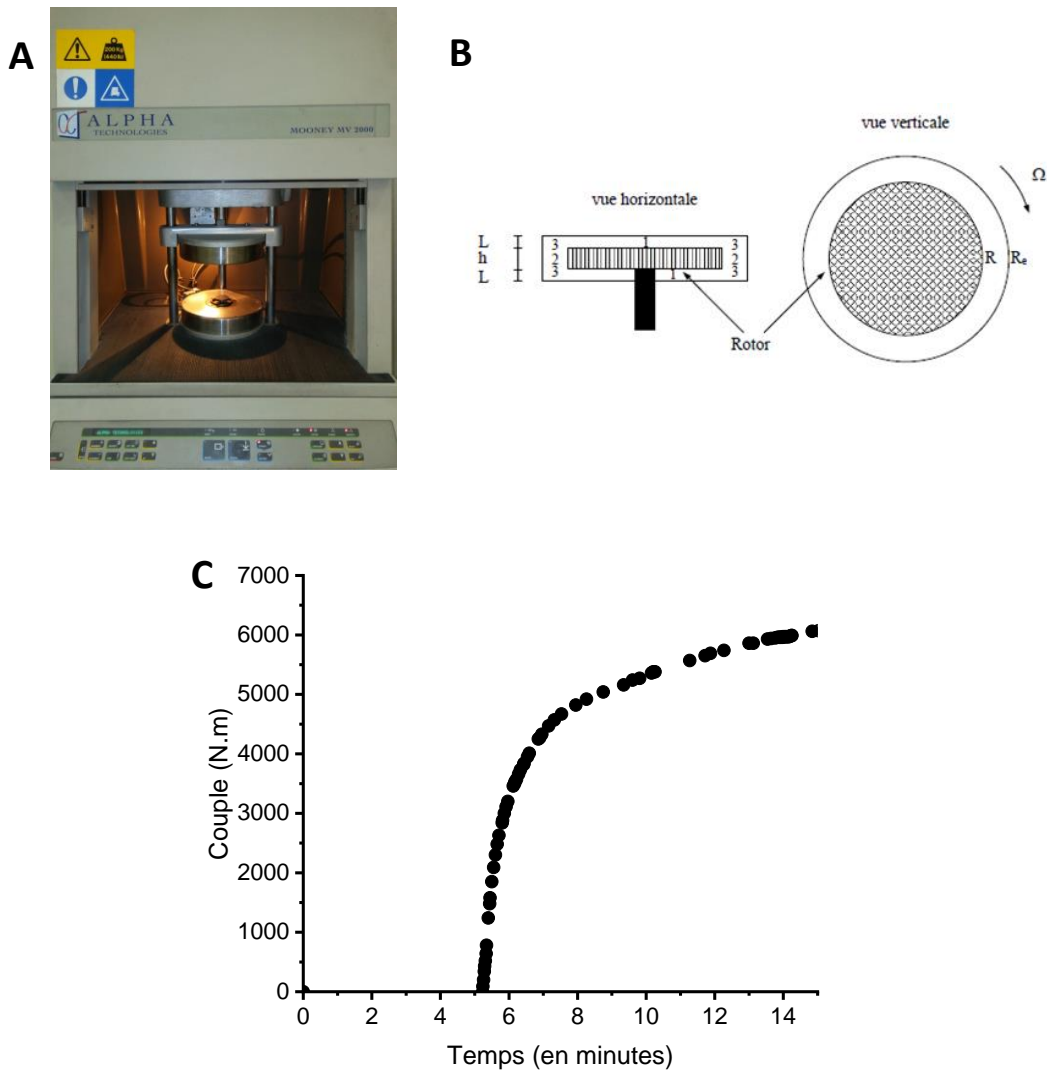


Figure 3 : A. Photographie d'ensemble du viscosimètre de Mooney ; B. Représentation schématique de la cellule de mesure ; C. Evolution temporelle du couple mesuré lors d'une mesure

La Figure 3.C montre la variation du couple, qui est proportionnelle à la viscosité de Mooney, avec le temps de mesure dans une expérience typique. La viscosité augmente au cours du temps puis atteint un plateau qui signale qu'un régime permanent est atteint. La valeur de ce plateau conduit à la viscosité Mooney du matériau. Il arrive qu'un plateau constant ne soit parfaitement atteint. Dans ce cas, l'expérience est arrêtée au bout de 15 minutes et la valeur finale est prise comme valeur de la viscosité Mooney de l'échantillon.

Il est à noter que cette méthode mesure la viscosité de Mooney à la température de 150°C d'un matériau qui a vieilli indépendamment dans une étuve à une température prescrite généralement inférieure à 150°C. Il y a donc une différence entre température de stockage et température d'expérience. Dans les mesures rhéologiques que nous allons maintenant décrire, les mesures ont lieu en continu pendant le vieillissement.

1.2.2 Mesures rhéologiques

1.2.2.1 Principes généraux

Les mesures rhéologiques sont effectuées en sollicitation permanente ou oscillatoire. En écoulement permanent, une contrainte constante (respectivement un taux de déformation ou une déformation constante) est appliquée au matériau et le taux de déformation de déformation (respectivement la contrainte) est mesurée à l'état stationnaire. Ce mode d'analyse permet des mesures de fluage (à contrainte constante) ou de relaxation de contrainte (à déformation constante).

En sollicitation oscillatoire, une déformation d'amplitude γ_0 et de fréquence angulaire ω est appliquée au matériau étudié : $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$.

Ce mode de déformation offre de nombreuses possibilités pour sonder les propriétés des matériaux. En faisant varier l'amplitude de la déformation γ_0 à partir de valeurs très faibles (de l'ordre de 10^{-5}), il est possible d'identifier le régime de réponse linéaire où la structure du matériau n'est pas modifiée par la sollicitation et le régime des grandes déformations où la sollicitation induit une structure hors équilibre. Dans le régime des petites déformations les variations de la contrainte sont déphasées d'un angle δ : $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ où σ_0 est l'amplitude de la contrainte. Dans le régime de réponse linéaire l'amplitude de la contrainte et l'angle de phase donnent accès au module de conservation G' et au module de perte G'' :

$$G' = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\gamma_0} \text{ et } G'' = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\gamma_0} \quad (2)$$

Le module de conservation caractérise l'élasticité du matériau et le module de perte la dissipation due à la viscosité. En faisant varier la fréquence, il est donc possible de sonder les différents mécanismes de relaxation du matériau.

1.2.2.2 Rhéologie de cisaillement

Les sollicitations de cisaillement ont été mis en œuvre à plusieurs reprises dans cette thèse pour étudier les propriétés d'écoulement des slurries de noir de carbone (Chapitre 2), induire et étudier la coagulation du caoutchouc naturel (Chapitre 3), et pour préparer certains composites au laboratoire (Chapitre 4).

Le rhéomètre utilisé est un rhéomètre à contrainte imposée, de référence MCR 302 (ou 502 si spécifié), fabriqué par AntonPaar GmbH qui peut être équipé de différentes géométries représentées sur la Figure 4.




| Géométrie Cône Rugueux-Plan 50 (Rhéomètre MCR 502) | Géométrie vane (à ailette) ST22-4V-40 [60] | Géométrie spirale ST24-2HR-37/120 |
|---|---|--|
|  |  |  |
| Plan rendu rugueux par collage de papier de verre. Piège à solvant. | Géométrie vane dans un cylindre de Couette | Géométrie spirale dans un cylindre de Couette |
| Utilisé dans le chapitre 3 pour mesurer le temps de gel sous cisaillement. | Utilisé dans le Chapitre 2 pour étudier les slurries. | Utilisé dans le Chapitre 4 pour fabriquer des composites. |

Figure 4 : Présentation des différents dispositifs rhéologiques de cisaillement

1.2.2.3 Rhéologie de torsion

Nous utilisons un rhéomètre ARES G2 à déformation imposée équipé d'un montage en torsion rectangulaire disponible chez TA Instruments (référence : #403220.901). Les éprouvettes sont des parallélépipèdes de longueur $L = 35$ mm, de largeur $W = 16$ mm et d'épaisseur $e = 1.7$ mm. Elles sont serrées avec précision entre les mors de la géométrie en utilisant un tournevis dynamométrique permettant de contrôler le couple au moment de la fixation (0.3 N.m). Pour obtenir une bonne reproductibilité, il est essentiel de positionner les extrémités des éprouvettes avec précision entre les mors de la géométrie sans induire de couple initial.

Les effets de bords sont importants en rhéologie de torsion. Pour les prendre en compte, une correction dite de Szabo est recommandée. La longueur considérée à utiliser est une longueur effective $L' = L - 0,63W$. Tous les facteurs géométriques sont déterminés avec une précision de 0.2 mm. Une force normale de 0.3 N est appliquée aux éprouvettes lors de la mise en place pour s'assurer qu'elles sont parfaitement verticales et déformation de flambage. La température est contrôlée par un four à convection.

1.2.2.4 Analyse thermomécanique

Test en élongation oscillatoire

Des mesures en élongation oscillatoires ont été réalisées dans une DMA Q800 fournie par TA instruments.

Nous avons aussi utilisé un rhéomètre MCR702 Linear Drive fourni par Anton Paar. Ce rhéomètre offre de nombreuses possibilités de sollicitations à petite ou grande déformation : torsion, élongation, flexion. Les résultats ont montré que le rhéomètre

utilisé ne change pas les résultats et que les résultats mesurés par DMA et rhéologie de torsion sont cohérents entre eux.

Test en élongation

Nous disposons d'une machine de traction (Instron 5965 muni d'un capteur de force de 1 kN) pour réaliser des mesures d'élongation en grande déformation. Des éprouvettes en forme d'altères de taille moyenne 2x2x14 mm sont moulées pendant 10 minutes à 110°C et placées entre les deux mors de fixation. Les éprouvettes sont sollicitées en élongation à une vitesse de traverse de 10 mm.min⁻¹ jusqu'à la rupture de l'échantillon. Nous obtenons ainsi la courbe d'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation. Dans notre cas, il est difficile de remonter à la contrainte vraie car l'hypothèse d'incompressibilité n'est pas valable, de l'eau étant susceptible de s'évacuer du matériau si celui n'est pas parfaitement sec.

De ces expériences, nous remontons à deux paramètres : la déformation à la rupture et le module d'Young qui se déduit de la pente à l'origine.

1.3 Gonflement

1.3.1 Gonflement du caoutchouc naturel et des composites

La mesure du gonflement d'un élastomère est une méthode souvent utilisée en conjonction avec celle du module élastique. Nous l'avons mise en œuvre dans le Chapitre 6. Le polyisoprène est soluble dans plusieurs solvants tels que le toluène [44], le tétrahydrofurane (THF) ou le chloroforme. Nous avons vérifié que le gonflement est le même pour ces trois solvants. Dans la suite, nous utilisons le chloroforme pour effectuer des mesures de gonflement du caoutchouc naturel et des composites contenant du noir de carbone.

Les mesures de gonflement sont réalisées en prélevant un morceau d'une centaine de milligramme du matériau étudié et en le plongeant dans le chloroforme. La masse initial m_0 et la masse $m(t)$ de l'échantillon sont mesurées à l'aide d'une balance de précision. La mesure de la masse $m(t)$ demande beaucoup de soin pour minimiser l'évaporation du chloroforme pendant la durée de la mesure. Nous avons vérifié que l'incertitude lié à l'évaporation est négligeable devant la masse absorbée. Nous définissons le gonflement massique à un instant t par :

$$G = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \quad (3)$$

La Figure 5 représente l'évolution du gonflement mesuré en fonction du temps pour un composite malaxé et un composite pressé. Bien que les valeurs finales du gonflement

soient différentes, dans les deux cas une valeur d'équilibre est atteinte après une durée d'immersion de 16 heures dans le chloroforme.

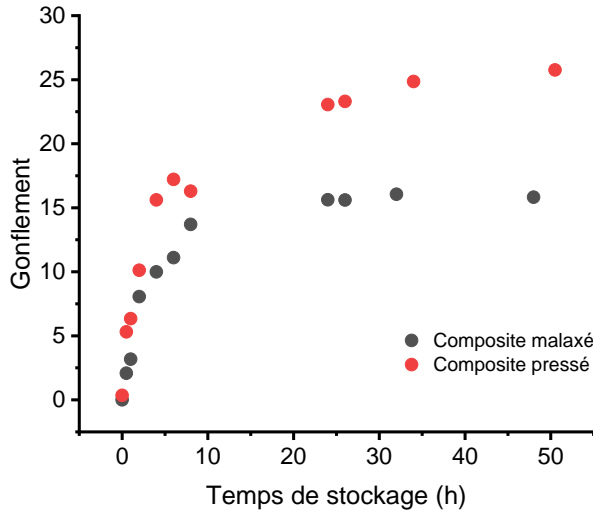


Figure 5 : Dynamique de gonflement pour nos deux matériaux issus de l'hétérocoagulation

Il est intéressant de relier le gonflement massique qui vient d'être défini au gonflement volumique puisque ce dernier dépend de l'état de réticulation chimique ou physique d'un matériau. Le gonflement volumique s'exprime comme le rapport entre le volume du matériau gonflé et le volume initial.

1.3.2 Relation entre les gonflements massique et volumique pour un élastomère sec

Dans un premier temps nous nous intéressons à un élastomère sec contenant uniquement du caoutchouc naturel. Le gonflement massique G que nous venons de définir s'exprime comme le rapport entre la quantité de solvant qu'il absorbe et la masse de polymère qu'il contient, soit :

$$G = \frac{m_s}{m_p} \quad (4)$$

Le gonflement volumique s'exprime comme le rapport entre le volume du matériau gonflé et le volume de polymère, soit :

$$G^v = 1 + \frac{V_s}{V_p} \quad (5)$$

où $V_s(t)$ est le volume de solvant absorbé. Les masses de solvant et de polymère sont reliés aux volumes correspondant par les masses volumiques ρ_s et ρ_p de sorte que :

$$G^v = 1 + \frac{\rho_p}{\rho_s} G \quad (6)$$

Il existe donc une relation simple entre les gonflements massiques et volumiques. Dans la suite nous utiliserons la quantité G pour caractériser l'état de gonflement des élastomères.

1.3.3 Relation entre les gonflements massique et volumique pour un élastomère contenant de l'eau

Dans le cas des matériaux obtenus par pressage une correction doit être effectuée pour tenir de la masse d'eau piégée dans le matériau qui s'évacue au cours du temps de stockage. Nous faisons l'approximation que l'eau résiduelle est éliminée rapidement lorsque le matériau est immergé dans le solvant. Nous pouvons repartir de la définition (1) en notant que la masse avant gonflement est la somme de la masse du polymère et de l'eau contenant dans le matériau : $m_0 = m_p + m_{eau}$ alors que la masse du matériau gonflé est la somme de la masse du polymère et la masse de solvant : $m_0 = m_p + m_s$. En utilisant la fraction massique de l'eau contenue dans le matériau, $w_{eau} = m_{eau} / (m_p + m_{eau})$, nous trouvons la relation :

$$G^v = 1 + \frac{\rho_p}{\rho_s} \frac{G + w_{eau}}{1 - w_{eau}} \quad (7)$$

Le gonflement volumique et le gonflement massique sont encore reliés par une relation de la forme (4) ci-dessus à condition d'utiliser le gonflement massique renormalisé :

$$G_c = \frac{G + w_{eau}}{1 - w_{eau}} \quad (8)$$

En pratique il suffit de mesurer la quantité d'eau piégée dans le matériau de manière systématique en prélevant un échantillon et en le séchant pendant une nuit à 90°C. La fraction massique w_{eau} est directement obtenue d'après la définition. Il faut noter que les corrections à appliquer sont assez faibles, w_{eau} étant généralement inférieur à 0.2 alors que les gonflements massiques sont supérieurs à 15.

1.3.4 Cas des élastomères

Dans le cas d'un composite, il faut prendre en compte la fraction solide du noir de carbone qui ne gonfle pas. Pour un composite sec il est facile de montrer que la relation (3) devient :

$$G^v = 1 + \frac{\rho_p}{\rho_s} G(1 - w) \quad (9)$$

Où w est la fraction massique du noir de carbone (taux de charge). Dans nos expériences, le paramètre w est maintenu constant de sorte que nous utiliserons directement la quantité mesurée G sans appliquer la correction. Lorsque l'élastomère contient de l'eau il faut appliquer la correction introduite dans le paragraphe précédent.

1.3.5 Fraction soluble

La fraction soluble est définie comme la masse de polymère qui se solubilise dans le solvant à un instant t . Pour la mesurer, l'échantillon gonflé est laissé une nuit à l'air libre. Nous mesurons la masse après séchage qui permet de mesurer la fraction soluble w_{soluble} .

Une deuxième correction peut donc être apportée au gonflement en fonction de la fraction soluble w_{soluble} :

$$G_{\text{soluble}} = \frac{G + w_{\text{soluble}}}{1 - w_{\text{soluble}}} \quad (10)$$

1.4 Tensiométrie

La tensiométrie permet de suivre l'évolution de la tension de surface entre un liquide et un substrat. Nous l'utilisons dans le Chapitre 3 pour suivre l'évolution des propriétés de surfaces du caoutchouc naturel en fonction de la quantité d'eau qu'il absorbe.

1.4.1 Appareil de mesure

L'appareil utilisé est un « Drop Shape Analyser DSA25 » du fournisseur Krüss. Les mesures réalisées dans ce manuscrit sont des suivis dynamiques de l'angle et du rayon d'une goutte d'eau posée sur un film de caoutchouc naturel. Une goutte d'eau de volume de 11 μL est déposée au travers d'une aiguille de diamètre 1.51 mm. La goutte est éclairée par l'arrière et une caméra recueille l'image projetée. La goutte adopte la forme d'une calotte sphérique dont nous mesurons l'angle de contact et le rayon à partir du profil radial observé (Figure 6.A). Ces mesures sont effectuées par le logiciel ADVANCE DropShape fourni par Krüss.

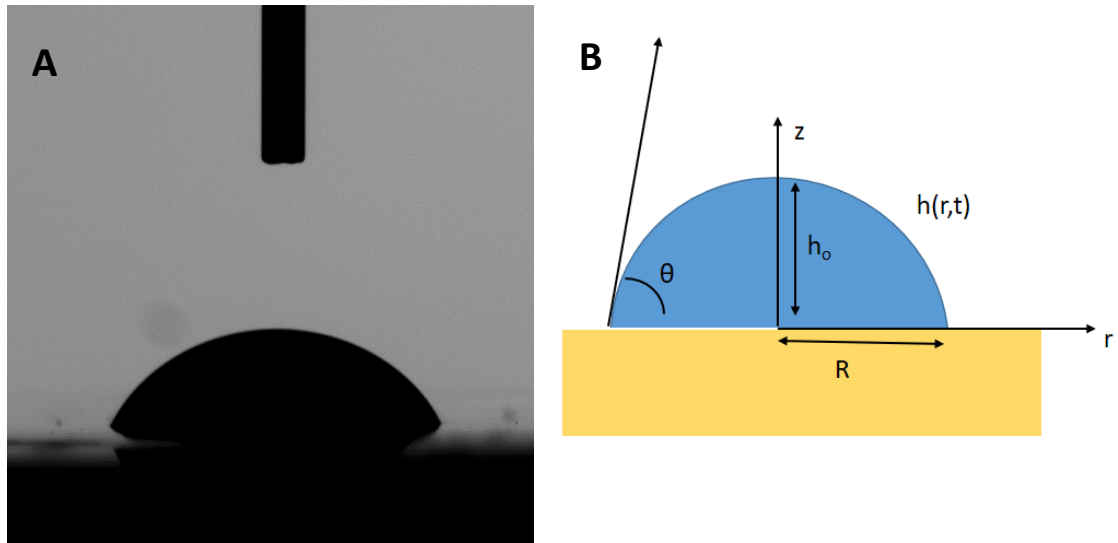


Figure 6 : A. Image en projection de la goutte sur la surface de caoutchouc naturel ; B. Représentation schématique d'une goutte posée sur un film montrant les paramètres géométriques utilisés pour la décrire et l'angle de contact

L'angle de contact et le rayon de la goutte sont susceptibles d'évoluer avec le temps et nous enregistrons cette évolution. En effet, lorsque la goutte est posée sur le film de caoutchouc naturel à l'instant initial, l'angle de contact instantané est déterminé par le degré d'hydrophilie ou d'hydrophobie de la surface. Le caoutchouc contient des molécules hydrophiles ou amphiphiles qui sont solubles dans l'eau, ce qui modifie l'angle de contact et le rayon de la goutte au cours du temps. L'évolution du profil de la goutte posée permet donc de détecter la présence d'espèces hydrosolubles.

La mesure de l'angle de contact et du rayon de la calotte sphérique au cours permet de mesurer l'évolution du volume de la goutte posée en utilisant des relations géométriques simples en utilisant les paramètres de la Figure 6.B [61]. Ainsi, l'expression du volume d'une calotte sphérique est la suivante :

$$V = \frac{\pi}{3} h_0^2 \left(\frac{3R}{\sin \theta} - h_0 \right) \quad (11)$$

La hauteur h_0 de la calotte s'exprime en fonction de l'angle et du rayon selon :

$$h_0 = \frac{R}{\sin \theta} (1 - \cos \theta) \quad (12)$$

Il est donc possible d'exprimer le volume de la calotte en fonction de l'angle de contact et du rayon de la goutte uniquement.

1.5 Méthodes de caractérisation moléculaire

1.5.1 Spectroscopie infra-rouge (IR)

Nous avons utilisé la spectroscopie IR pour suivre l'évolution au cours du temps des spectres du caoutchouc naturel placé dans différents environnements (température et humidité). Les composites ne peuvent pas être étudiés par cette méthode à cause de la présence de noir de carbone. L'appareil utilisé est le Tensor 27 de chez Bruker en mode ATR. Nous nous sommes focalisés sur la plage de longueur d'onde classique s'étendant de 4000 à 600 cm^{-1} .

Le spectre de caoutchouc naturel en Infrarouge est connu et a été beaucoup étudié. Les références suivantes nous ont permis de déterminer tous les pics des spectres de caoutchouc naturel [62–64] avec précision. Le logiciel OPUS est utilisé pour traiter les spectres ATR et permet d'intégrer certains pics.

1.5.2 Chromatographie à exclusion stérique (GPC)

La chromatographie à exclusion est utilisée pour analyser la distribution en masse des macromolécules contenues dans les fractions solubles extraites après gonflement. Des échantillons de 200 mg sont introduits dans 40 mL de tétrahydrofurane (THF) pendant 24 h pour atteindre une concentration moyenne de la fraction soluble de 1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Une goutte de toluène est ajoutée comme référence.

La GPC est réalisée sur un Viscotek GPCmax/VE 2001 connecté à une triple détection (TDA 305) de Malvern. Les données sont traitées avec une calibration standard (PS). Nous nous intéressons à la mesure du réfractomètre. Celui-ci mesure la différence d'indice de réfraction entre l'échantillon et une référence constituée uniquement du solvant. Cette mesure est directement proportionnelle à la concentration d'espèces solubilisées dans le solvant et nous permet de relier l'intégrale sous la courbe à la concentration de polymères solubilisés.

Chapitre 2 : Etude des propriétés de slurries de noir de carbone

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés des slurries de noir de carbone sous écoulement menant à une déstructuration du matériau. Nous nous intéressons ensuite au matériau déstructuré.

2.1 Introduction

Les matériaux carbonés ont attiré beaucoup d'intérêt pour leurs propriétés comme leur conductivité électrique pour les batteries que pour leur résistance mécanique. Graphène, diamant, nanotubes, ce sont autant de structures, d'organisations que le carbone offre et autant de propriétés associées. Parmi tous ces matériaux, les particules de noir de carbone sont très utilisées dans l'industrie pour leur faible coût et leur capacité à améliorer les propriétés mécaniques et électriques comme charges dans des matrices de polymères [48,65]. Pour optimiser les procédés utilisant ces matériaux, il est nécessaire de comprendre comment les particules de noir de carbone se comportent dans des suspensions aqueuses ou organiques.

Le noir de carbone est une poudre fine se composant de particules primaires sphériques de l'ordre de 50 nm qui s'agrègent en agrégats de dimension caractéristiques de l'ordre de 1 μ m. A cause des interactions de Van der Waals, ces agrégats se condensent en agglomérats avec une large gamme de tailles et de structures selon les paramètres extérieurs (contrainte, pression, température) ou interne (chimie de surface) [38–40]. Ces façons de se structurer mènent toujours à un matériau fractal, ce qui signifie que la structure remplit plus d'espace qu'un matériau dense. En solution, les particules de noir de carbone forment un gel colloïdal attractif avec des propriétés riches et intéressantes : existence seuil d'écoulement [66–69], rheopexy [67,68], rhéofluidification [68,70,71] ou au contraire rhéo-épaississement [66,70,72] selon la nature du noir de carbone, le solvant ou l'ajout éventuel d'additif comme des tensioactifs. Beaucoup d'études concernent les suspensions dans les huiles organiques [67,70,73,74] car le noir de carbone est hydrophobe, des matrices polymères [75] ou utilisent des tensioactifs pour améliorer la dispersion [40]. Très peu d'études s'intéressent aux suspensions aqueuses sans additifs [40,66].

Dans ce travail, nous allons étudier la rhéologie de noir de carbone dans l'eau sans ajout de tensioactifs. Des suspensions homogènes de noir de carbone dans l'eau sont difficiles à produire au laboratoire mais nous avons vu que des processus industriels consistant à travailler le noir de carbone sous haute pression permettent de les

fabriquer (Chapitre 1). Avec un faible pourcentage de noir de carbone, il est possible d'obtenir une suspension élastique et solide que nous appellerons slurry dans la suite [66]. Ceci est dû à la capacité du noir de carbone de former un réseau connecté à des fractions volumiques beaucoup plus faibles que la fraction volumique de jamming des colloïdes durs par exemple [76]. Ce slurry peut s'écouler au travers de seringues quand une pression est appliquée mais ne s'écoule pas sous son propre poids : c'est un matériau à seuil d'écoulement.

Beaucoup de dispersions colloïdales possèdent un seuil d'écoulement, les mécanismes avant écoulement étant complexes et conduisant à des hétérogénéités d'écoulement notamment des bandes de cisaillement [71,77–81]. Dans notre cas, la capacité à s'écouler ne dépend pas seulement de la contrainte appliquée mais aussi de la géométrie d'écoulement.

Nous décrivons et interprétons une observation encore plus intéressante qui est qu'un slurry de noir de carbone dans l'eau peut subir une fluidisation irréversible quand il est exposé à de trop forts cisaillements. Les forces hydrodynamiques sont suffisamment importantes pour déstructurer le réseau et permettre une réorganisation structurale. Les agrégats de noir de carbone se regroupent en agglomérats sphériques qui ne sont plus fractals, donnant un comportement liquide au matériau. Cette nouvelle structure est stable en écoulement mais quand elle est laissée au repos, elle est le siège de phénomènes de vieillissement associés à différents mécanismes comme la sédimentation ou la fracture des agglomérats sphériques. De tels changements de propriétés n'ont pas été rapportés à notre connaissance. Le but de ce chapitre est de donner des éléments de compréhension de la structure microscopique, grâce à l'étude des propriétés macroscopiques et des forces extérieures appliquées au matériau. Le travail expérimental décrit dans la suite a fait l'objet du projet de recherche de Cyprien Poucin que nous avons encadré.

2.2 Matériels et méthodes

2.2.1 Slurry de noir de carbone

Les slurries de noir de carbone sont produits par le procédé industriel décrit le Chapitre 1 : Un prémélange contenant une fraction massique de noir de carbone égale à 14.5 % est injecté à haute pression à travers un circuit en Z pour produire un cisaillement de l'ordre de 10^{-5} s^{-1} ce qui provoque une fracture des agglomérats et à une diminution de leur taille caractéristique.

2.2.2 Rhéologie

Nous utilisons un rhéomètre à contrainte imposée Anton Paar MCR 302 équipé d'une géométrie à ailettes ou géométrie vane dans un cylindre de Couette. Nous choisissons cette géométrie pour éviter le glissement aux parois ou les effets de confinement qui se produirait dans une géométrie cône plan [82–84]. De plus,

l'évaporation est réduite dans une telle géométrie à cause de la faible surface en contact avec l'air.

2.2.3 Microscopie optique

Nous utilisons un microscope optique Leica DMRXE en réflexion pour réaliser des observations microscopiques. Les échantillons sont étalés sur une surface de verre. Nous sommes bien conscients que ceci peut altérer le matériau.

2.3 Résultats

2.3.1 Propriétés viscoélastiques des slurries à petites déformations

2.3.1.1 Détermination du régime de réponse linéaire

Nous débutons l'étude du slurry par l'étude de leurs propriétés viscoélastiques à des sollicitations d'amplitude variable. Pour cela, nous allons utiliser un mode d'écoulement oscillatoire en appliquant une déformation d'amplitude γ_0 et de fréquence angulaire ω , ces deux paramètres pouvant être variés. Pour déterminer le domaine de déformation où le matériau est sondé dans le régime des petites déformations ou régime linéaire, nous effectuons des balayages en déformation qui consistent à appliquer une déformation d'amplitude variable en maintenant la fréquence angulaire constante et égale à la valeur de 1 rad.s^{-1} . La Figure 1 montre les variations de l'amplitude de la contrainte σ_0 ainsi que du module de conservation G' et du module de perte G'' en fonction de l'amplitude de la déformation.

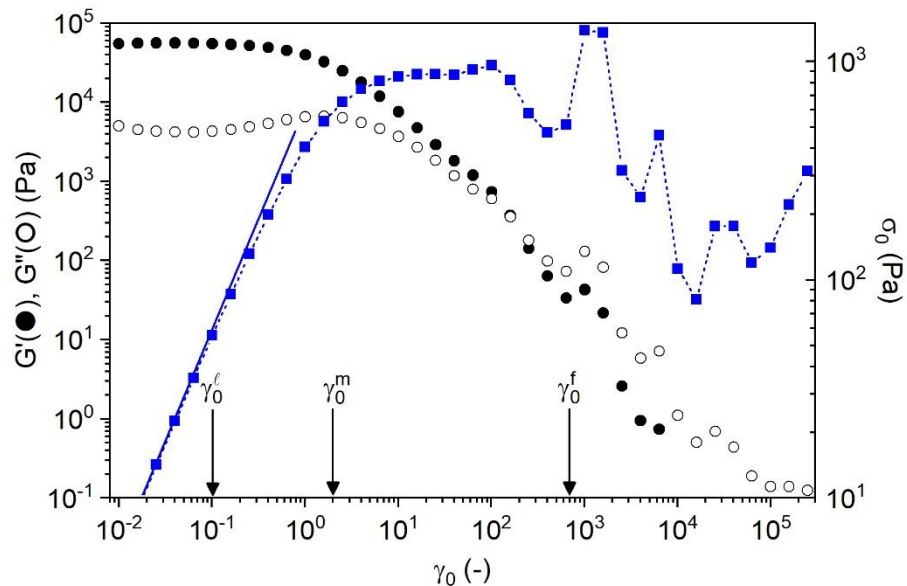


Figure 1 : Variations des propriétés viscoélastiques du slurry industriel en sollicitation d'amplitude croissante, la fréquence étant fixée à 1 rad.s^{-1} . L'échelle des modules G' et G'' est donnée sur l'axe vertical de gauche, celle de la contrainte mesurée sur l'axe de droite

Nous distinguons quatre régime de déformation séparés par des valeurs particulières de la déformation γ_0 . A très petites déformation ($\gamma_0 < \gamma_0^l \approx 0.1\%$), les modules de conservation et de perte sont constants et la déformation varie linéairement avec la déformation appliquée : ces propriétés caractérisent le régime de déformation linéaire. Dans ce régime, le slurry a le comportement d'un solide élastique, le rapport G'/G'' étant très grand de l'ordre de 30. De plus le module élastique est élevé, de l'ordre de 8×10^4 Pa, ce qui explique que le matériau ne s'effondre pas sous son propre poids. Nous constatons aussi que le régime linéaire est limité à de très petites déformations. A plus grande déformation ($\gamma_0 > 0.1\%$), le module élastique commence à décroître lentement et le module de perte augmente lentement et ceci jusqu'à une déformation $\gamma_0 < \gamma_0^m$ de l'ordre de 2 %. Cette augmentation est fréquemment observée dans les verres ou gels colloïdaux ; elle traduit une augmentation de la dissipation à cause d'évènements plastiques internes [85]. Au-delà de la déformation γ_0^m les deux modules diminuent et l'amplitude de la contrainte atteint un plateau qui finit par décroître et atteint un minimum à la déformation γ_0^f de l'ordre de 700 %. Au-delà de cette déformation, les variations de la contrainte sont erratiques avec des variations de grande amplitude.

Ces résultats sont obtenus pour une valeur particulières de la fréquence. Dans le paragraphe suivant, nous étudions les propriétés viscoélastiques en fonction de la fréquence dans le régime linéaire. Nous reviendrons sur les comportements observés à grande déformation dans la section 1.3.2 en les confrontant à des mesures complémentaires et à des observations directes.

2.3.1.2 Propriétés viscoélastiques dans le régime linéaire

La Figure 2 montre les variations des propriétés viscoélastiques G' en G'' (A) et de $\tan(\delta) = G''/G'$ (B) en fonction de la fréquence de sollicitation appliquée. Nous reportons les résultats pour trois expériences utilisant des valeurs croissantes de l'amplitude de déformation. Les résultats pour $\gamma_0 = 0.01\%$ et $\gamma_0 = 0.1\%$ sont très proches confirmant que les mesures sont bien effectuées dans le régime linéaire.

Par contre, les mesures pour $\gamma_0 = 1\%$ ne se situent pas dans le régime linéaire et est ici ajouté à titre indicatif. Ceci montre encore une fois l'extrême sensibilité des slurries à de très petites déformations. De nouveau, nous observons que les slurries sont essentiellement des solides élastiques dans tout le domaine de fréquence observé : G' et G'' dépendent peu de la fréquence et G' est très supérieur à G'' . Il est intéressant de noter que dans l'intervalle de fréquence autour de 10 rad.s^{-1} le module de perte présente un maximum et que le module élastique augmente. Ces changements de comportements se traduisent par la présence d'un maximum dans les variations de $\tan \delta$ qui peut s'interpréter par l'existence d'une relaxation secondaire à haute fréquence. Nous n'en connaissons pas précisément l'origine mais il est intéressant de se rappeler que les gels colloïdaux [86,87] présentent un comportement

viscoélastique très voisin. Ceci suggère que la relaxation secondaire révèle le caractère dynamique des associations et des interactions attractives entre les particules de noir de carbone.

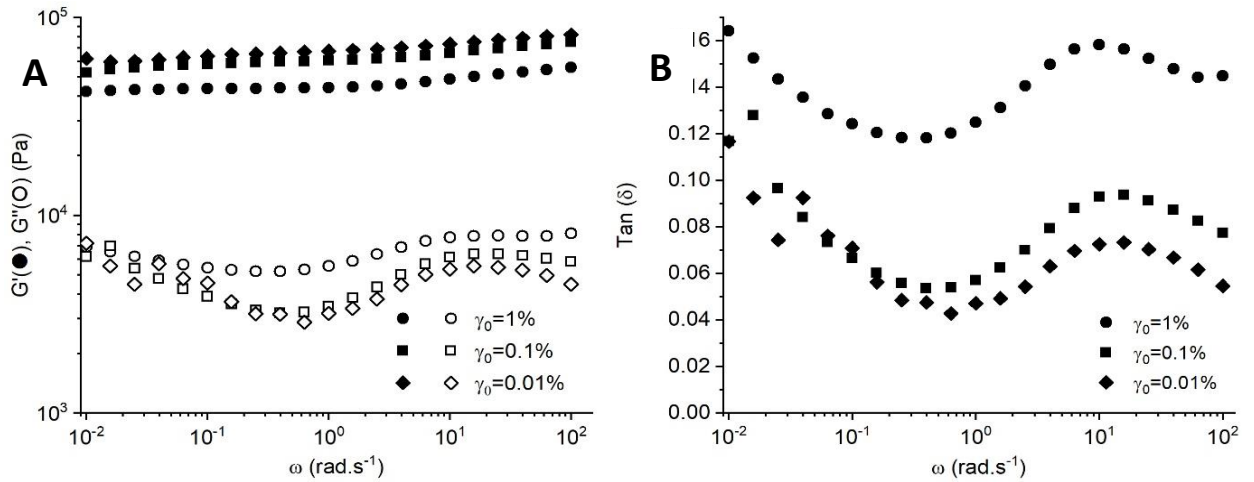


Figure 2 : Variation avec la fréquence des propriétés viscoélastiques des slurries à différentes déformations (A. pour G' et G'' ; B. pour $\text{tan } \delta$)

2.3.2 Propriétés des slurries soumis à des grandes déformations

2.3.2.1 Détermination d'un seuil de fracturation

Les slurries ne s'effondrent pas sous leur propre poids et nous ne détectons pas de sédimentation pendant le stockage sur des périodes de plusieurs mois. Cependant ils sont capables de s'écouler lorsqu'ils sont injectés sous haute pression dans une buse avant d'être mélangés au latex de caoutchouc naturel lors de la fabrication des nanocomposites. Nous pouvons en conclure que les slurries sont des fluides à seuil qui ne s'écoulent que lorsqu'une contrainte suffisante leur est appliquée.

Nous avons utilisé trois protocoles rhéologiques distincts pour analyser la mise en écoulement des slurries de noir de carbone, dont les résultats sont présentés sur la Figure 3. Dans une première approche, nous appliquons une rampe de contrainte d'intensité croissante et nous mesurons la déformation résultante (Figure 3.A). Nous observons que la déformation augmente très lentement jusqu'à des contraintes de l'ordre de 100 Pa avant d'augmenter rapidement jusqu'à atteindre de très hautes valeurs pour une contrainte de l'ordre de 2100 Pa. Ce comportement indique que la suspension est le siège d'un événement catastrophique qui altère son intégrité.

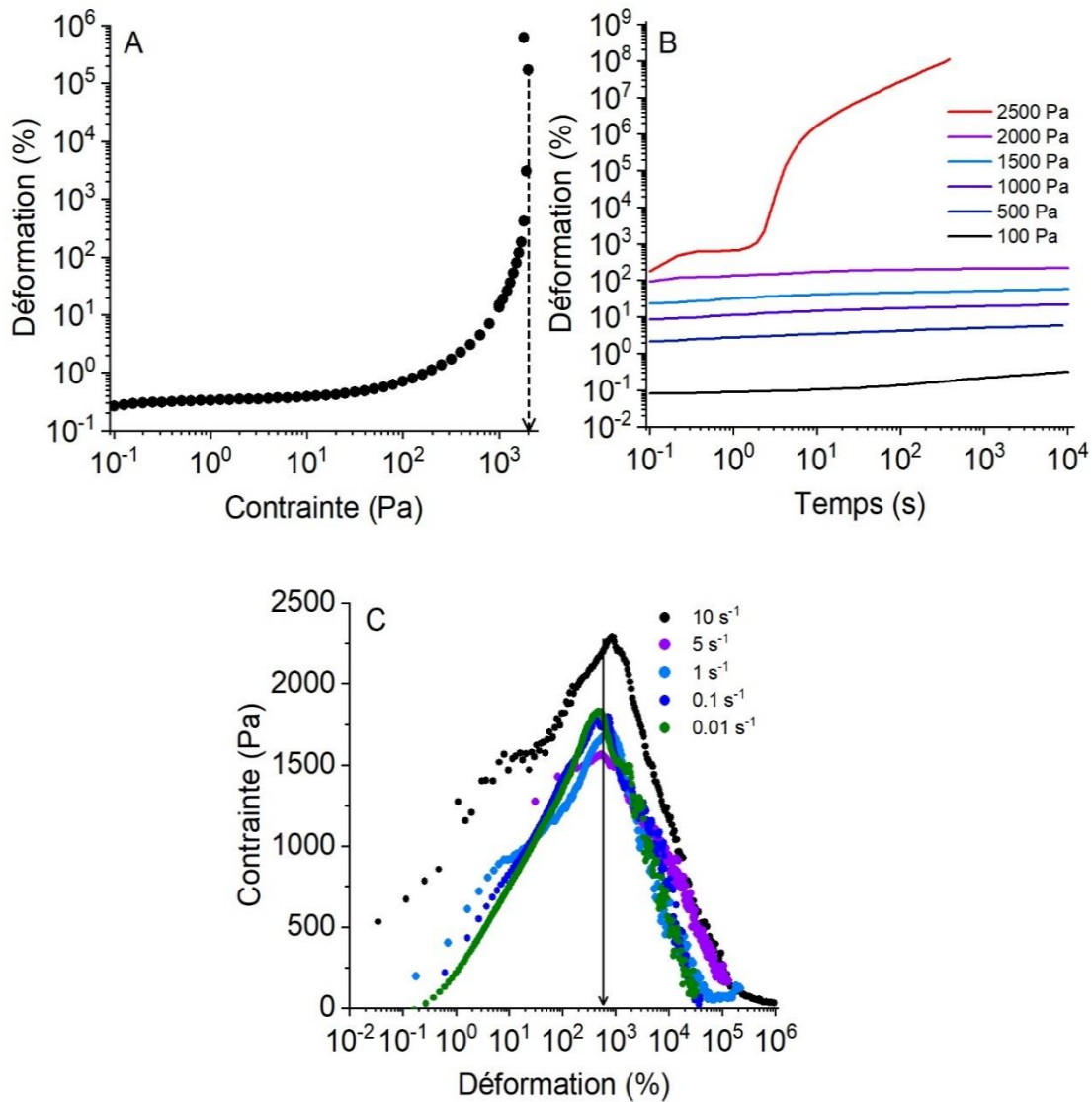


Figure 3 : Propriétés des slurries en écoulement à grandes déformations. A Evolution de la déformation en fonction de la contrainte ; B. Evolution de la déformation en fonction du temps pour différentes contraintes appliquées ; C. Evolution de la contrainte en fonction de la déformation sous différents cisaillements

La deuxième expérience est une expérience de fluage qui consiste à appliquer une contrainte constante au slurry et enregistrer la déformation (Figure 2.B). Chaque expérience est réalisée sur un matériau fraîchement chargé qui n'a subi d'autres déformation que celle provoquée par le chargement. Nous observons que la déformation garde une valeur presque constante au cours du temps et ceci sur des durées de l'ordre de 10^4 s tant que la contrainte appliquée est inférieure ou égale à 2000 Pa. Nous notons que la déformation mesurée à temps courts pour la contrainte la plus faible de 100 Pa est de l'ordre de 0.1 % ce qui correspond à un module élastique de cisaillement de l'ordre de 10^5 Pa, en accord avec la valeur trouvée dans le domaine linéaire sur la Figure 1. Pour une contrainte de 2500 Pa, la déformation est d'abord sensiblement constante et égale à une valeur de l'ordre de 600 % avant d'augmenter rapidement et d'atteindre des valeurs très grandes comparables à celles obtenues sur

la Figure 3.A. De nouveau, le matériau a été le siège d'un évènement catastrophique qui a mené à une perte de cohésion. Le nouveau résultat ici est que la décohéation du matériau est précédé d'une période de latence. Il serait intéressant de savoir si la longueur de ce plateau dépend de la contrainte appliquée.

La dernière expérience est une expérience de mise en écoulement qui consiste à appliquer un taux de cisaillement constant au matériau et à mesurer l'évolution la contrainte au cours du temps, c'est-à-dire aussi de la déformation appliquée (Figure 3.C). Nous observons que la contrainte commence par augmenter, passe par un maximum bien marqué puis décroît rapidement. Le résultat important est que la déformation à laquelle le maximum est atteint, qui correspond aussi à la perte de la cohésion du matériau, est très peu dépendante du taux de cisaillement appliqué et égale à 700 %.

2.3.2.2 Mécanismes physiques

Les résultats de l'étude rhéologique qui viennent d'être présentés nous amènent aux conclusions suivantes : (i) les slurries de noir de carbone sont des matériaux qui s'apparentent à des solides élastiques dans une gamme étroite de déformation, la déformation qui marque la limite du régime de réponse linéaire étant de l'ordre de $\gamma_0^l \approx 0.1\%$ (Figures 1 et 3.B) ; (ii) ce régime est suivi par un régime de déformation quasi-statique pendant lequel la contrainte (respectivement la déformation) reste approximativement constante quand la déformation (respectivement la contrainte) augmente (Figures 1 et 3.A-B) ; (iii) ce régime se poursuit jusqu'à une déformation de l'ordre de $\gamma_0^f \approx 700\%$ à laquelle le matériau subit brusquement une perte de cohésion (Figures 1 et 3.B-C).

Pour identifier la nature de cette transition de cohésion, il est intéressant d'observer visuellement par le dessus les déplacements éventuels de la géométrie vane dans le cylindre extérieur contenant le matériau. Pratiquement aucun déplacement n'est observé jusqu'à des déformations de l'ordre de $\gamma_0^m \approx 2\%$ (voir aussi la Figure 1). Au-delà de cette déformation il est possible d'observer des déplacements localisés de faible amplitude dans la zone qui sépare le matériau situé dans les ailettes de la géométrie vanne de la zone extérieure. Ces mouvements ont une amplitude croissante jusqu'à la valeur $\gamma_0^m \approx 700\%$ (voir aussi les Figures 1 et 3). Si nous essayons de relever la géométrie après ce point, nous observons que le matériau est fracturé et se sépare entre une zone centrale maintenue par les ailettes de la géométrie vanne et une couche extérieure qui adhère aux parois du cylindre (Figure 4). La perte de cohésion du matériau se fait donc par un mécanisme de fracture interne précédé aux échelles locales par des déplacements précurseurs de faible amplitude. Ce mécanisme rappelle le comportement de gels colloïdaux de silice [85]. Les mesures rhéologiques effectuées à

grandes déformations ne sondent donc pas les propriétés des slurries mais les frictions locales induites par la fracturation.

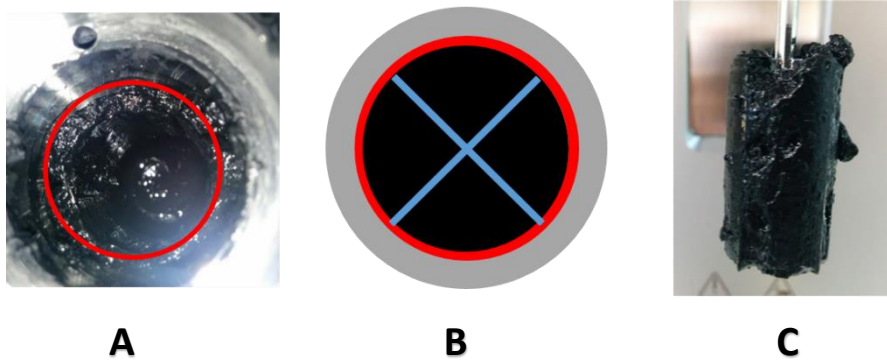


Figure 4 : Observation du matériau cisailé dans la géométrie vane. A. Vue de dessus montrant la fracture du matériau surlignée en rouge ; B. Illustration schématique de la vue de dessus montrant les zones externe (en gris) et interne (en noir) immobiles ainsi que la zone de fracture en rouge ; les ailettes de la géométrie sont représentées en bleu ; C. Zone centrale cohésive solidaire de la géométrie vane lorsque celle-ci est remontée

2.3.2.3 Fluidisation

Essayons maintenant d'explorer le domaine où le matériau est soumis à des cisaillements très élevés ce qui est la situation rencontrée dans le procédé d'hétérocoagulation industriel. Pour cela, nous appliquons une rampe aller et retour de taux cisaillement variant de de 0.1 s^{-1} à 3000 s^{-1} . Ce protocole est utilisé de façon classique dans l'étude des matériaux thixotropes [88].

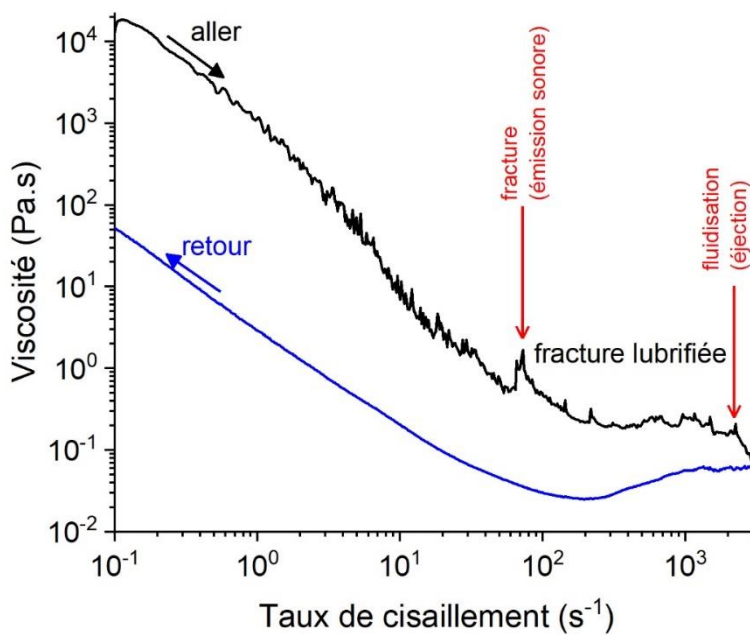


Figure 5 : Cycle d'hystérésis des slurries de noir de carbone

Les résultats sont présentés sur la Figure 5. Nous pouvons voir une nette différence de comportement entre les deux rampes. Si nous refaisons l'expérience avec le même échantillon, nous obtenons des courbes similaires à la deuxième rampe pour l'aller comme le retour. Le matériau subit une transformation irréversible : il se fluidifie.

La courbe montrant la viscosité effective en fonction du cisaillement permet d'identifier les principaux changements irréversibles subis par le slurry. La fracture du slurry est signalée par un pic sur la courbe de viscosité ; elle est associée à une émission sonore évoquant un craquement. Nous ne mesurons ensuite que la friction résiduelle entre la zone extérieure et la zone intérieure. La friction, et donc la viscosité effective, diminuent car l'interface s'adoucit puis elle reste pratiquement constante jusqu'à une diminution très nette en fin de rampe. Cette diminution marque le passage à l'état liquide de toute la suspension sous l'action des forces de cisaillement générées dans la fracture.

La chute de viscosité à très grands taux de cisaillement est associée à un changement de structure du matériau comme le montrent les observations microscopiques de la Figure 6. Le slurry initial sur le cliché de gauche a une structure fractale connectée. Sur le cliché de droite, obtenu après cisaillement et passage à l'état liquide, nous distinguons des objets sphériques dont le diamètre est de l'ordre de 10 μm , qui ne semblent pas connectés entre eux.

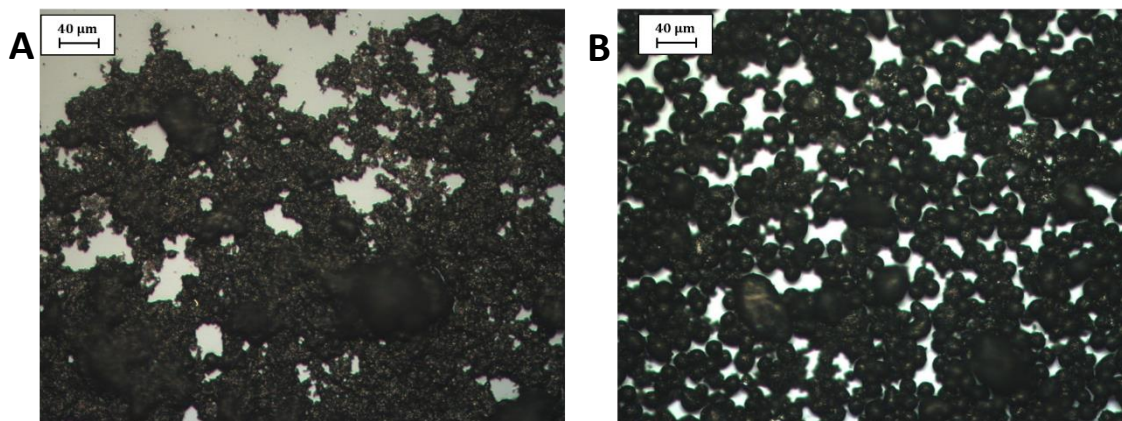


Figure 6 : Visualisation du matériau au microscope avant (A) et après fluidisation (B)

2.3.3 Etat fluide

2.3.3.1 Cycle d'hystérésis

Nous allons à présent nous concentrer sur l'état fluidisé. La Figure 7 montre les variations de la viscosité effective du slurry fluidisé pendant une rampe de taux de cisaillement à l'aller (le taux de cisaillement augmente) et au retour (il diminue). Dans ce cas, les courbes à l'aller et au retour sont sensiblement les mêmes. Nous déterminons trois régimes : un domaine de rhéo-fluidisation dans le domaine des faibles taux de

cisaillement suivi d'un léger domaine de rhéo-épaississement et enfin un domaine où la viscosité reste constante à forts taux de cisaillement.

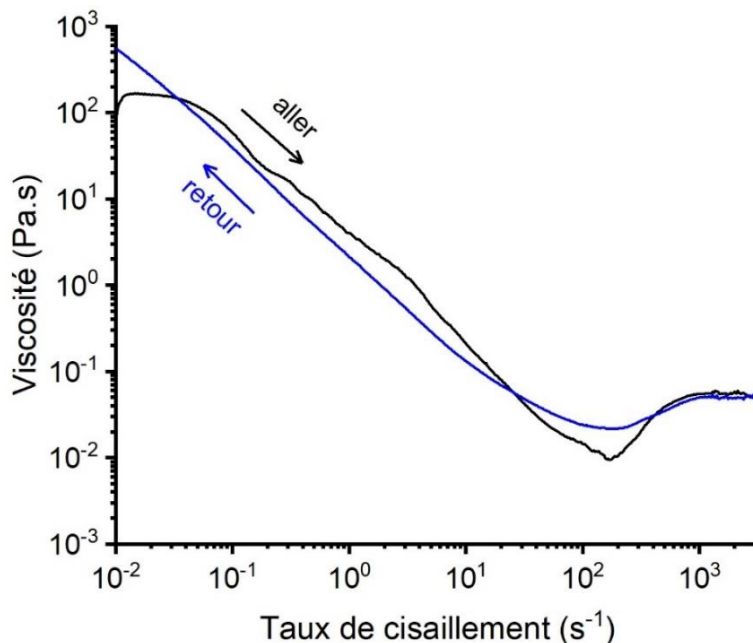


Figure 7 : Cycle d'hystérésis pour le matériau fluidisé

2.3.3.2 Phénomènes de vieillissement : gélification et tassement de gel

Nous observons également un phénomène de vieillissement dans les slurries fluidisés. Au repos, le slurry fluidisé est capable de retrouver certaines de ces propriétés initiales avant fluidisation. La Figure 8 montre l'évolution des propriétés viscoélastiques d'un échantillon fluidisé par un pré-cisaillement d'une heure à un taux de cisaillement de 1000 s^{-1} . Nous mesurons la variation du module de conservation G' et du module de perte G'' pour une amplitude de 0.1% à une fréquence de 1 rad.s^{-1} en fonction du temps. Nous observons que G' devient supérieur à G'' après un temps de latence de quelques centaines de secondes. Tout se passe comme si la suspension gélifie et devient un solide faible au cours du temps. Cependant le module élastique final est seulement de l'ordre de 6000 Pa , valeur beaucoup plus faible que celle du slurry natif.

Un mécanisme de sédimentation se met également en place sur un temps plus long, le module du gel étant trop faible pour soutenir son poids (Figure 9). Ce phénomène de tassement est typique du comportement des gels colloïdaux faibles [89].

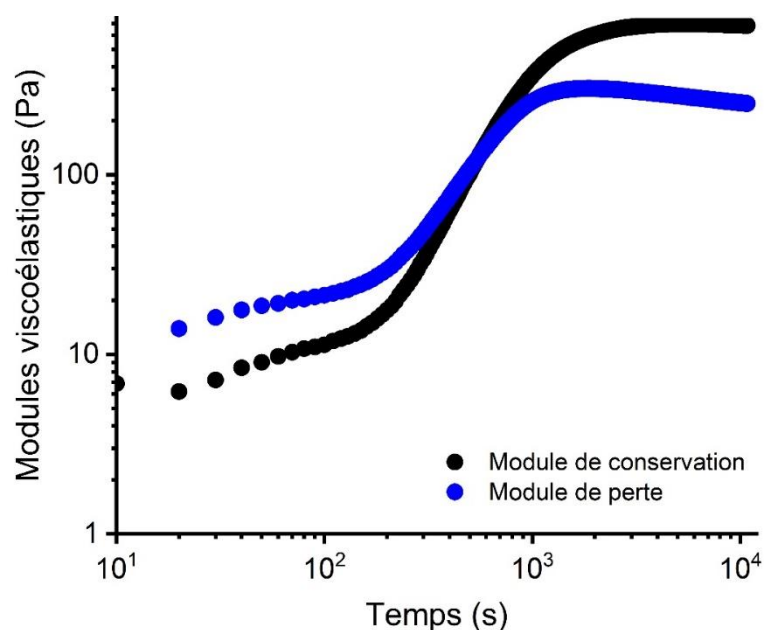


Figure 8 : Evolution des modules viscoélastiques G' et G'' d'un slurry fluidisé au cours du temps. L'amplitude de la déformation est égale à 0.1% et la fréquence à 1 rad.s^{-1}

Après trois semaines, nous pouvons observer trois couches distinctes : (i) une couche liquide contenant du noir de carbone à la surface qui s'est détaché du reste du noir de carbone et est venue se placer à la surface pour minimiser ces interactions avec l'eau ; (ii) une couche d'eau intermédiaire ; (iii) une couche complètement au fond du bécher qui contient l'essentiel du noir de carbone qui résulte du tassement du gel sous son poids ; nous vérifions qu'elle contient 19% de noir de carbone c'est-à-dire plus concentrée que le matériau initial.



Figure 9 : Mise en évidence de la sédimentation après trois semaines de repos

2.3.3.3 Evolution de la structure pendant la gélification

La Figure 10 représente l'évolution de la structure de la suspension pendant la gélification.

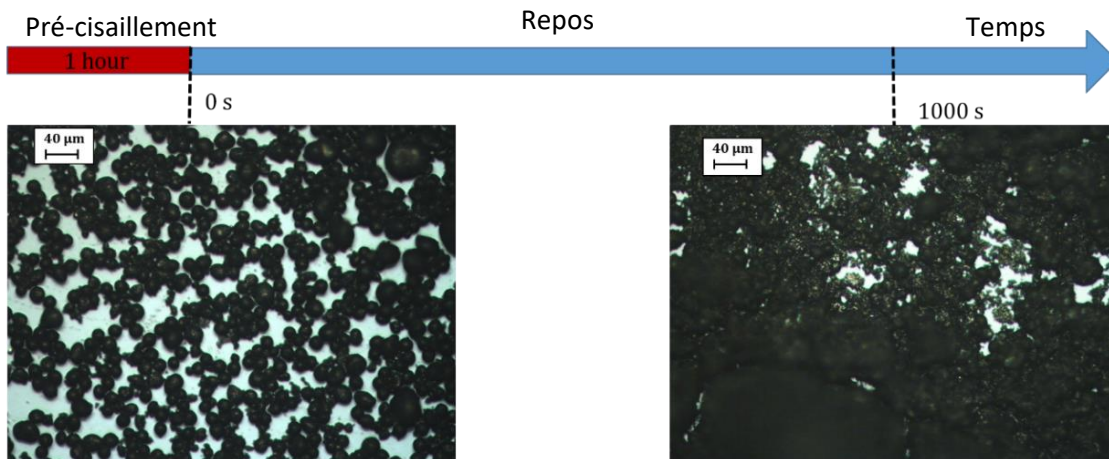


Figure 10 : Restructuration interne observée par microscopie optique

Comme nous l'avons observé, le pré-cisaillement induit la formation d'agrégats sphériques visibles à gauche. Avec le repos, la structure du matériau est beaucoup homogène et des zones où les agglomérats sont encore sphériques et des zones fractales sont visibles. La présence de cette structure fractale explique la récupération des propriétés rhéologiques caractéristiques d'un solide. Cette évolution n'est que partielle car des agglomérats sphériques subsistent encore rappelant la faible cohésion obtenue de ces matériaux après le repos.

Cependant, il faut prendre garde à la façon dont nous avons prélevé et observé l'échantillon au microscope. Nous ne pouvons pas être totalement certain que cela arrive à l'échantillon lui-même ou que la méthode de prélèvement n'a pas affecté cette structure. Par exemple, nous n'avons jamais pu observer la rupture des agglomérats pour former cette structure fractale et l'évaporation intervient également. Des mesures dynamiques des tailles caractéristiques des objets pourraient permettre de répondre à cette question.

2.3.3.4 Contrainte seuil du matériau liquéfié

Le gel formé au repos est également un fluide à seuil mais il possède une contrainte seuil plus faible que le slurry natif. De plus, la valeur de cette contrainte seuil n'est pas constante et dépend du pré-cisaillement appliqué. Ainsi la Figure 11 montre l'évolution de la contrainte seuil en fonction du pré-cisaillement appliqué pendant 1 heure.

Elle est mesurée de la même manière que pour l'obtention de la Figure 3.A. Elle varie d'un facteur 6 en fonction du pré-cisaillement appliqué avec un maximum obtenu dans la gamme 0.1-1 s⁻¹.

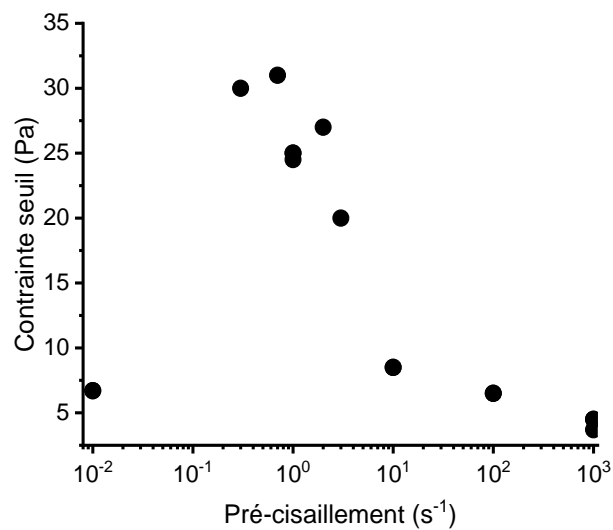


Figure 11 : Evolution de la contrainte seuil en fonction du pré-cisaillement appliqué

Nous n'avons pas d'explications précises pour ce phénomène. Sur le plan qualitatif, il semble associé à la restructuration d'une restructuration induite par l'ajout d'énergie par la rotation des ailettes. Une vitesse de rotation particulière semble optimale. Une vitesse plus faible n'est pas suffisante. Pour une vitesse plus grande, nous fracturons la structure qui essaye de se former. Ce phénomène est néanmoins indispensable à prendre en compte pour le procédé industriel et pour la suite des expériences présentées dans ce manuscrit.

2.4 Discussion

Avec une composition constante de 85% en masse d'eau et 15% de noir de carbone, nous sommes capables d'obtenir des propriétés étonnantes. Grâce un procédé industriel utilisant l'injection à haute pression, nous partons d'un slurry visco-élastique où les particules de noir de carbone forment un réseau fractal contenant l'eau et ceci malgré l'hydrophobie du noir de carbone.

Ce matériau peut être déformé, se fracturer et s'écouler sous l'action de forces extérieures. Exposés à de grandes déformations ou de grands cisaillement, le réseau fractal est détruit par les forces hydrodynamiques qui induisent des réarrangements structuraux. Au lieu de former des agglomérats fractaux, le noir de carbone s'organisent en agglomérats sphériques denses.

Cette restructuration est irréversible et change complètement les propriétés du slurry qui devient un liquide noir purement visqueux. Ce liquide montre des propriétés intéressantes de vieillissement. Nous pouvons maintenant répondre à notre question initiale concernant le lien entre la microstructure et les propriétés macroscopiques : (i) la microstructure est profondément liée aux forces hydrodynamiques appliquées au slurry. Le mode d'agrégation dépend des conditions d'écoulement. Il est possible de

créer un système fractal ou une solution colloïdale de particules sphériques qui vieillit avec le temps ; (ii) les propriétés macroscopiques dépendent entièrement de la structure microscopique. Un réseau fractal mène à des propriétés viscoélastiques qui peut s'écouler sous certaines conditions. Quand le réseau est déstructuré, le slurry devient une suspension d'objets sphériques dans de l'eau.

Nous avons acquis une meilleure compréhension du slurry. Nous pouvons aussi dégager des perspectives pour approfondir la compréhension des slurries de noir de carbone dans l'eau. Tout d'abord, il serait intéressant d'élucider la structure 3D du matériau pour élucider l'organisation de l'eau et du noir de carbone que ce soit dans le slurry ou dans la suspension liquéfiée. Une autre question concerne la nature des interactions qui existent entre les particules de noir de carbone en relation avec la formulation du slurry dans le dispositif industriel, la fracture du matériau, sa fluidification, et son retour à un état de gel faible au repos [90,91]. Ces études dépassent largement le cadre de cette thèse que nous avons voulue centrée sur l'étude des composites mais elles pourront faire l'objet à l'avenir d'un projet en soi. Même si nous n'avons pas atteint dans notre étude rhéologique les taux de cisaillement mis en jeu dans la production industrielle des slurries, nous avons montré que la déstructuration est un phénomène essentiel. L'étude de domaine de taux de cisaillement élevés pourrait permettre de comprendre l'agencement des particules sous écoulement rapide pour ensuite mieux comprendre la répartition de la charge dans la matrice de latex en sortie d'injecteur. Nous rapprocher de la rhéologie capillaire pourrait permettre un montage modèle. Des travaux récents vont dans ce sens concernant l'étude de sprays en sortie de buse d'injecteur [92,93] et comment, au sein de ces gouttes millimétriques, les charges s'agencent avant rencontre avec la matrice polymérique.

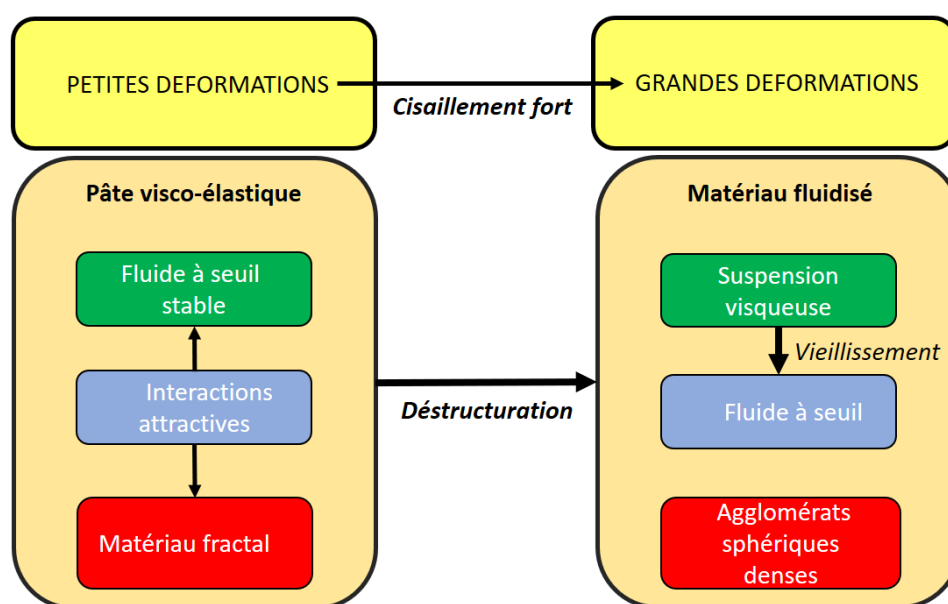


Figure 12 : Schéma de conclusion de Chapitre

Chapitre 3 : Propriétés du latex de caoutchouc naturel

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés du caoutchouc naturel que nous avons étudié en préalable à la fabrication des composites et à l'étude du durcissement qui feront l'objet des chapitres suivants. Les caractéristiques générales des latex de caoutchouc ont été détaillées dans l'Introduction et le Chapitre 1.

Dans une première partie, nous montrons que les latex de caoutchouc sont capables de coaguler lorsqu'ils sont soumis à un cisaillement. Nous proposons un mécanisme physique qui rend compte de la cinétique de la coagulation.

Dans une seconde partie, nous confirmons et étendons des observations de la littérature selon lesquelles les matériaux de caoutchouc naturel présentent le phénomène de durcissement après préparation. Le résultat original de notre étude est que le durcissement obéit à un mécanisme de type Arrhénius activé par la température.

Dans une troisième partie, nous montrons que les matériaux à base de caoutchouc naturel possèdent une grande sensibilité à l'eau. Grâce à des études de surface, nous établissons le rôle des composés hydrophiles ou amphiphiles du latex notamment les protéines et les phospholipides.

Enfin, dans une quatrième partie, nous étudions les propriétés d'élimination de l'eau par des mesures de spectroscopie infrarouge et nous en déduisons deux régimes d'évaporation.

3.1 Coagulation sous cisaillement

3.1.1 Mise en contexte et bibliographie

La rhéologie des suspensions concentrées de particules fait l'objet d'une littérature foisonnante [94] et la possibilité de construire des gels par cisaillement [95,96] et non par simple diffusion également [97] a déjà été décrite.

Guéry *et al* [98] ont notamment étudié l'agrégation de particules de taille $5\mu\text{m}$ sous un cisaillement continu. Celui-ci conduit à une augmentation de la viscosité brutale de l'échantillon qui est décrit comme le passage d'un liquide à un solide. Les auteurs proposent une loi cinétique faisant intervenir une énergie d'activation. Dans le cas du caoutchouc naturel, De Oliveira Reis *et al* ont montré un durcissement irréversible lorsqu'il est cisailé [99]. Celui-ci a été attribué à la formation d'un gel fractal par fusion des particules de caoutchouc naturel. Il y est décrit des tentatives de théories

d'agrégation de particules [100] mais très peu s'attardent sur les études rhéologiques en écoulement et notamment en sollicitation en oscillation [101], qui vont nous intéresser ici.

Dans la suite, nous revisitons la gélification sous cisaillement des latex de caoutchouc naturel que nous appellerons homocoagulation par opposition à l'hétérocoagulation des mélanges de latex et de noir de carbone qui feront l'objet du chapitre suivant.

Nous noterons pour la curiosité scientifique que le lait possède des propriétés tout à fait similaires et qu'il existe des similarités entre la coagulation du caoutchouc naturel et la fabrication d'un fromage [102].

3.1.2 Matériels et méthodes

Nous préparons des suspensions concentrées à partir de latex NRL HA que nous concentrons par centrifugation. Pour cela, 4 tubes contenant du latex NRL HA sont centrifugés à $10000 \text{ tr.min}^{-1}$ pendant 45 minutes. Nous récupérons la partie supérieure des 4 tubes que nous mélangeons ce qui permet d'obtenir une suspension mère de concentration homogène en grande quantité. Toutes ces étapes sont faites avec délicatesse pour ne pas induire de coagulation. Nous mesurons l'extrait sec en utilisant une thermo-balance. La gamme de concentrations étudiée dans la suite est comprise entre 73 % et 77.7 % en fraction massique.

Les expériences de coagulation sont réalisées en soumettant la suspension à un écoulement de cisaillement oscillatoire à l'aide du rhéomètre MCR 502 équipé d'une géométrie cône-plan. Le rhéomètre applique une déformation de grande amplitude : $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$. Nous faisons varier la concentration de la suspension, la fréquence angulaire des oscillations ω et l'amplitude de déformation γ_0 . Dans toutes ces expériences, la température est fixée à 25°C. La Figure 1 montre les variations des modules de conservation et de perte au cours du temps lors d'une expérience typique. Initialement le module de perte est supérieur au module de conservation confirmant que la suspension est un liquide visqueux. Les deux modules deviennent égaux à un instant qui est pris comme le temps de gel ou temps de coagulation. Au-delà le module élastique est dominant confirmant que la suspension se comporte comme un solide à cette fréquence.

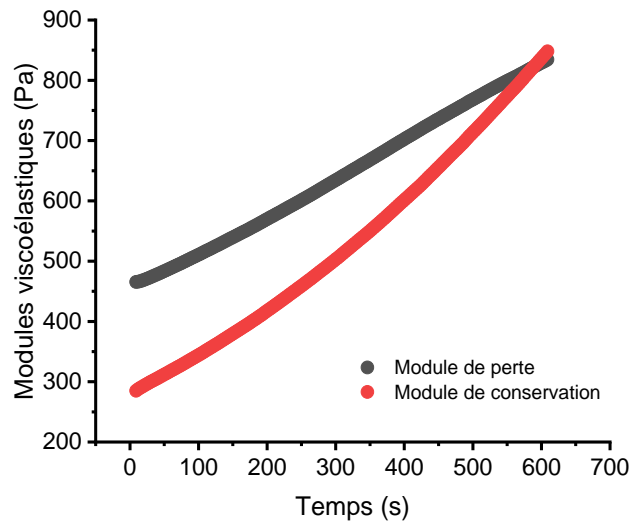


Figure 1 : Evolution des modules de conservation et de perte lors d'une expérience de coagulation sous cisaillement de latex NRL HA ($c=77\%wt$, $\gamma =75\%$, $\omega=10$ rad/s)

3.1.3 Résultats

3.1.3.1 Influence de la déformation

La Figure 2 représente la courbe d'évolution du temps de gel en fonction de l'amplitude de la déformation pour différentes concentrations à une température de 25°C et une fréquence de $10\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$. Plus la déformation imposée est grande, plus le temps de gel est court. Nous constatons également que, pour une même déformation, concentrer la solution accélère la coagulation avec une variation importante du temps de coagulation qui justifie l'utilisation d'une échelle logarithmique. L'évolution suit une exponentielle et la concentration ne fait que déplacer verticalement les courbes.

Cela laisse donc penser qu'une normalisation est possible et qu'un comportement universel peut être déduit. La reproductibilité est bonne et les résultats peuvent être distingués si les concentrations étudiées sont suffisamment différentes.

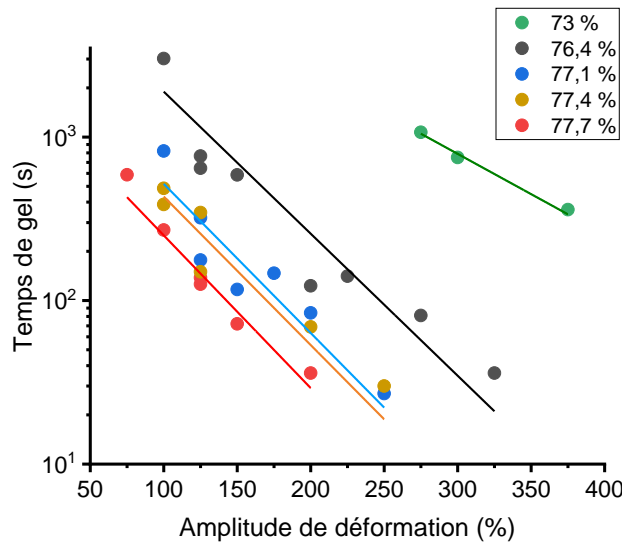


Figure 2 : Evolution du temps de gel avec l'amplitude de la déformation pour différentes concentrations exprimées en fraction massique de solide. Les droites représentent le meilleur ajustement des points expérimentaux à une fonction exponentielle

3.1.3.2 Influence de la fréquence

Nous fixons l'amplitude de la déformation à une valeur de 125 % et faisons varier la fréquence de sollicitation. La Figure 3 indique que plus la fréquence appliquée est grande, plus le temps de coagulation est court. La dépendance du temps de gel en fonction de la fréquence est plus difficile à déterminer en raison de la dispersion des points expérimentaux. Une dépendance en loi de puissance avec l'inverse de la fréquence angulaire est envisageable.

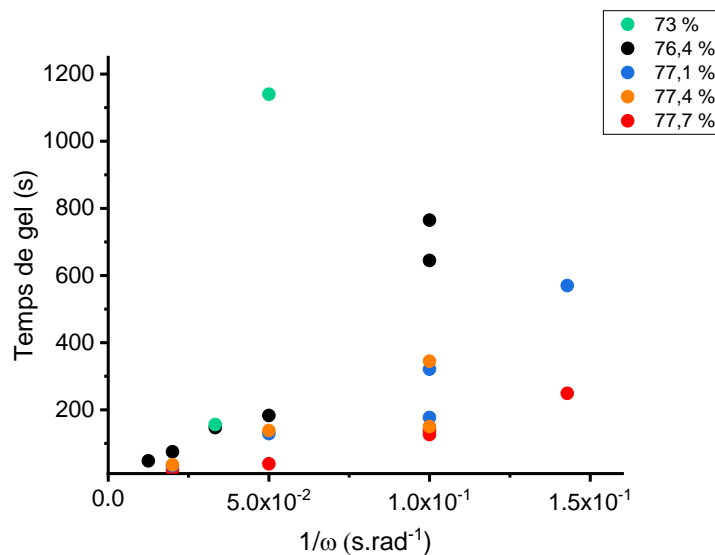


Figure 3 : Evolution du temps de gel avec la fréquence angulaire pour différentes concentrations exprimées en fraction massique ($\gamma = 125\%$)

3.1.3.3 Influence de la concentration

La Figure 4 représente l'évolution du temps de gel avec la concentration des suspensions pour une fréquence angulaire de 10 rad.s^{-1} et une amplitude de déformation de 100 %. Le résultat remarquable est que le temps de gel décroît rapidement avec la concentration. La décroissance est bien décrite par une fonction exponentielle. Ce résultat montre que la coagulation sous cisaillement n'est possible que lorsque la concentration est très élevée et qu'elle est extrêmement rapide aux concentrations les plus grandes. Ceci a rendu les expériences très délicates et explique une certaine dispersion des points expérimentaux.

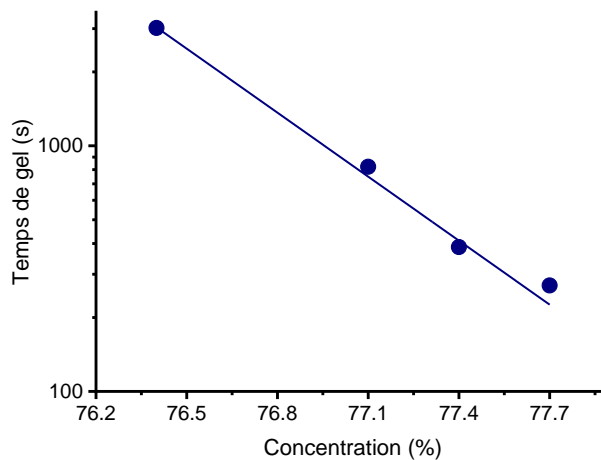


Figure 4 : Evolution du temps de gel avec la concentration pour une amplitude de déformation de 100 % et une fréquence de 10 rad.s^{-1}

3.1.4 Discussion

Ces expériences révèlent des propriétés remarquables notamment que le temps de gel varie de façon exponentielle avec la déformation appliquée et la concentration.

Dans la suite, nous proposons un mécanisme de gélification activé par l'écoulement. Pour cela, nous considérons que les particules de latex initialement séparées les unes des autres évoluent selon le potentiel d'interaction représenté sur la Figure 5. Le potentiel est attractif à très courte distance mais pour accéder à cet état les particules doivent franchir une barrière d'énergie due à une contribution répulsive. Dans le cas des latex de caoutchouc naturel, nous attribuons cette barrière à la couche de protéines et de phospholipides qui sont adsorbées à la surface des particules et qui stabilisent de façon électrostatique les particules contre l'agrégation. Il est important de noter que la hauteur de la barrière d'énergie $E(\phi)$ dépend de la fraction volumique ϕ , c'est-à-dire de la distance moyenne entre particules, de sorte qu'elle sera plus difficilement franchie lorsque la suspension est très diluée.

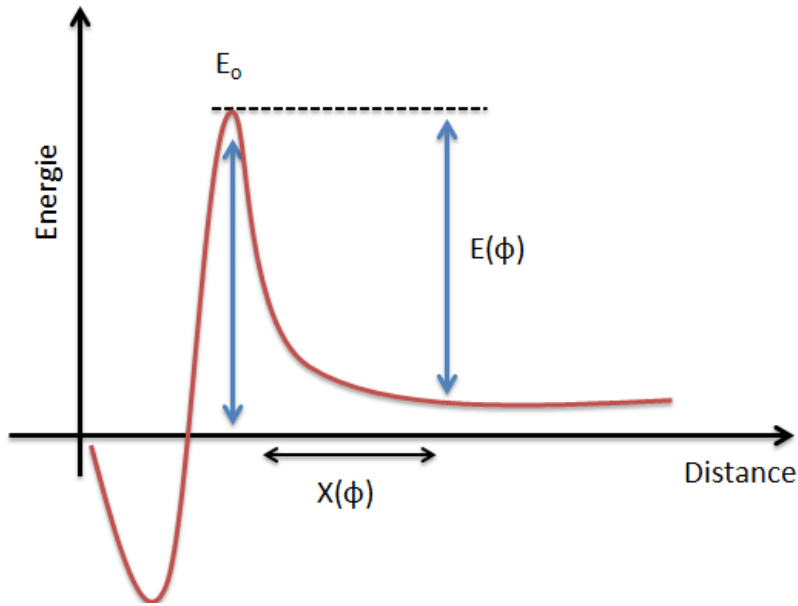


Figure 5 : Représentation schématique du potentiel d'interaction entre deux particules dans le latex concentré de caoutchouc naturel

L'idée clé du modèle consiste à supposer que la barrière répulsive est suffisamment faible pour être franchie lorsque de l'énergie mécanique est apportée à la suspension.

Nous écrivons l'énergie mécanique apportée par l'écoulement sous la forme: $E_m = G^* \gamma R^2 x(\phi)$, R étant le rayon des particules, $x(\phi)$ la distance entre les particules qui est une fonction de la fraction volumique ou de la fraction massique, G^* le module viscoélastique complexe au point de gel du matériau et γ l'amplitude de la déformation appliquée. L'énergie mécanique apportée par l'écoulement provoque la coagulation des particules qui forment des agrégats contenant en moyenne N particules. Nous supposons en première approximation que N varie selon une loi du premier ordre :

$$\frac{dN}{dt} = kN$$

où la forme du coefficient k rend compte du caractère activé du processus d'agrégation :

$$k = k_0 e^{-\frac{E(\phi) - E_m}{kT}}$$

Le préfacteur k_0 représente la fréquence à laquelle deux particules rentrent en contact ; nous la prenons égale à la fréquence ω de la sollicitation. Le terme exponentiel caractérise l'efficacité de la collision en fonction de la hauteur effective de la barrière d'énergie. Le gel se forme quand un agrégat percolant de masse N^* est construit.

Finalement, nous trouvons :

$$t_{gel} \sim \frac{1}{\omega} e^{-\frac{E(\phi) - G^* \gamma R^2 x(\phi)}{kT}}$$

Cette loi rend compte la décroissance exponentielle du temps de gel avec l'amplitude de la déformation. Comme la barrière d'énergie $E(\phi)$ diminue avec la concentration, le temps de gel est d'autant plus petit que la concentration est élevée. Pour rendre compte de la dépendance exponentielle il serait nécessaire d'inclure une forme réaliste pour $E(\phi)$. Enfin si la diminution du temps de gel avec la fréquence est bien décrite, la dépendance exacte mériterait d'être examinée en détail ce qui pourrait nous amener à réviser la forme de la fréquence d'essai des collisions.

Nous venons de montrer que le latex de caoutchouc naturel est capable de coaguler sous cisaillement à condition que la concentration soit suffisamment élevée. Il est remarquable que la coagulation peut se produire pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}_0 = \omega \gamma_0$ très faibles dans la gamme de 10 à 100 s⁻¹. Ces valeurs sont sans commune mesure avec celles rencontrées dans le procédé industriel, ce qui donne une première indication que la coagulation des latex de caoutchouc naturel et l'hétérocoagulation des mélanges de latex et de noir de carbone représentent deux classes de problèmes distinctes.

3.2 Durcissement de film de caoutchouc naturel

3.2.1 Mise en contexte et bibliographie

Le durcissement du caoutchouc naturel est un problème connu qui a été largement étudié. Il reste cependant un sujet d'actualité encore débattu dans la mesure où plusieurs interprétations s'affrontent. Sur le plan expérimental, le phénomène de durcissement a été essentiellement caractérisé de façon très globale par l'augmentation de la viscosité de Mooney ou de la plasticité de Wallace. L'article de Tanaka et Tarachiwin rassemble les idées de la communauté sur le sujet [103]. L'origine du durcissement est attribuée à la formation d'un réseau physique dynamique entre les chaînes de caoutchouc naturel par l'intermédiaire des composés non caoutchoutiques du latex ou des groupements anormaux présents sur les chaînes qui sont responsables de points de réticulations physiques.

La contribution des groupements chimiques contenus en petite quantité dans les chaînes autres que l'isoprène (aldéhydes, époxydes, amines, esters et lactones [104]) est historiquement la première à avoir été invoquée. Les mécanismes de formation du réseau sont expliqués par la création de liaisons covalentes entre ces groupements. Burfield en 1986 invoque également l'existence de liaisons ioniques via des cations

métalliques qui permettent de prendre en compte l'influence de l'humidité sur le durcissement [105].

En effet, l'humidité apparaît comme un facteur important dans le phénomène de durcissement, Burfield ayant montré que le durcissement est plus important quand l'environnement est sec [106]. De même, il a également été montré que l'ajout de certaines molécules polaires est capable d'inhiber le durcissement. Parmi ces molécules, nous pouvons citer l'hydroxylamine hydrochloride, le phénol ou le diéthylène glycol [107]. La mesure de la plasticité de Wallace ou de la viscosité de Mooney de caoutchoucs naturels en présence de ces molécules montre en effet une réduction du durcissement.

L'explication de ces phénomènes est à mettre en lien avec la deuxième idée, plus récente et admise aujourd'hui, qui considère que ce sont les composés non caoutchoutiques contenus dans le latex qui sont à l'origine du durcissement [15,57,103,108–112]. Les composés non caoutchoutiques regroupent une large famille de molécules comme nous l'avons vu dans l'Introduction : phospholipides, protéines, acides gras. En pratique, les éléments considérés comme responsables du durcissement sont les phospholipides et les protéines [113]. Si nous considérons une chaîne de polyisoprène, chaque extrémité se termine par une terminaison différente : α et ω [15]. Les terminaisons α ont une affinité particulière avec les phospholipides alors que les terminaisons ω ont une affinité pour les protéines [114]. Cette structuration particulière est schématisée sur la Figure 6.A.

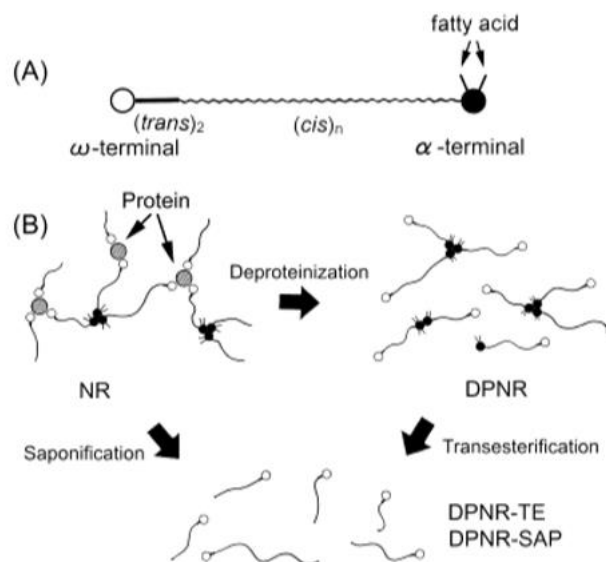


Figure 6 : Représentation schématique de la structure du latex NRL séché. A. Chaîne de polyisoprène ; B. Structuration du gel de caoutchouc naturel et effet du retrait des protéines et des phospholipides [114]

Les protéines et phospholipides créent des points de réticulation qui se densifient au cours du séchage à cause des interactions H [15,115,116]. L'eau qui s'évapore vient resserrer ces clusters et le matériau durcit. Cet effet a été mis en évidence par certaines équipes qui ont eu l'idée d'enlever chimiquement (Figure 6.B) les composés non-caoutchoutiques et d'étudier les répercussions sur les propriétés mécaniques [113]. Grâce à des manipulations de trans-estérification et de déprotéinisation, il est en effet possible d'enlever ou de rendre inactif les phospholipides et/ou les protéines respectivement. Le comportement mécanique après séchage des différents latex obtenus est illustré sur la Figure 7.

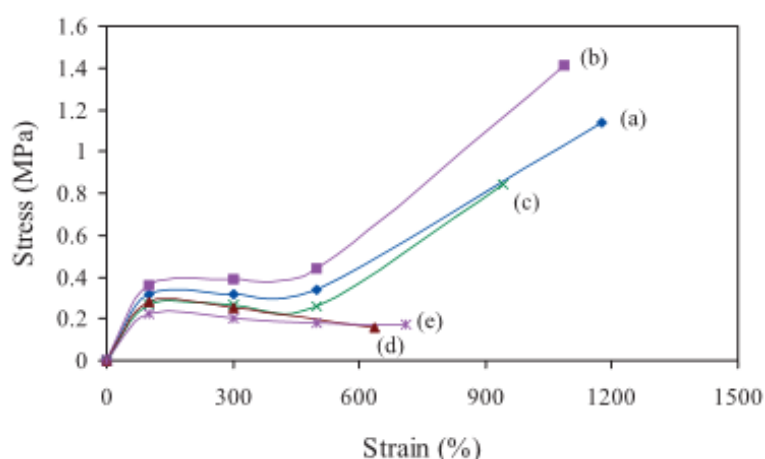


Figure 7 : Propriétés mécaniques des différents caoutchoucs : (a) naturel , (b) concentré, (c) sans protéines, (d) sans phospholipides et (e) sans protéines et sans phospholipides [113]

Enlever les phospholipides supprime le durcissement du caoutchouc naturel. Enlever les protéines réduit légèrement le durcissement mais pas suffisamment pour pouvoir conclure que celles-ci jouent un rôle [113]. Cette interprétation construite à partir de résultats mécaniques est supportée par des études structurales par SAXS, SANS et AFM [116].

En parallèle, des études caractérisent la formation du réseau de caoutchouc au cours du vieillissement [111]. La littérature distingue deux types de gel. Le macrogel [117] qui représente la fraction insoluble résiduelle obtenue après gonflement du caoutchouc dans un bon solvant (toluène, THF, chloroforme) [118]. Les microgels, quant à eux, sont composés de micro-agrégats de chaînes solubles qu'il est possible de récupérer par filtration [118]. Les microgels seraient naturellement présents dans le latex alors que le macrogel ne se formerait que lors du séchage [119]. La littérature s'accorde à dire que le durcissement est lié à la formation du macrogel notamment par la conversion des microgels en macrogel. L'ajout de solvant polaire aurait tendance à diminuer le taux de macrogel [107]. La présence de liaisons faibles de type liaisons H est admise par la communauté scientifique.

L'ajout de molécules comme l'hydroxylamine hydrochloride [120] permet donc de bloquer les agrégats de phospholipides lors de l'évaporation de l'eau. Pour terminer, il faut mentionner certaines études qui discutent de l'importance des plus petites macromolécules contenues dans les globules de caoutchouc naturel dans le phénomène de durcissement [118].

Il est également à noter que d'autres effets peuvent prendre place mais avec un moindre impact. En particulier, le fait d'avoir des globules de latex qui coagulent par interdiffusion des chaînes peut laisser penser que l'espace libre entre les particules au fur et à mesure que le temps s'écoule peut être rempli par le polymère modifiant les propriétés mécaniques [121].

Que pouvons-nous donc apporter de nouveau à ce sujet ? Il apparaît que, malgré toutes ces études, l'effet du durcissement sur les propriétés viscoélastiques du caoutchouc, plus précisément, sur les modules de perte et de conservation, n'a pas été quantifié. La plasticité de Wallace ou la viscosité de Mooney sont des outils de caractérisations simples et performants mais nous estimons que la mesure des modules viscoélastiques peut nous faire progresser dans la compréhension du réseau dynamique associé au durcissement.

3.2.2 Matériels et méthodes

Le principal problème vient de la mise en forme du matériau. Il s'agit, en partant du latex de caoutchouc naturel, d'obtenir un matériau solide qui soit représentatif de la composition initiale du latex. Nous avons envisagé deux méthodes. La première consiste à faire filmifier par séchage une suspension de latex NRL sur une plaque solide. La deuxième consiste à centrifuger pour concentrer les particules de caoutchouc et à ne récupérer que les particules. Comme beaucoup de protéines et de phospholipides libres dans le sérum sont alors enlevés du matériau, la première méthode a été privilégiée.

Un film de latex NRL est donc séché à température ambiante au laboratoire pendant une nuit. Il est à noter que le vieillissement et le durcissement peuvent avoir débuté avant la mesure des propriétés viscoélastiques. La quantité d'eau dans les films est mesurée systématiquement avant et après chaque mesure. Sur une trentaine d'échantillons (toutes expériences confondues), la quantité initiale d'eau dans le film varie entre 2 et 3 % d'eau en masse. En fin d'expérience, c'est-à-dire après durcissement, l'eau résiduelle est évaluée entre 1 et 1.8 %. Autrement dit, assez peu d'eau s'évapore pendant la mesure du durcissement. Le film étant trop mou pour être étudié en rhéologie de torsion, nous avons privilégié l'analyse thermomécanique (DMA) décrite au Chapitre 1.

Le film est maintenu dans l'enceinte de la DMA à une température constante pour étudier son vieillissement en continu. La température est le seul paramètre que

nous faisons varier. Notons que la mesure est très difficile et il arrive que le matériau ne durcisse pas pour une raison indéterminée. La seule hypothèse que nous pouvons avancer est le fait que le latex de caoutchouc étant un matériau biologique, l'échantillon peut vieillir en fonction de ces conditions de transport et de stockage même à l'état latex. Ainsi nous avons déjà remarqué au cours de ce travail que le latex se dégrade après quelques mois de stockage.

3.2.3 Résultats

3.2.3.1 Température et durcissement

La figure 8 présente l'évolution des modules viscoélastiques pendant un vieillissement à la température de 60°C.

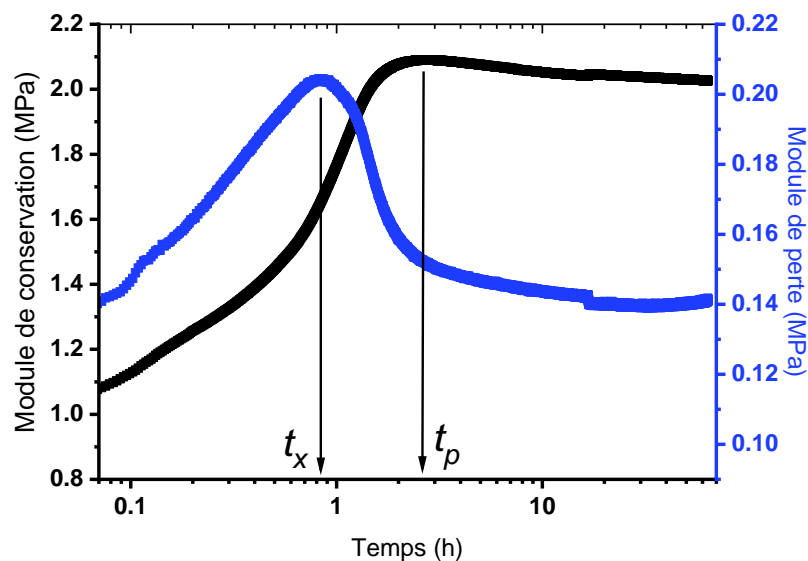


Figure 8 : Evolution des modules viscoélastiques d'un film de caoutchouc à 60°C. L'amplitude de la déformation est de 1% et la fréquence vaut 1 Hz

Le module de conservation E' augmente jusqu'à atteindre un plateau qui diminue ensuite lentement. En pratique, sa valeur double pendant le temps de durcissement. Le module de perte E'' augmente également pour atteindre un maximum puis diminuer et retrouver à la fin de l'expérience sa valeur initiale. Nous définissons deux temps caractéristiques : t_x et t_p . t_p est défini comme le temps où le maximum du plateau du module de conservation est atteint. t_x est défini comme le temps où le module de perte E'' atteint son maximum. Il faut remarquer que les évolutions à l'instant initial suggèrent que le matériau a commencé à durcir avant le début de la mesure pendant sa préparation.

Nous représentons ces temps caractéristiques en fonction de l'inverse de la température sur la Figure 9. Une loi d'Arrhénius permet de correctement modéliser les

variations de $1/t_x$ et $1/t_p$ ce qui indique que le durcissement est un processus thermiquement activé menant à :

$$t_{p(x)} = t_{p(x)}^0 e^{\frac{E_{p(x)}}{RT}}$$

Les énergies d'activation déterminées à partir des variations de t_x et t_p sont proches compte tenu des incertitudes expérimentales : elles valent respectivement 36 kJ.mol⁻¹ et 46 kJ.mol⁻¹. Ces énergies d'activation sont voisines des énergies d'activation des relaxations segmentales de type β [122]. Le temps caractéristique t_x^0 associé à E'' est toujours plus petit que t_p^0 , associé à E' . L'évolution du module de conservation est à mettre directement en lien avec l'évolution de la viscosité de Mooney dans les études précédentes qui traduit le durcissement élastique du matériau.

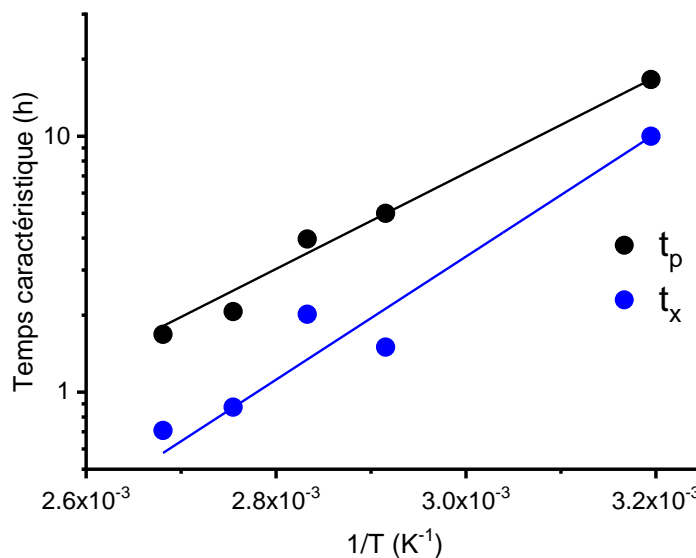


Figure 9 : Evolution des temps caractéristiques t_x et t_p associés au module de conservation eau module de perte avec l'inverse de la température. Mise en évidence d'une loi d'Arrhenius

3.2.4 Conclusion

Nous avons mis en évidence le phénomène de durcissement dans le caoutchouc naturel en utilisant la rhéologie oscillatoire à petites déformations qui a donné accès à l'évolution temporelle des modules viscoélastiques. Ceci permet de découpler la partie visqueuse de la partie élastique ce que ne faisait pas la littérature et d'avoir une représentation plus complète des mécanismes sous-jacents. En particulier, nous avons pu montrer que les variations de modules sont contrôlées par un processus d'Arrhenius qui rend compte de la mobilité des chaînes polymères. Si nous poursuivons l'idée admise dans la littérature que le durcissement est dû à la formation de liens physiques, nous

trouvons que le facteur important est la mobilité des chaînes qui se réorganisent pour permettre la séparation de microphases des composés polaires.

3.3 Etude des surfaces de film de caoutchouc naturel

Dans cette partie, nous détaillons l'organisation des protéines et phospholipides, libres et liés. Pour cela, nous étudions les propriétés de surface d'un film de caoutchouc naturel.

3.3.1 Mise en contexte bibliographique

Dans la littérature, peu d'études évoquent ce sujet. Plusieurs travaux ont été publiés par Ho et Khew sur l'énergie de surface du caoutchouc naturel en utilisant des techniques de tensiométrie [123], de l'électrophorèse [124] ou l'AFM [125]. Ces études concluent à la migration des molécules non caoutchoutiques libres vers la surface lors du séchage du latex par évaporation de l'eau et remarquent que la quantité de protéines dans le film en affecte l'hydrophilie. Les protéines sont hydrophiles [126] et agissent comme des tensioactifs. Lors du séchage, plus de 95% des protéines extractibles seraient ainsi localisés à la surface [127] mais les quantités de protéines et de phospholipides varient avec les saisons et la variété d'Hévéa utilisée [128] ce qui rend les études complexes. Une étude se concentre sur les propriétés de mouillage du latex naturel pour des applications de biomembranes en ajoutant des particules de phosphate de calcium [129]. Néanmoins, nous n'avons trouvé aucun article qui rapporte les phénomènes présentés ci-dans la suite.

3.3.2 Absorption d'eau par les latex de caoutchouc naturel

3.3.2.1 *Mise en évidence et mesure des quantités d'eau absorbée par les films de caoutchouc naturel*

Une goutte d'eau posée sur un substrat solide adapte la forme d'une calotte sphérique dont les tangentes passant par la ligne triple définissent l'angle de contact θ avec le substrat. Dans une première série d'expérience, nous avons déposé une série de 5 gouttes indépendantes d'un volume de 10 μL sur un film de polyisoprène synthétique obtenu par évaporation d'une solution en bon solvant et sur un film de caoutchouc naturel NRL filmifié par séchage à température ambiante pendant 16 heures. Nous avons vérifié qu'un temps de séchage plus long (48 h) ne change pas les résultats qui sont décrits dans la suite. Les films sont placés sur une balance de précision qui enregistre la masse au cours du temps. La masse des gouttes d'eau à un instant t est simplement obtenue en soustrayant la masse initiale du film de la masse totale mesurée.

La Figure 10.A représente la variation au cours du temps de la masse des gouttes d'eau normalisée par la masse d'eau initialement déposée. La courbe obtenue lorsque le film est du polyisoprène est la courbe classique d'évaporation d'une goutte d'eau posée sur un substrat solide non absorbant [61]: la masse diminue linéairement au cours

du temps jusqu'à s'annuler. La pente de la droite initiale nous donne le taux d'évaporation qui dans nos expériences est trouvé de l'ordre de $2.5 \mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$.

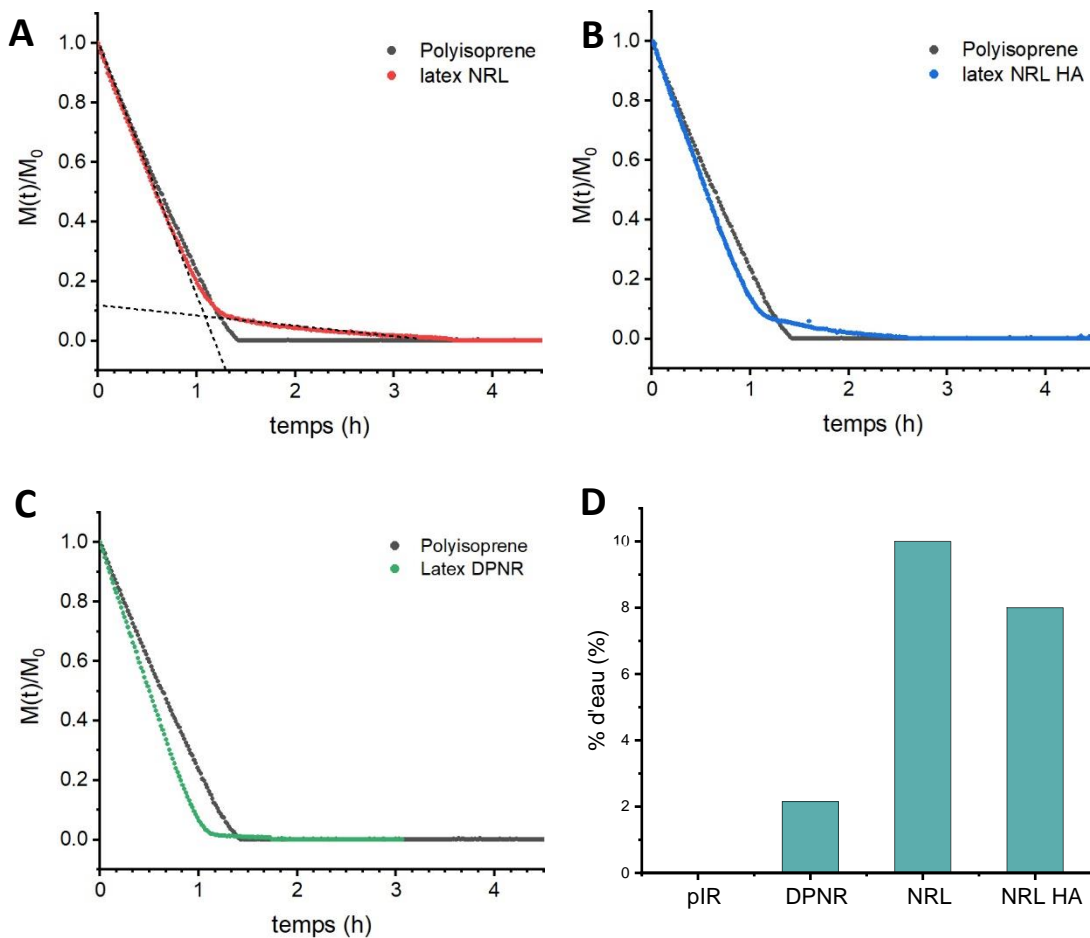


Figure 10 : Variation au cours du temps de la masse d'une goutte posée sur un film de polyisoprène synthétique et de caoutchouc NRL (A), NRL HA (B), DPNR (C). La masse est normalisée par sa valeur initiale à l'instant $t = 0$. D-Fraction d'eau adsorbée par les différents substrats. La Figure A illustre la détermination de la fraction d'eau adsorbée dans le cas du caoutchouc NRL

La forme de la courbe d'évaporation est complètement modifiée lorsque le film est obtenu à partir du latex NRL. Au début de l'expérience, la courbe d'évaporation du caoutchouc naturel se superpose à celle du polyisoprène synthétique mais après environ une heure, elle s'en écarte en s'incurvant et ne rejoint la ligne de base qu'à un temps beaucoup plus long de l'ordre de 3 heures. Dans ce second régime la masse décroît encore de façon sensiblement linéaire avec le temps mais la vitesse d'évaporation est beaucoup plus faible.

Une simple observation visuelle va nous permettre d'identifier l'origine de ces observations : alors que le film de polyisoprène reste parfaitement transparent tout au long de l'expérience, celui de caoutchouc naturel, qui est également transparent au

début de l'expérience, blanchit à l'endroit où les gouttes d'eau ont été déposées et ne redevient transparent qu'à temps long. Nous avons vérifié qu'un blanchiment de film est la signature de l'absorption d'eau. Nous pouvons donc affirmer qu'une partie de l'eau des gouttes est d'abord absorbée à la surface des films de caoutchouc naturel avant de s'évaporer très lentement lorsque la goutte d'eau physique a disparu. Nous avons répété l'expérience avec des films de caoutchouc NRL HA et DPNR préparés dans les mêmes conditions (Figures 10.B-C). Les résultats dans le premier cas sont assez semblables à ceux obtenus pour les films de latex NRL alors que le comportement des films de latex DPNR se rapproche de celui du polyisoprène synthétique.

Il est possible à partir de ces courbes de déterminer la proportion d'eau absorbée par les films. Pour cela nous approximons les deux régimes de la courbe d'évaporation par deux variations linéaires (Figure 10.A). L'intersection des deux droites correspond au point où l'eau libre est complètement évaporée et où il ne reste que de l'eau absorbée. Nous déterminons ainsi le pourcentage d'eau absorbée par le film. Les résultats pour les différents films étudiés sont présentés sur la Figure 10.D. Le polyisoprène synthétique n'absorbe pas d'eau à la précision des mesures à la différence des films de latex NRL et NRL HA. Le résultat remarquable est que les films de latex déprotéiné DPNR absorbe une très faible quantité d'eau ce qui met en évidence le rôle clé des protéines dans la sensibilité à l'eau du caoutchouc naturel. La moindre absorption du caoutchouc NRL HA peut se justifier dans ce contexte par la moindre teneur en composés non caoutchoutiques du latex NRL HA car la centrifugation a éliminé une partie des protéines et des phospholipides.

3.3.2.2 Cinétique d'absorption de l'eau

Nous sommes maintenant capables d'estimer la cinétique d'absorption de l'eau par les films de latex de caoutchouc naturel. Pour cela nous considérons qu'à un instant donné le volume d'une goutte posée sur un film résulte de l'évaporation et du phénomène d'absorption (Figure 11) de sorte que nous pouvons écrire la loi de conservation :

$$V_a(t) + V_e(t) + V_g(t) = V_g(t=0)$$

Où $V_a(t)$ est le volume absorbé, $V_g(t)$ le volume de la goutte et $V_e(t)$ le volume évaporé à l'instant t .

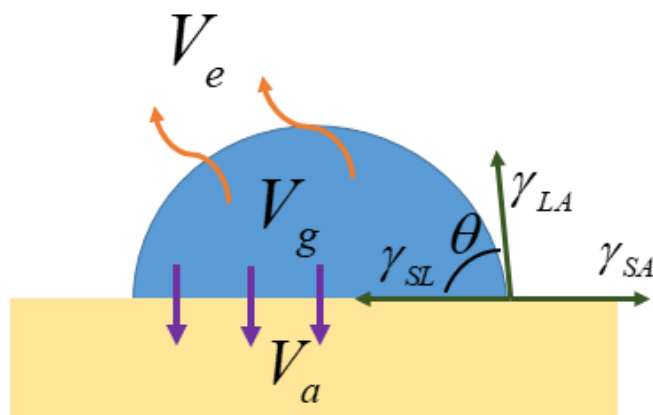


Figure 11 : Représentation d'une goutte posée sur un film absorbant de caoutchouc naturel. θ est l'angle de contact ; γ_{SA} , γ_{SL} , γ_{LA} sont les tensions interfaciales entre le film solide et l'air, le film solide et l'eau, l'eau et l'air

Nous utilisons dans la suite le dispositif de tensiométrie décrit dans le Chapitre 1. Les volumes d'une goutte à l'instant initial et à un instant t se calculent facilement à partir des paramètres géométriques de la calotte sphérique déterminés par le logiciel du tensiomètre. Le volume d'eau évaporé est obtenu par la loi linéaire : $V_e(t) = Dt$ où le coefficient D est déterminé dans les conditions de l'environnement en utilisant un film de polyisoprène qui est non absorbant. Par simplicité, les films dans cette section sont préalablement lavés par de l'eau ultrapure pour des raisons qui apparaîtront dans la suite. Nous en déduisons par le calcul la valeur du volume d'eau absorbé. Ces expériences sont très délicates à réaliser et demande un soin extrême. La Figure 12.A montre les évolutions du volume absorbé pour les différents latex disponibles. Un régime transitoire de 600 à 700 secondes précède une saturation du volume absorbé à une valeur différente pour chaque latex.

En termes de reproductibilité, nous constatons que le volume absorbé final peut varier entre 5 et 8 % du volume de la goutte initiale pour le NRL HA, entre 7 et 18 % pour le NRL et entre 2 et 5 % pour le DPNR. Ces larges incertitudes sont dues à la sensibilité de l'expérience et à la soustraction de l'évaporation. Néanmoins l'ordre de grandeur est le même que celui mesuré dans les expériences de la Figure 10.D.

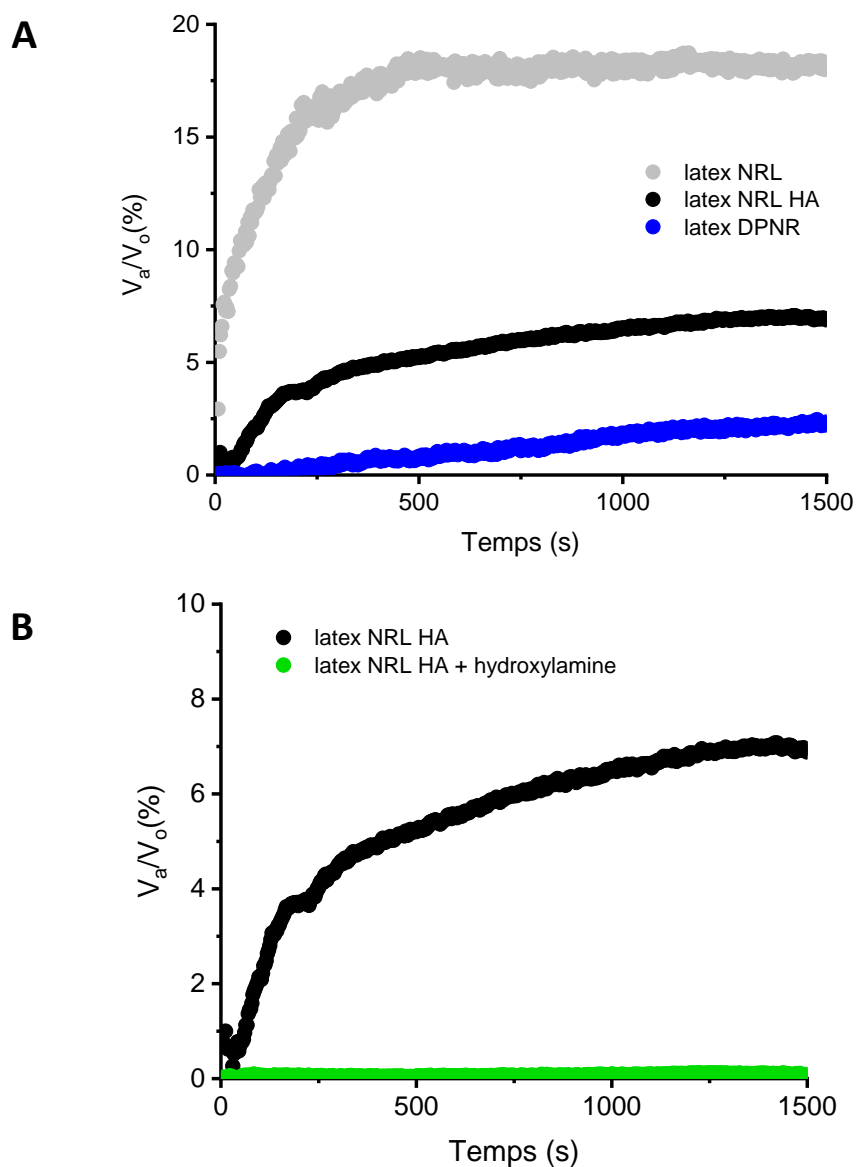


Figure 12 : A. Evolution du volume absorbé pour les différents latex ; B. Impact de l'ajout de molécules polaires

Dans une deuxième expérience, nous préparons un film de latex NRL HA en ajoutant de l'hydroxylamine hydrochloride à une concentration de 1 g pour 100 g d'élastomères. Nous avons vu que cette molécule est connue pour bloquer le durcissement au stockage [120] et nous mesurons le volume absorbé. Dans ce cas, le film ne blanchit plus et aucun volume d'eau est absorbé. Nous montrons de cette manière la corrélation entre blanchiment et volume d'eau absorbé. De plus, nous montrons l'effet direct de l'hydroxylamine hydrochloride qui empêche l'eau d'être absorbée par le film.

3.3.2.3 Discussion

Il a été proposé que les phospholipides et les protéines se regroupent, en volume sous forme de nodules [130] de l'ordre de 300 nm créant ainsi des nœuds de réseau

hydrophiles. Ces nodules sont à l'origine à la fois du durcissement et de l'absorption de l'eau. Nous avançons que ces groupements gonflent en présence d'eau. Lorsque ces nodules sont gonflés, la différence d'indice de réfraction entre le polyisoprène et l'eau dans ces nodules permet alors la diffusion multiple et le matériau apparaît alors blanc. Ces nodules constituent des chemins continus lors du séchage du matériau qui permettent l'absorption. L'hydrophobie naturel du polyisoprène suggère que l'eau ne peut pas s'absorber dans un réseau de polyisoprène pur. Ainsi, il faut forcément un réseau continu de parties hydrophiles pour qu'un volume d'eau soit absorbé.

L'évolution des rayons et des angles de contact suggère les caractéristiques de modèles développés dans la littérature concernant l'absorption de solvant par un film constitué de pores [131–134] dont nous pourrions nous inspirer pour développer un modèle.

3.3.3 Migration, relargage et quantification des composés hydrophiles ou amphiphiles (protéines et phospholipides)

3.3.3.1 Migration des composés hydrophiles

Une goutte d'eau est placée sur un film obtenu à partir de latex NRL simplement filmifié. Nous observons qu'à temps court, la goutte s'étale avec le temps (Figure 13) : le rayon augmente et l'angle de contact diminue. Il est intéressant de répéter l'expérience en lavant préalablement le film rapidement avec de l'eau ultra pure.

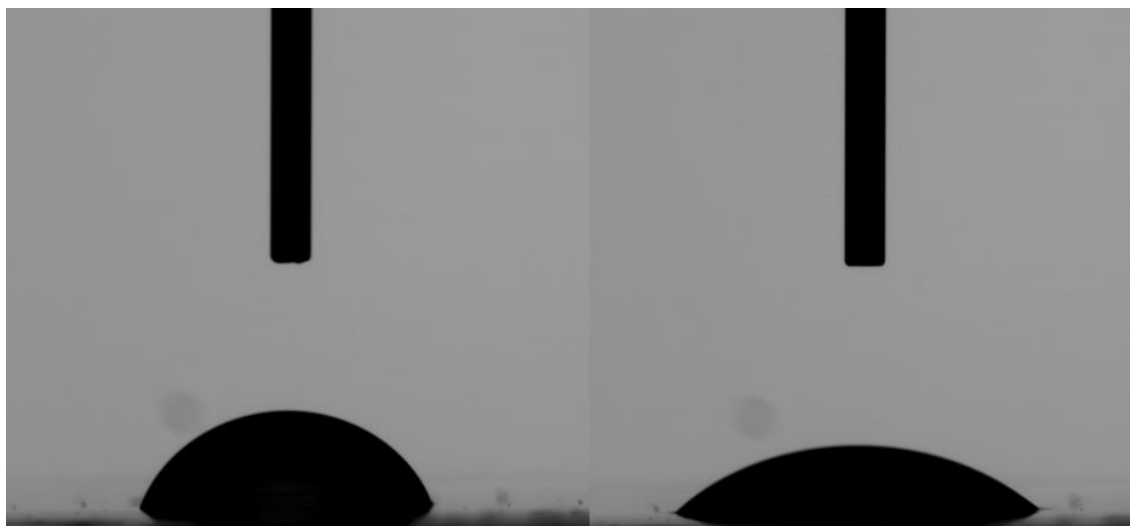


Figure 13 : Etalement d'une goutte d'eau sur un film de caoutchouc NRL : visualisation au temps initial (à gauche) et 45 secondes plus tard (à droite)

La Figure 14.A présente l'évolution au cours du temps des rayons et angles de contact pour les deux films de latex NRL HA respectivement lavé et non lavé. Dans le cas où le film est lavé, nous distinguons deux régimes : (i) un premier régime à temps court où le rayon augmente significativement et l'angle de contact diminue rapidement de plusieurs dizaines de degrés. (ii) un deuxième régime où le rayon de la goutte reste

constant et l'angle continue de diminuer mais beaucoup plus lentement. Lorsque le film est lavé, le premier régime pendant lequel la goutte s'étale est absent. L'évolution de la goutte pendant le second régime est la même que dans le cas du film non lavé. La Figure 14.B montre l'évolution au cours du temps des mêmes paramètres pour un film de latex NRL. Les évolutions sont semblables à celles obtenues pour le latex NRL. Les mêmes résultats sont obtenus pour les films de latex DPNR

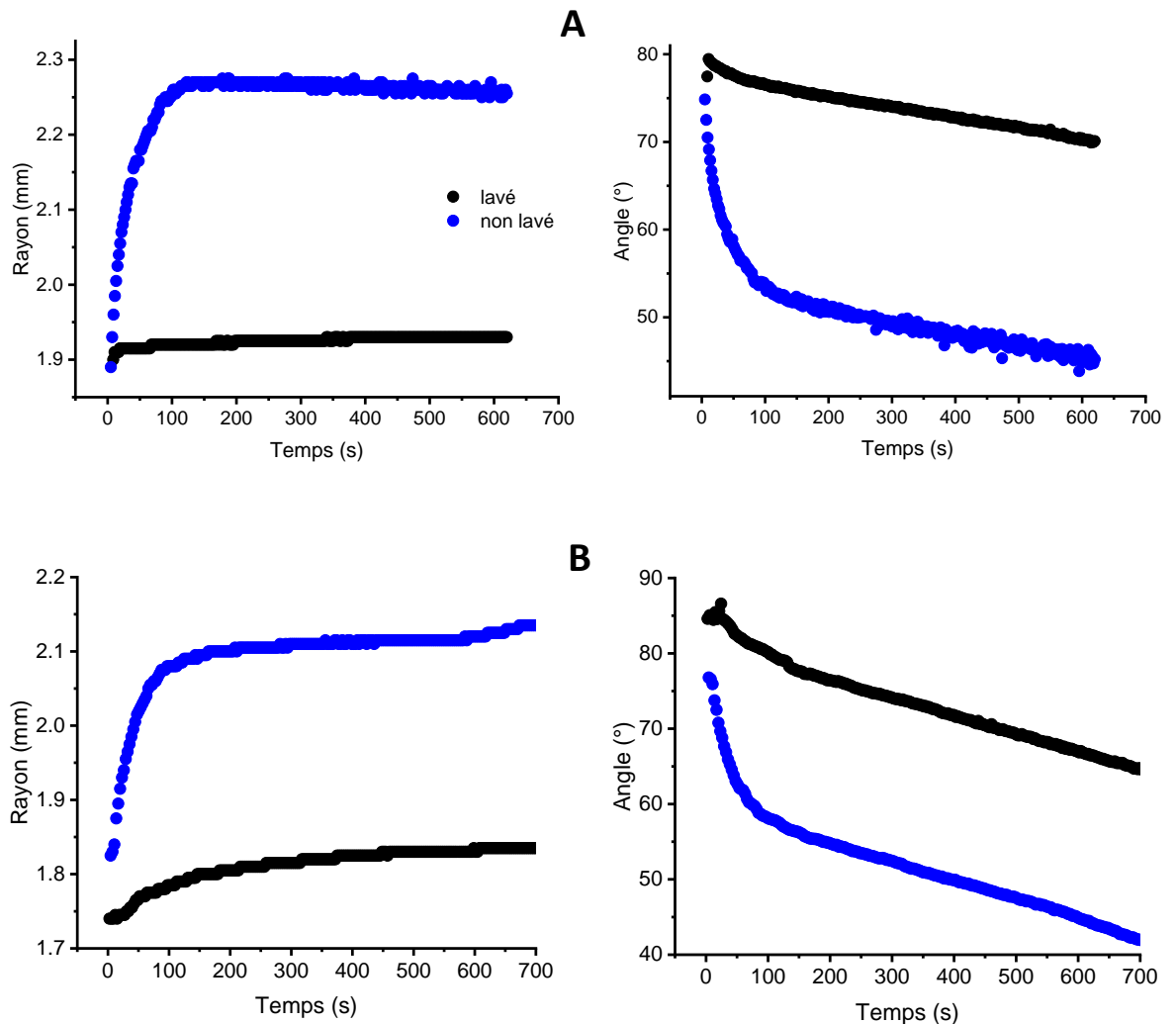


Figure 14 : Evolution du rayon et de l'angle d'une goutte d'eau avec le temps. A. pour deux films lavé et non lavé de latex NRL HA ; B. pour deux films lavé et non lavé de latex NRL

Cette expérience montre que les films de caoutchouc naturel préparés par évaporation de l'eau possèdent en surfaces des molécules qui modifient les propriétés interfaciales mais qui peuvent être facilement enlevées par simple lavage. Nos connaissances sur la composition des latex nous indiquent que ce sont les composés hydrophiles et amphiphiles, notamment les protéines et les phospholipides, qui, au cours du séchage migrent et s'accumulent à la surface des films [127] et qui sont ensuite retirés lors du lavage. Pour comprendre la diminution de l'angle de contact, nous allons

partir de la relation d'Young qui exprime l'équilibre de la ligne de contact de la goutte et qui fournit une relation pour l'angle de contact (Figure 11) :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}}$$

γ_{SA} est la tension interfaciale entre le film et l'air ; elle est constante tout au long de l'expérience. γ_{LA} et γ_{SL} sont respectivement la tension interfaciale liquide-air et la tension interfaciale solide-liquide. Les valeurs de ces deux grandeurs dépendent de la présence des composés hydrophiles à la surface des films. Lorsqu'une goutte est posée sur un film non lavé ces composés se dissolvent dans l'eau. Nous attendons que la tension γ_{LA} diminue à cause du caractère tensioactif des molécules de phospholipides. Ceci est confirmé par l'analyse des eaux de lavage. Corrélativement la tension interfaciale γ_{SL} doit augmenter. Ce raisonnement indique que l'angle de contact d'équilibre de la goutte doit diminuer et donc la goutte doit s'étaler sur le substrat dans une première phase. Il nous reste à comprendre la légère diminution de l'angle de contact dans la deuxième phase. Nous l'attribuons à l'évaporation de l'eau : le fait que le rayon est constant indique que la ligne triple est piégée par les défauts de la surface de sorte que l'angle de contact doit diminuer au cours du temps pour assurer la conservation du volume.

3.3.3.2 *Corrélation entre la valeur de l'angle de contact et la composition des latex.*

Nous venons de démontrer que la valeur de l'angle de contact d'une goutte posée à la surface d'un film obtenu par séchage résulte d'un transfert subtil entre la surface et l'eau de la goutte des protéines et phospholipides ayant migré à la surface des films pendant le séchage. Nous nous attendons donc à une corrélation entre la valeur des angles de contact mesurés pour différents substrats et la composition des latex. La Figure 16 représente bien cette corrélation. Nous représentons les valeurs des angles de contact mesurés sur différents substrats à l'instant initial juste après le dépôt de la goutte et 550 s plus tard. Chaque valeur reportée résulte d'une moyenne sur 5 mesures.

A l'instant initial, les angles de contact des films de NRL, NRL HA et DPNR sont très proches, de l'ordre de 80°, valeur plus faible que celle mesurée pour le polyisoprène synthétique. Ceci traduit le caractère légèrement hydrophile des films de latex naturel par rapport au polyisoprène synthétique à cause de la présence des protéines et phospholipides en surface. Les résultats obtenus au temps 550 s sont complètement différents : si la valeur de l'angle de contact du polyisoprène est pratiquement inchangée à la précision des mesures, les valeurs pour les films de latex naturel permettent de discriminer les différents latex. En effet, il existe une relation nette entre la diminution des angles de contact et la teneur en composés non caoutchouciques. Les films de latex NRL les plus riches en ces composés montrent l'angle de contact le plus

faible alors que les films de latex DPNR possèdent un angle de contact plus grand. Les films de latex NRL HA appauvris en ces composés non caoutchoutiques par l'opération de centrifugation présentent une valeur intermédiaire.

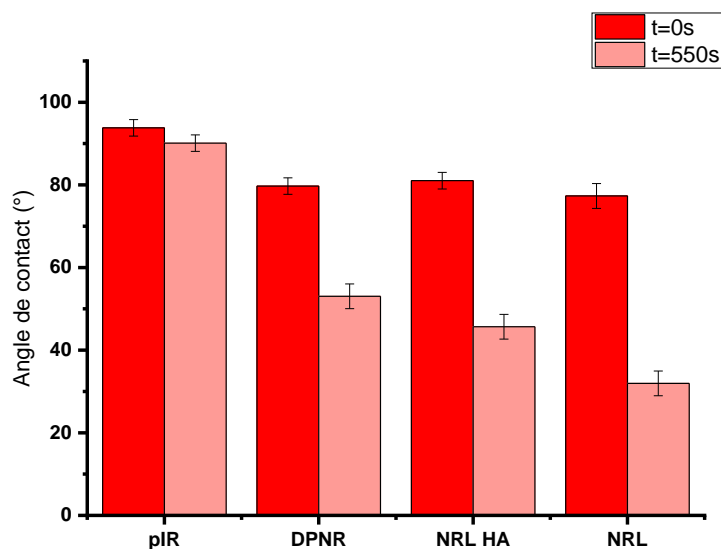


Figure 15 : Evolution de l'angle de contact avec le temps

Nous venons de trouver que la présence de protéines et de phospholipides libres[135] influence l'état de surface d'un film de caoutchouc naturel. De la même manière, nous avons montré que le blanchiment est corrélé à la présence de protéines et de phospholipides aussi mais liés cette fois ci puisque le blanchiment est présent même après lavage.

3.3.4 Conclusion sur l'étude des films de caoutchouc naturel

Les résultats que nous venons d'obtenir démontre le rôle essentiel des composés non caoutchoutiques dans les matériaux obtenus à partir de latex de caoutchouc naturel. Ils sont à l'origine de plusieurs phénomènes que nous avons décrits, quantifiés et interprétés : la capacité à absorber de l'eau, ce qui se traduit par un blanchiment des matériaux ; la migration des espèces en cours de séchage ce qui conduit à des propriétés de surfaces différentes de celles en volume ; le relargage des espèces en surface en présence d'eau.

3.4 Etude spectroscopique de la structuration de l'eau dans les films de caoutchouc naturel

Dans la littérature, la présence de l'eau dans les films de caoutchouc naturel et son élimination sont largement associés au durcissement des films. Dans cette partie, nous étudions la structuration de l'eau dans les films en utilisant la spectroscopie infrarouge FTIR.

3.4.1 Contexte bibliographique

L'étude du durcissement au stockage n'a jamais été réalisée en FTIR. La plupart des études se sont intéressées à la comparaison entre le caoutchouc naturel et synthétique [62–64,136], l'objectif étant notamment de détecter les composants non caoutchoutiques en combinaison avec les techniques de déprotéinisation et de transestérification [62,110,115,137].

L'autre grand axe de recherche est celui de la dégradation du caoutchouc naturel par oxydation thermique [138–142] ou photooxydation [143]. L'apparition et/ou l'augmentation de pics à des nombres d'onde de 3400 cm^{-1} , de 1717 cm^{-1} et de 1084 cm^{-1} révèlent la dégradation des chaînes par l'oxygène et formation de groupes aldéhydes.

3.4.2 Spectre FTIR du caoutchouc naturel NRL

Les expériences sont réalisées en plaçant un film, séché pendant une nuit, sur la plaque du spectrophotomètre qui est chauffé à 120°C et maintient le film à cette température. Nous avons choisi cette température car elle permet de faire des expériences sur une journée. De plus, cette température est suffisamment haute pour détecter également une éventuelle dégradation.

La Figure 17 représente les spectres à l'état initial du caoutchouc naturel séché, du polyisoprène et du caoutchouc naturel malaxé. Chaque spectre est présenté dans les 3800 et 2600 cm^{-1} d'une part et entre 1900 et 600 cm^{-1} d'autre part. La plupart des pics d'absorption sont communs aux trois spectres et peuvent être identifiés en utilisant les connaissances de la littérature [62,64]. Il est à noter que les pics associés aux protéines et phospholipides ne sont pas aussi apparents que dans la littérature [62,117].

Le spectre du caoutchouc naturel séché se distingue par la présence d'un pic large situé autour de 3300 cm^{-1} et d'un pic situé à 1600 cm^{-1} qui ne sont ni présents dans le spectre du caoutchouc synthétique ni dans celui du caoutchouc naturel malaxé. Les caoutchouc synthétique et malaxé présentent exactement le même spectre. Le pic large à 3300 cm^{-1} est dû aux liaisons OH ou NH ; il révèle ici la présence d'eau dans le film au début de l'expérience. Le second à 1600 cm^{-1} a été attribué à l'eau liée par des liaisons faibles avec la matrice [144,145]. Il est important de noter que le pic de l'eau liée est très proche du pic caractéristique des doubles liaisons C=C.

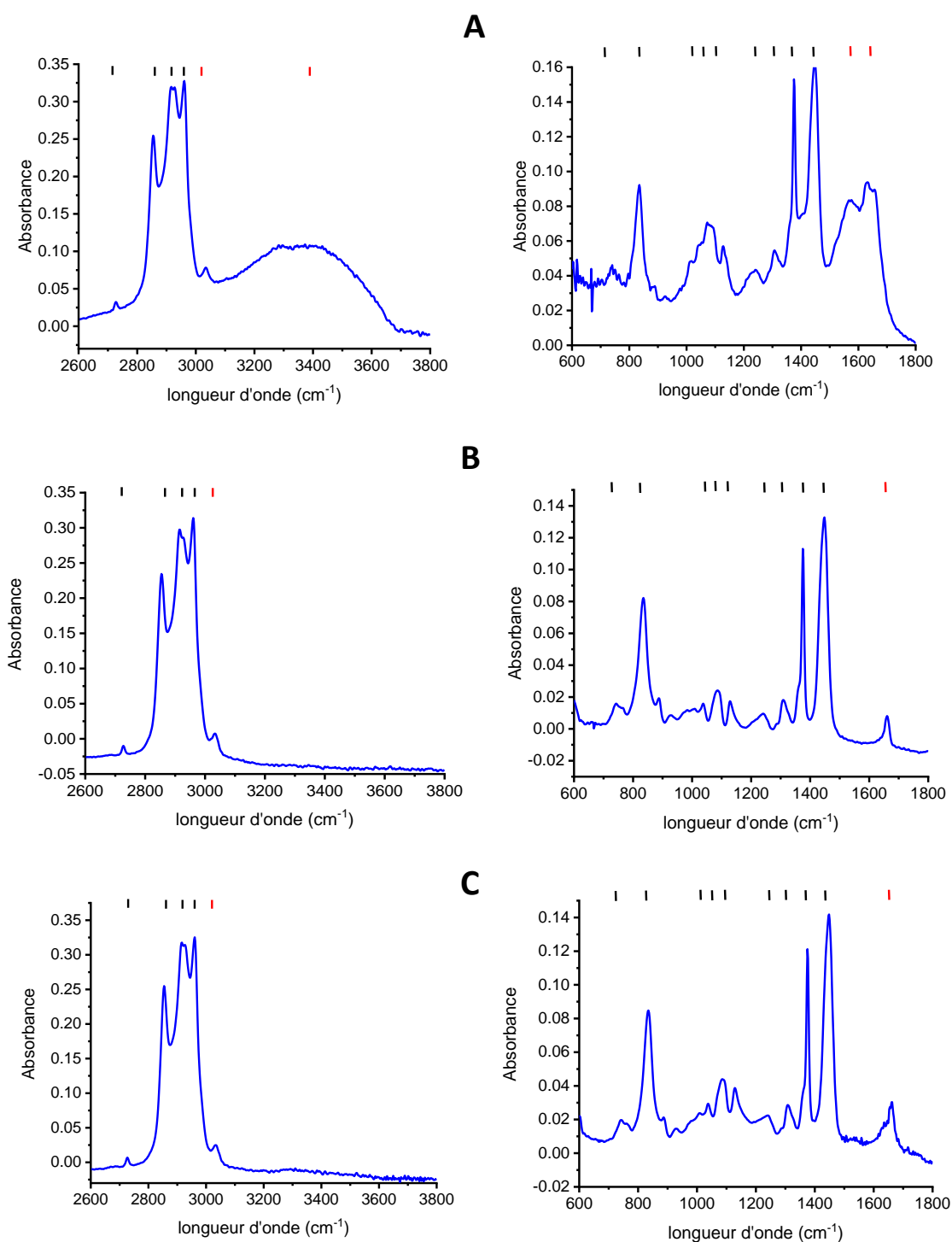


Figure 17 : A. Spectre FTIR initial d'un film de caoutchouc naturel séché ; B. Spectre FTIR initial du PIIR synthétique ; C. Spectre FTIR initial du caoutchouc naturel malaxé. Tous les pics sont identifiés par des traits noir et rouge. Cette dernière couleur identifie les pics d'intérêts pour l'intégration

3.4.3 Evolution des spectres FTIR avec le temps de vieillissement.

Nous allons maintenant étudier l'évolution temporelle des spectres FTIR pendant des temps longs. Dans ces expériences, un spectre d'absorption FTIR est enregistré toutes les 10 minutes. Sur la figure 18, nous avons sélectionné une série de spectres mesurés sur une durée totale de 19 heures pour le caoutchouc synthétique et le caoutchouc naturel séché. Nous ne présentons pas les résultats pour le caoutchouc naturel malaxé qui sont identiques à ceux mesurés pour le caoutchouc synthétique.

Les spectres FTIR du polyisoprène synthétique ne subissent que de très faibles modifications (Figure 18.A). La plupart des pics d'absorption sont constants à la fois en position et en intensité. La ligne de base dans la région située autour de 3400 cm^{-1} varie légèrement avec le temps ce qui est peut-être dû à une variation de l'épaisseur du film au cours du temps. Nous notons aussi l'apparition d'un pic de faible intensité au voisinage de 1600 cm^{-1} dont nous ne connaissons pas l'origine. La Figure 18.B représente l'évolution des spectres de caoutchouc naturel séché. La plupart des pics sont encore inchangés à l'exception de ceux attribués à l'eau libre et l'eau liée, qui diminuent au cours du temps. Ces diminutions d'intensités sont associées à l'élimination d'eau par évaporation.

Nous pouvons intégrer certains de ces pics (identifié en rouge dans la Figure 17). Nous en avons identifié quatre d'intérêts. Nous définissons une ligne de base entre deux valeurs et nous intégrons ces quatre pics entre deux bornes limites. Ces détails sont définis dans le tableau suivant :

| <i>En cm^{-1}</i> | Liaisons OH 3400cm^{-1} | Liaisons C=CH 3050cm^{-1} | Eau liée 1580cm^{-1} | Liaisons C=C 1630cm^{-1} |
|---------------------------------------|---|---|--|--|
| Ligne de base droite | 3730 | 3730 | 1689 | 1689 |
| Ligne de base gauche | 2694 | 2694 | 1565 | 1565 |
| Limite droite | 3730 | 3090 | 1641 | 1689 |
| Limite gauche | 3090 | 3010 | 1565 | 1641 |

Tableau 3-1 : Regroupement des paramètres d'intégration

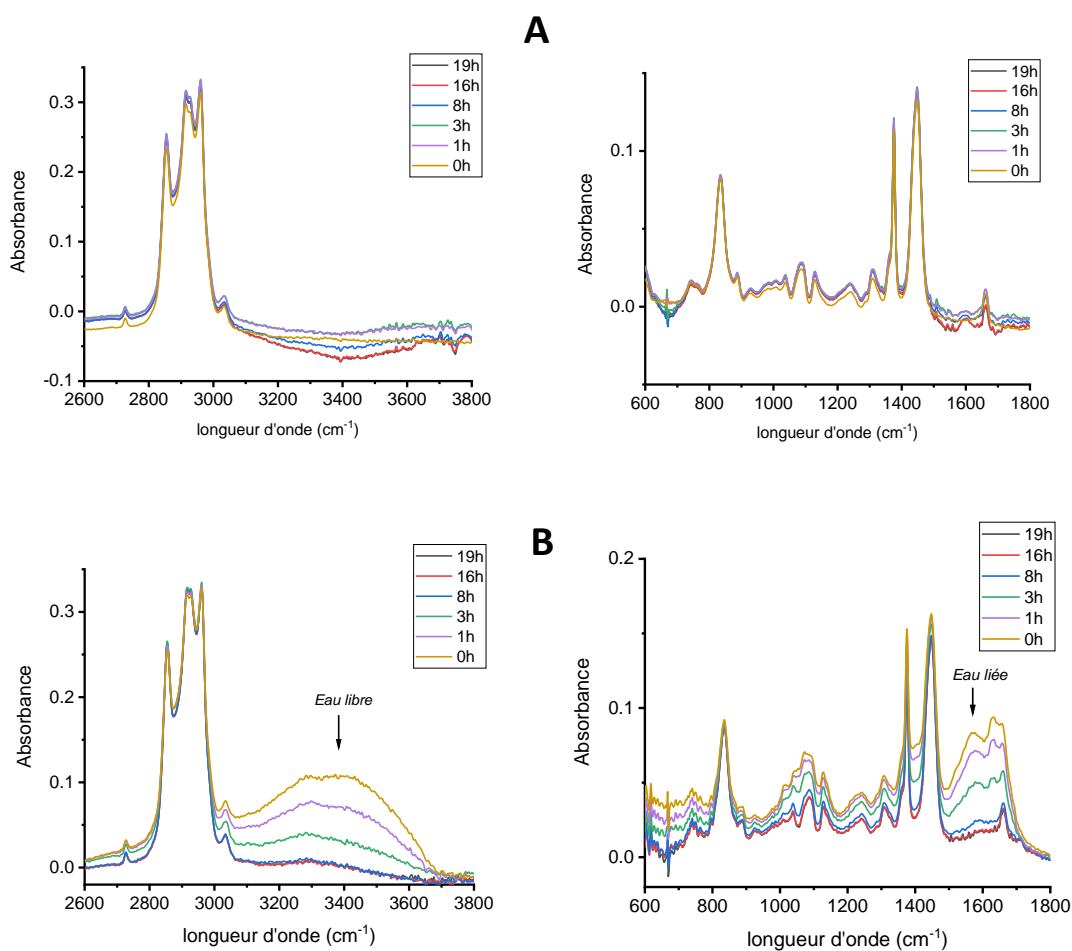


Figure 18 : A. Evolution des spectres IR pour le polyisoprène synthétique en fonction du temps passé à 120°C ; B. Evolution des spectres IR pour le caoutchouc naturel séché NRL en fonction du temps passé à 120°C

Un pic des groupes CH_3 à 2910 cm^{-1} sert de référence et n'évolue pas avec le temps. Les autres pics sont représentés sur la Figure 19.

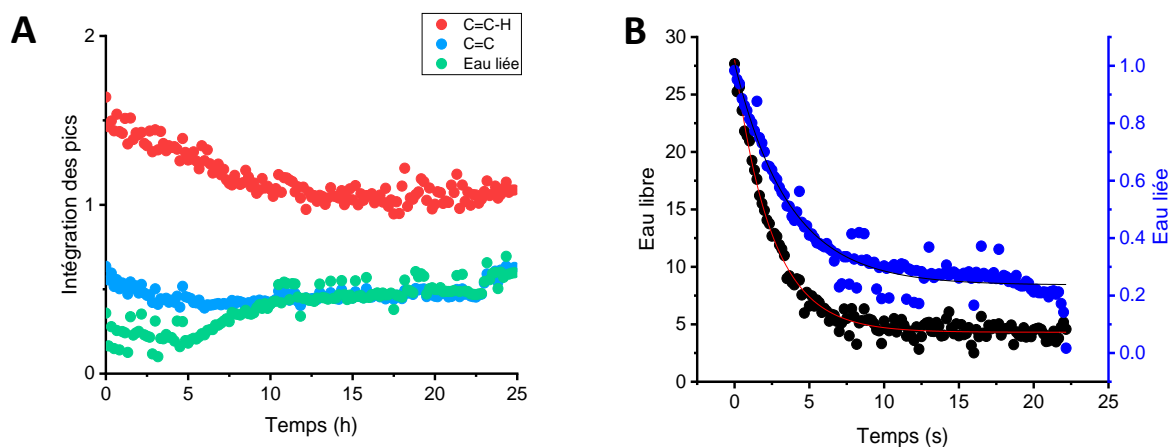


Figure 19 : A. Evolution de l'intégration des pics avec le temps pour le polyisoprène synthétique ; B. Evolution de l'intégration des pics avec le temps pour le caoutchouc séché NRL

Sur la Figure 19.A, nous confirmons de manière quantitative pour le caoutchouc synthétique les pics présentés plus haut : les spectres FTIR ne subissent pas de changement. Seul est visible une légère augmentation du pic situé à 1600 cm^{-1} .

Sur la Figure 19.B, pour le caoutchouc naturel séché, nous n'avons représenté que l'intégration des pics dus à l'eau libre et l'eau liée. Les autres pics sont trop proches de ces larges pics liés à l'eau et leurs variations ne peuvent être découplées de celles des pics de l'eau. Les deux intégrations représentées sont modélisables par des exponentielles simples. Le temps caractéristique de l'eau libre (2.44 heures) est légèrement plus court que celui de l'eau liée (3.62 heures). Nous avons donc deux mécanismes d'élimination de l'eau qui se superposent. L'eau liée est en plus petite quantité et diminue plus lentement.

A la fin de ces expériences, l'échantillon s'est écoulé sur la plaque chauffante. C'est un problème que nous étudierons plus précisément dans le chapitre 6. L'écoulement n'est pas attendu pour un tel échantillon car les chaînes sont longues et liées par un réseau de points de réticulation responsable du durcissement. Cela semble vouloir dire que des chaînes se libèrent ou se cassent avec le temps et qu'une dégradation est en cours. Mais rien n'indique en Infrarouge qu'une telle dégradation prend place.

3.5 Conclusion générale

Le latex de caoutchouc naturel est une suspension qui peut être perturbée par l'ajout d'un acide, de bactéries ou de sels ioniques. Il est aussi possible d'appliquer un fort cisaillement pour le faire coaguler. L'énergie à apporter est conséquente mais elle est réduite par l'augmentation de la concentration notamment. La première conclusion est que l'homocoagulation ne peut pas expliquer la coagulation que nous observons dans la machine industrielle. Ceci veut bien dire que c'est l'ajout de noir de carbone et lui seul qui permet la formation du composite méritant bien de ce point de vue le nom d'hétérocoagulation. Nous l'étudions dans le chapitre suivant. Le corolaire de cette première conclusion est donc qu'il est difficile de produire un caoutchouc naturel qui se formerait de la même manière que le composite.

Nous nous sommes ensuite concentrés sur le durcissement du caoutchouc naturel en étudiant le problème dans son ensemble, de la formation du film à l'évaporation de l'eau et son durcissement. Nous avons pu distinguer les effets des composants non caoutchouciques ainsi que l'eau libre et liée.

Les protéines et phospholipides libres migrent lors du séchage vers la surface des films tandis que les protéines et les phospholipides liés forment des nodules à l'origine du durcissement. Ces nodules sont capables de réabsorber de l'eau et s'organisent comme un réseau continu dans la matrice (au moins en surface sur les 100 premiers microns). Nous ne pouvons pas extrapoler à l'ensemble de l'échantillon car nous n'avons observé que des phénomènes de surface. Ces phénomènes de surface sont intimement liés au durcissement. Ceci a été constaté par l'étude de gouttes sur des films de caoutchouc naturel en présence d'hydroxylamine hydrochloride montrant que la prise en eau est éliminée par la présence de cette molécule dans le film.

Enfin, l'étude des spectres IR nous a permis de mettre en lumière deux mécanismes d'évacuation de l'eau du matériau associés à l'eau libre et l'eau liée dont l'évacuation est retardée par les interactions qu'elle lie avec la matrice.

Le chapitre peut être résumé ainsi :

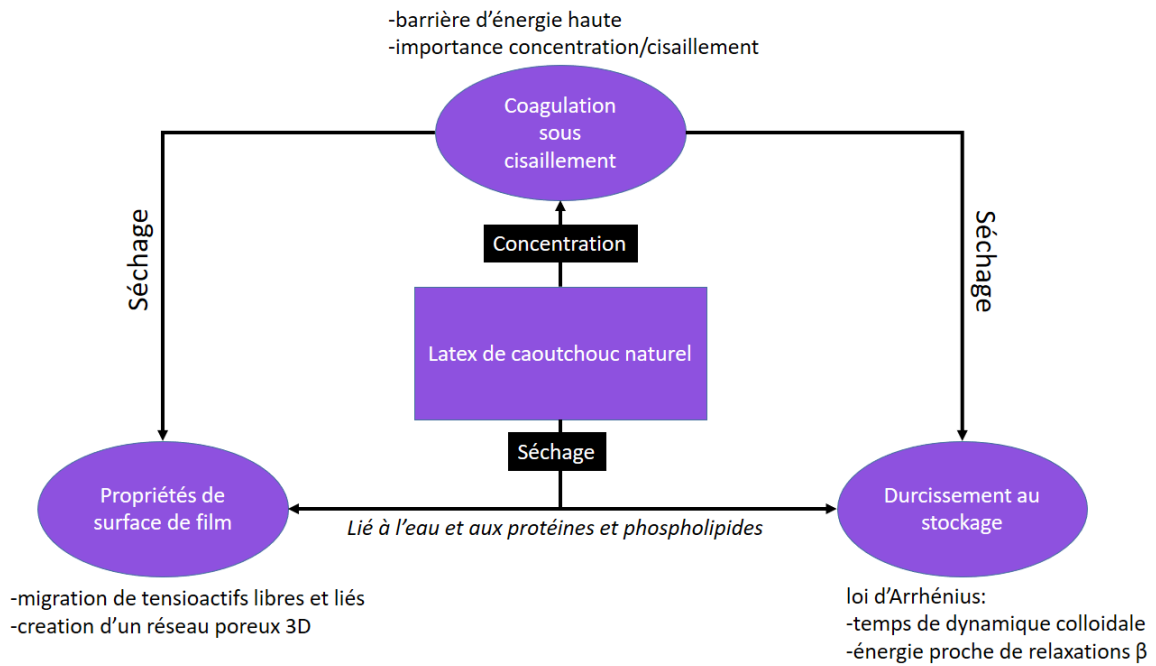


Figure 20 : Schéma de conclusion de Chapitre

Chapitre 4 : Fabrication des composites par hétérocoagulation

Dans ce chapitre nous décrivons en détail la fabrication de composites de noir de carbone et de latex de caoutchouc par hétérocoagulation en utilisant différentes méthodes. Bien que la fabrication des composites ait été évoquée dans le Chapitre 2 « Matériaux et méthodes », nous avons estimé que cette opération est au centre de notre travail et mérite donc un chapitre à part entière. Dans une première partie nous décrivons les principes généraux de l'hétérocoagulation en tant que méthode générale applicable à différents matériaux. Dans une seconde partie, nous montrons que des composites peuvent être obtenus à l'échelle du laboratoire soit par mélange manuel soit par cisaillement à l'aide d'une géométrie en hélice adaptée à un rhéomètre. Nous décrivons ensuite en détail la mise en œuvre de l'hétérocoagulation dans la machine industrielle utilisée par les ingénieurs de la société Michelin. Cette machine est destinée à produire de grande quantité de matière autour d'un point de fonctionnement fixe. Dans une dernière partie, nous décrivons un prototype de laboratoire dont nous avons participé à la construction et à la mise au point. La motivation est de disposer d'un procédé se rapprochant le plus fidèlement possible de la machine industrielle, où il est possible de faire varier les paramètres d'entrée tels que les compositions, les débits et les pressions.

4.1 Hétérocoagulation

Le phénomène d'hétérocoagulation [56] désigne l'obtention d'un matériau cohésif et homogène par coagulation de deux dispersions colloïdales différentes. De façon classique, l'hétérocoagulation est déclenchée par un changement des conditions physicochimiques, par exemple par l'ajout d'un électrolyte qui augmente la force ionique et abaisse la barrière répulsive du potentiel d'interaction entre les particules [146] ou d'un tensioactif qui modifie les forces à courte portée [25]. La physico-chimie de surface des particules colloïdales joue un rôle essentiel [147]. Les interactions attractives induisent la croissance d'agrégats jusqu'au point de gel. La méthode a été appliquée avec succès pour obtenir toutes sortes de composites [148,149]. L'hétérocoagulation peut aussi se produire pendant des polymérisations en émulsion [150] ou par précipitation [52]. Par extension, il est aussi possible d'assimiler certains mélanges ternaires [151] dont la coagulation se fait par forces capillaires [152] à des situations d'hétérocoagulation.

L'obtention de mélanges maitres de latex de caoutchouc naturel et de noir de carbone par mélange à froid est décrite dans plusieurs publications techniques [1, 2]. Comme nous l'avons vu, les globules de caoutchouc naturel sont chargés négativement en surface [155,156] par ajout d'ammoniac [3] qui provoque l'ionisation de la couche interfaciale de phospholipides et de protéines. Les particules de noir de carbone portent une charge positive. Enfin, le polyisoprène et le noir de carbone sont tous les deux hydrophobes. En particulier il a été montré que l'hétérocoagulation du caoutchouc naturel et du noir de carbone peut être induite par ajout de tensio-actifs conduisant à la formation d'un composite rempli d'eau [157].

Dans ce travail, nous induisons l'hétérocoagulation par le cisaillement seul. Les paramètres qui dirigent les interactions entre les particules de caoutchouc naturel et de noir de carbone sont encore mal compris [50]. Le matériau que nous formons est inconnu et plusieurs idées ont été proposées concernant sa structure. Les interactions pourraient mener le noir de carbone à enrober le caoutchouc naturel selon une structure de framboise [146,153,158] et connecter les globules de latex [49,157]. Ainsi comprendre les interactions entre noir de carbone et caoutchouc naturel [41], c'est pouvoir remonter à la structure de notre matériau et à ses propriétés.

Dans une première partie, nous allons essayer de comprendre l'hétérocoagulation par de simples expériences de laboratoire pour cibler l'origine du phénomène. Les matériaux utilisés sont ceux décrits dans la partie matériel et méthodes à savoir les latex de caoutchouc naturel (NRL et NRL HA) et le slurry de noir de carbone à 14,5 % en masse.

4.2 Fabrication de composites au laboratoire

4.2.1 Hétérocoagulation par mélange manuel

Une expérience très simple permet de démontrer, qu'en mélangeant du latex de caoutchouc naturel et du slurry de noir de carbone, nous obtenons un composite impliquant des interactions mutuelles entre les globules du latex et le noir de carbone. Il suffit de mélanger les deux composants à l'aide d'une spatule, donc avec un faible apport d'énergie, sans ajout de tensioactifs pour obtenir un solide (Figure 1). Ce composite se forme irréversiblement dans la coupelle même si la dispersion du noir de carbone n'est pas parfaite car il est possible d'observer des zones concentrées en noir de carbone. Il est intéressant de noter que l'hétérocoagulation se produit quel que soit le caoutchouc utilisé (NRL, NRL HA, DPNR). Elle est plus rapide avec le latex NRL HA qu'avec le latex NRL ce qui indique que la concentration doit être un paramètre important. Le DPNR coagule également sans détails particuliers à noter. Il faut noter que le latex seul ne coagule pas dans les mêmes conditions. Cette formation rapide témoigne bien du rôle de l'affinité entre les deux espèces dans l'hétérocoagulation.

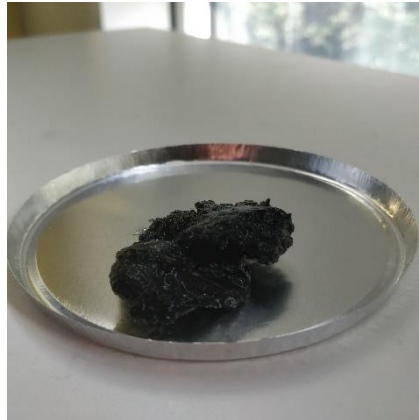


Figure 2 : Formation d'un solide élastique composite à partir de latex NRL HA et de noir de carbone par cisaillement manuel

Si le noir de carbone ou le latex est trop dilué, un matériau cohésif n'est pas obtenu. A l'échelle microscopique, il est possible de constater la formation de petits amas cohésifs mais l'ensemble ne prend jamais en masse. La quantité d'eau présente dans le mélange est donc un autre paramètre important dans l'hétérocoagulation.

4.3 Hétérocoagulation au rhéomètre

4.3.1 Méthode de fabrication

Un rhéomètre Anton Paar MCR 302 est utilisé avec une géométrie à double hélice pour contrôler le taux de cisaillement appliquée à la solution. Le noir de carbone est introduit dans le rhéomètre au repos puis cisailé jusqu'à l'atteinte d'un régime stationnaire en viscosité indiquant la déstructuration. Après une durée de 40s, le latex est introduit à l'aide d'une seringue. Le slurry contenant 14,5 % de noir de carbone ne s'incorporant pas de façon homogène dans le latex, il est préalablement dilué à une teneur de 8 % en masse.

Pour juger de la qualité de l'hétérocoagulation, plusieurs critères quantitatifs ont été utilisés :

- (i) S'est-il formé un solide élastique cohésif ou une dispersion de gros amas ?
- (ii) Quelle est l'apparence des eaux de rejet qui se retrouvent au fond de la géométrie et dans le composite quand il est pressé à la main ? Une couleur noire signifie que le noir n'a pas été totalement incorporé au composite. Une couleur plus laiteuse à l'inverse signifie que tout le latex n'a pas réagi.
- (iii) Reste-t-il du noir de carbone collé aux parois en fin d'expérience ? C'est le cas par exemple avec le slurry concentré à 14.5% en masse.

4.3.2 Formation de composites de latex NRL et de noir de carbone

La Figure 2.A montre l'évolution au cours du temps du couple mesuré pendant la préparation du composite lorsque des taux de cisaillement croissants sont appliqués. Nous pouvons identifier plusieurs phases sur chaque courbe.

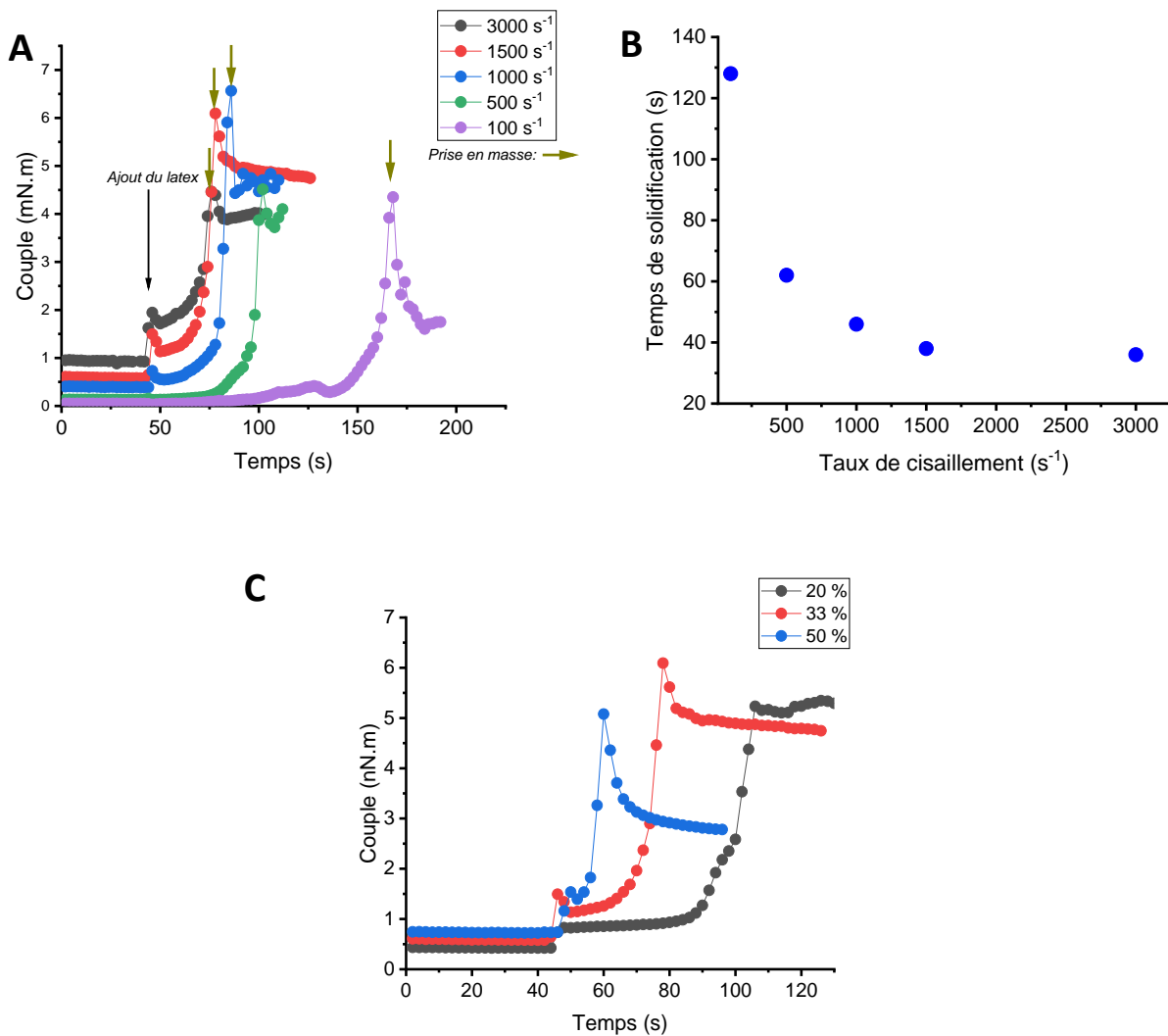


Figure 2 : A. Evolution du couple pour différentes vitesses de rotation pour un mélange latex NRL/noir de carbone ; B. Evolution du temps de coagulation en fonction du taux de cisaillement ; C. Evolution du couple pour différents taux de charge à un cisaillement de 1000 s⁻¹

Pendant la première phase, le couple mesuré est uniquement dû au slurry qui est complètement déstructuré par le cisaillement. La valeur du couple présente un saut à l'instant $t = 40$ s au moment où le latex est injecté dans le slurry. Le couple augmente ensuite dans la deuxième phase où se développe l'hétérocoagulation jusqu'à atteindre un maximum bien marqué qui traduit la prise en masse du composite. Il décroît ensuite rapidement jusqu'à un plateau constant au cours du temps. Nous vérifions qu'à l'arrêt de l'expérience, lorsque la valeur du couple atteint sa valeur plateau, il s'est formé un solide spongieux qui se sépare d'une phase aqueuse.

Notons que dans les expériences conduites avec des taux de cisaillement élevés, le solide tend à se fragmenter conduisant à une dispersion de gros agrégats et à ne jamais prendre en masse. Au contraire, à des taux de cisaillement plus faibles, un solide élastique cohésif est obtenu. Dans la suite, nous déterminons le temps de solidification comme le temps qui sépare le début de l'injection du latex du maximum de couple.

La Figure 2.B représente l'évolution du temps de solidification en fonction du taux de cisaillement appliqué. Nous observons que le temps de solidification est d'autant plus court que le taux de cisaillement est élevé mais qu'il atteint une valeur plateau pour les cisaillements les plus élevés. La variation obtenue ne suit pas une variation exponentielle comme dans le cas de l'homocoagulation du latex étudié dans le Chapitre 3. Ceci montre que l'hétérocoagulation du latex NRL et du noir de carbone a ses spécificités propres contrôlées essentiellement par les interactions entre les deux composés et non plus dominées par le taux de cisaillement.

Un autre paramètre d'intérêt est la composition du composite. Nous présentons sur la Figure 2.C les résultats obtenus lorsque le taux de cisaillement est fixé à 1500 s^{-1} pour trois compositions du composite. Nous pouvons voir que plus le taux de charge est élevé, plus le temps de coagulation est court indiquant l'importance de l'interaction entre le noir de carbone et les globules de caoutchouc naturel dans le procédé. Nous notons aussi que la valeur du couple au plateau augmente lorsque le taux de charge diminue. Cela peut être relié au fait que plus le taux de charge est faible, moins il y a d'eau ajoutée. Enfin, nous constatons visuellement que plus le taux de charge est élevé, plus il reste du noir de carbone non coagulé dans les eaux de rejet.

4.3.3 Formation de composites de latex NRL HA et de noir de carbone

Nous allons maintenant utiliser du latex NRL HA à la place du latex NRL. Comme il est plus concentré, il est susceptible de coaguler plus vite et c'est effectivement ce que nous observons sur la Figure 3.A. L'ajout de latex dans la cellule mène à la coagulation quasi-instantanée du matériau nous obligeant même à arrêter l'expérience très rapidement pour ne pas endommager le rhéomètre ou éjecter du matériau hors de la cellule. Le mélange prend systématiquement en masse laissant une eau légèrement laiteuse. Nous pensons que cela vient du fait que le caoutchouc qui arrive en fin d'injection ne s'incorpore pas totalement car l'hétérocoagulation est déjà pratiquement achevée. Il y a donc plus de latex non utilisé dans ces conditions.

Une expérience intéressante consiste à diluer le latex de caoutchouc concentré avec de l'eau, en veillant à garder le même pH, pour l'amener à la concentration du latex NRL. La Figure 3.B représente l'évolution des couples mesurées au cours du temps. Nous observons, qu'après dilution, le latex NRL HA coagule encore dès son introduction dans la cellule. Ceci nous montre que les latex NRL et NRL HA ont des comportements différents et que leur composition en terme de teneur en phospholipides et protéines,

qui ont été en partie éliminés lors de la centrifugation du latex NRL HA, doit être à l'origine de ces différences.

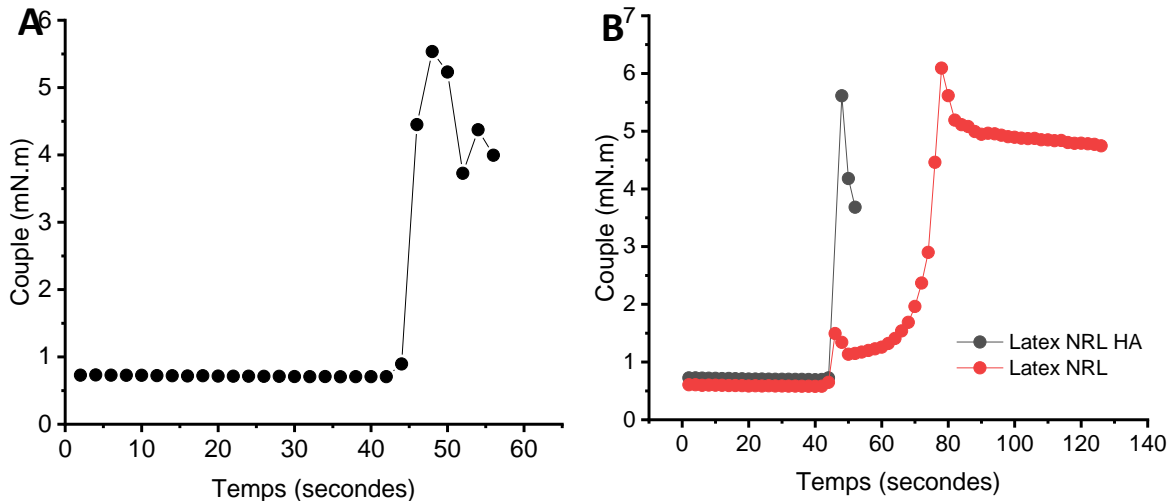


Figure 3 : A. Evolution du couple pour un mélange NRL HA-slurry (Le taux de cisaillement est égal à $1500s^{-1}$) ; B. Evolutions comparées de la coagulation du NRL HA et du NRL à la même concentration (36,6%) dans les mêmes conditions. Dans les deux expériences, la fraction massique de noir de carbone dans le slurry est égale à 8%

Concernant l'effet du taux de charge, il est difficile d'étendre ces résultats au latex NRL HA car le matériau coagule instantanément quel que soit la quantité de noir de carbone introduite.

4.3.4 Matériaux produits

De tout ceci nous concluons qu'il est plus difficile de produire un matériau avec le latex NRL qu'avec le latex NRL HA même dilué, ce qui démontre la différence de réactivité entre les deux matériaux. Nous avons aussi vu que le cisaillement joue très peu sur le temps de coagulation à condition qu'il soit suffisamment grand. Enfin, la charge joue sur ce temps de coagulation de manière importante. Grâce à ces expériences et conclusions, nous pouvons certifier qu'il s'agit d'une hétérocoagulation même si nous n'arrivons pas à appliquer des cisaillements aussi importants que dans la machine industrielle que nous allons présenter à présent.

4.4 Procédé industriel

Le matériau que nous étudions est historiquement produit par une machine industrielle localisée en Thaïlande près des zones de production de latex naturel. Une version de plus petite taille existe au centre de recherche de Michelin à Ladoux. Par abus de langage, nous appellerons cette dernière machine industrielle, celle de Thaïlande n'étant pas accessible. La machine industrielle est construite selon un brevet Cabot [55]

dont une licence a été achetée par la société Michelin. Nous ne pouvons divulguer ici que ce qui est utile à la compréhension du problème sans enfreindre la confidentialité.

4.4.1 Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés sont le latex NRL et le noir de carbone sous forme de slurry de fraction massique égale à 14,5 %. La machine est construite pour produire un matériau contenant 33 % en masse de noir de carbone dans le matériau sec. La composition est difficilement modifiable car tous les paramètres sont choisis pour ce point de fonctionnement. Il est seulement possible de diminuer la fraction massique finale de noir de carbone dans les composite jusqu'à 28.5 %.

4.4.2 Principe et description du procédé

Le cœur de la machine industrielle est une petite cellule représentée au centre du schéma de la Figure 4, qui injecte en un jet coaxial le slurry de noir de carbone dans le latex de caoutchouc naturel, l'hétérocoagulation ayant lieu en aval dans un tube appelé diffuseur.

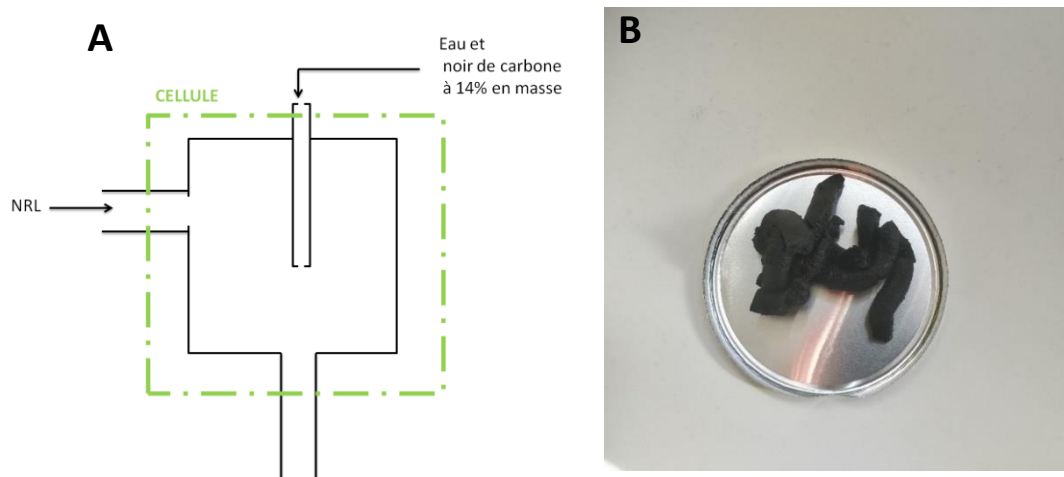


Figure 4 : A. Schéma de principe de la cellule d'injection ; B. Matériau dit « worm » produit par le procédé industriel

En amont de la machine, le noir de carbone est mélangé à de l'eau pour respecter la teneur massique de 14,5 % puis fragmenté dans de puissants agitateurs pour former le slurry comme expliqué dans le Chapitre 2. L'alimentation en caoutchouc naturel est réalisée à l'aide de pompes.

La machine fonctionne en mode pression contrôlée. Le slurry est injecté dans la buse d'injection sous une pression de 50 à 100 bars conduisant à une vitesse d'environ $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour atteindre la teneur nominale en noir de carbone, le latex est injecté sous une pression faible de sorte que sa vitesse est 10 fois inférieure à celle du slurry. Le matériau coagulé est récupéré à la sortie du diffuseur qui mesure environ 15 cm de long.

4.4.3 Matériaux produits

Le matériau produit est une éponge viscoélastique contenant environ 75 % d'eau. Il est appelé « worm » [26, 27] à cause de la forme tubulaire qu'il prend dans le tube de sortie de la cellule d'injection. En pressant ce matériau, nous extrayons facilement de l'eau. Cette eau est claire ce qui indique que tout le noir de carbone est incorporé par hétérocoagulation dans le latex NRL.

4.5 Prototype de laboratoire

Pour être en mesure de faire varier la composition du composite dans de grandes proportions, nous avons été amené à développer un prototype de laboratoire selon le même principe mais contrôlé en débit et non en pression. Ce prototype utilisant de petites quantités de matières premières (pour une production en matériau sec final de l'ordre du kilogramme) présente l'avantage de pouvoir explorer l'effet des vitesses d'injection ou l'effet des différents latex. Il est nécessaire aussi que le prototype se rapproche le plus possible de la machine industrielle pour produire des matériaux comparables. Pour cela nous utilisons la même cellule d'injection que dans la machine industrielle.

4.5.1 Matériaux utilisés

Le prototype de laboratoire peut être utilisée avec n'importe quel latex ou noir de carbone comme matière première. Il n'est pas toujours possible d'obtenir un matériau hétérocoagulé mais cela permet d'explorer l'espace des compositions.

4.5.2 Principe et description du procédé

L'idée de base est de découpler l'injection de noir de carbone de celle du latex en utilisant deux systèmes indépendants pour acquérir une liberté d'expérimentation. Le noir de carbone n'est pas fabriqué in-situ car nous le récupérons sous forme solide depuis la machine industrielle.

Le schéma hydraulique de principe est représenté sur la Figure 5. Le prototype est constitué de deux seringues montées chacune sur un bâti de machine de traction dont la traverse se déplace à vitesse contrôlée. Le bâti qui porte la seringue contenant le slurry peut exercer une contrainte allant jusqu'à 50 kN. En sortie de chaque seringue est montée une vanne à trois voies qui permet le remplissage des seringues au début de la production puis l'isolement des réservoirs de latex et de slurry avant l'injection. Le prototype peut produire 1 à 2 kg de « worm » en une trentaine de secondes. Les paramètres du prototype sont réglés pour permettre une grande gamme de débits y compris ceux utilisés dans la machine industrielle.

Les paramètres ajustables sont multiples : la nature du latex, la composition du slurry de noir de carbone, la vitesse de déplacement de chaque bâti (c'est-à-dire les vitesses d'injection respectives), le diamètre de la buse d'injection.

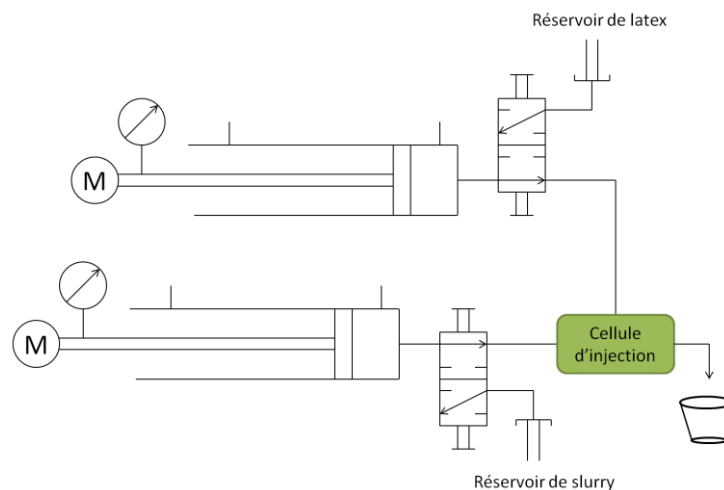


Figure 5- Schéma hydraulique du prototype

4.5.3 Etude de la machine

Avant de réaliser des coagulations, nous avons étudié les efforts mis en jeu dans l'injection du slurry de noir de carbone. La seringue qui injecte le latex ne sera pas étudiée ici car l'injection ayant lieu à faible vitesse, le latex ne subit pas de forts cisaillements avant l'entrée dans la cellule de sorte qu'il ne risque pas d'être détérioré. A contrario, le slurry subit une réorganisation lors de son passage à très fort cisaillement dans la buse d'injection. Il est donc important d'étudier la relation effort-vitesse d'injection.

4.5.3.1 Etude de l'injection de slurry

La Figure 6.A ci-dessous représente les variations de la force exercée par la traverse sur la seringue en fonction du temps d'injection la vitesse étant imposée égale à 8 mm/s. La mise en fonctionnement est suivi d'un régime transitoire dû aux effets d'inertie mécanique et à la difficulté qu'a le slurry à s'écouler tant que le seuil d'écoulement n'est pas atteint. Ce régime transitoire est de courte durée et un régime permanent où la force est constante est rapidement atteint.

Les Figures 6.B-C montrent les variations de la force exercée par la traverse sur la seringue lors de l'injection en régime stationnaire en fonction de la vitesse d'injection et du taux de cisaillement, respectivement. Nous observons que les données obtenues pour l'eau, le slurry industriel ou un slurry dit de laboratoire sont superposées. Le slurry de laboratoire est obtenu par mélange de noir de carbone et d'eau passé successivement dans un Ultraturax puis dans un Microfluidizer. Nous déduisons qu'à ces vitesses et à ces taux de cisaillement, la nature du slurry n'a que peu d'importance. C'est un résultat que nous pouvons comprendre à partir des résultats du Chapitre 2 : les cisaillements mis en jeu sont si forts que le matériau est complètement déstructuré et possède un comportement proche de celui de l'eau. Le second résultat est que la force

évolue comme de façon quadratique avec la vitesse en accord avec le théorème de Bernoulli selon lequel la pression dynamique, c'est-à-dire la contrainte, varie comme le carré de la vitesse.

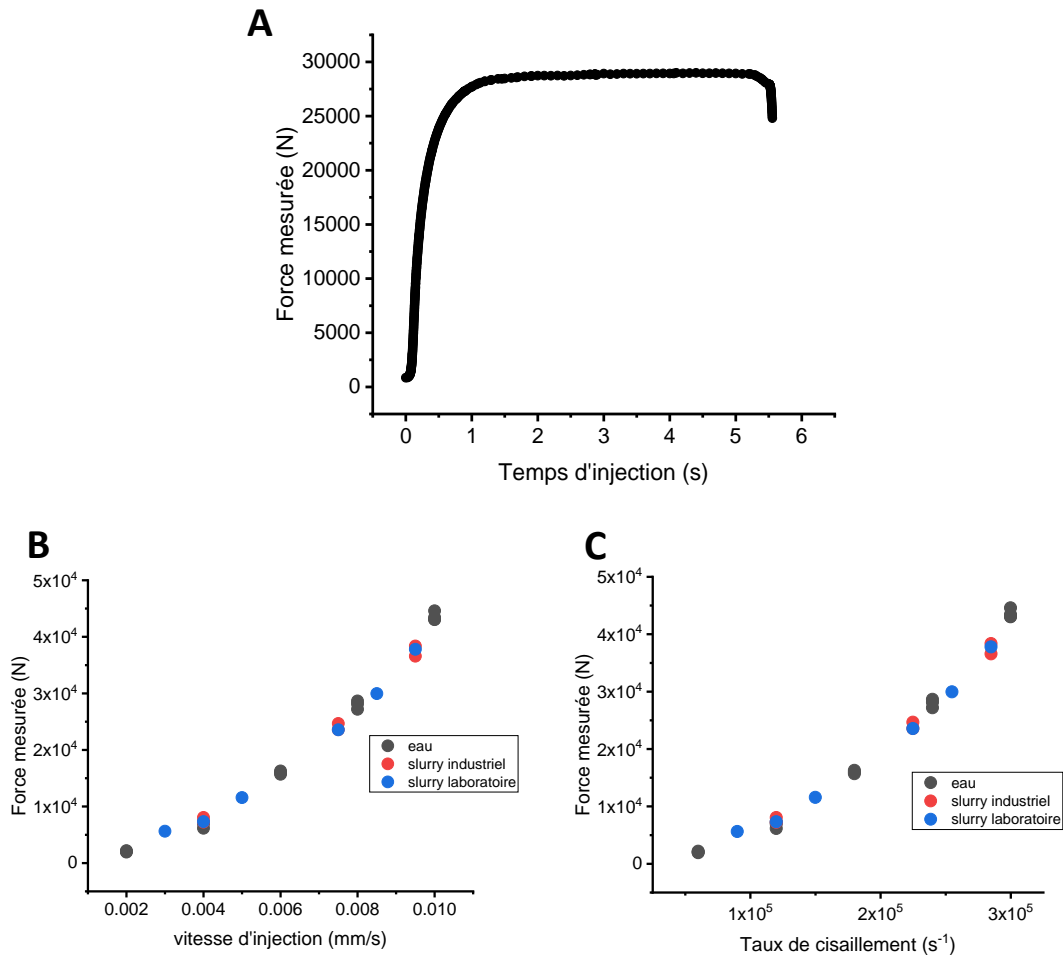


Figure 6 : A. Evolution de la force mesurée en fonction du temps d'injection pour une vitesse d'injection de 8 mm.s⁻¹ pour un slurry à 14,5 % en masse ; B. Mesure de la force mesurée avec la vitesse d'injection et le taux de cisaillement pour différents matériaux (C)

4.5.3.2 Etude en effort du prototype

Maintenant que nous avons étudié la seringue d'injection du slurry, nous pouvons la brancher au système de coagulation.

En comparant expérimentalement les efforts mis en jeu lors d'une expérience d'hétérocoagulation et ceux lors d'une injection de slurry seul, nous constatons que l'hétérocoagulation au sein de la cellule ne modifie pas la force mesurée. Alors que nous pouvions nous attendre à ce que l'hétérocoagulation crée une remontée de pression dans la seringue du slurry, le cisaillement dans la seringue injectant le slurry empêche une telle remontée.

Au contraire, l'effort au sein de la seringue injectant le latex diminue quand la seringue slurry est activée. Cela veut dire qu'il y a appel de pression par le slurry et que le latex est aspiré grâce au passage rapide du noir de carbone dans la cellule.

De cette analyse, nous concluons que la seringue importante est celle contenant le slurry et que les efforts mis en jeu sont les mêmes quel que soit le matériau utilisé et quelles que soient les conditions expérimentales (qu'il y ait hétérocoagulation ou non). Ceci implique qu'il n'y a pas de paramètres physiques accessibles qui permettent de dire si l'hétérocoagulation a bien eu lieu. La qualité de celle-ci ne peut être jugée que par des critères perceptifs visuels suivants que nous avons discutés plus haut (texture, composition de l'eau rejetée, relargage de noir de carbone)

4.5.4 Matériaux produits

Tous les paramètres peuvent être variés. Concernant la variation du taux de charge en noir de carbone, descendre à bas taux de charge est compliqué. La texture change à mesure que le matériau est peu chargé : il est plus fragile et il est moins cohésif. En sortie de machine, il faut davantage le presser pour qu'il soit cohésif. L'eau est aussi de moins en moins claire que ce soit à bas taux de charge ou à haut taux de charge. A bas taux de charge, il semble que des agrégats se forment mais que la cohésion est médiocre. Au contraire, à haut taux de charge, le matériau est cohésif mais beaucoup de noir de carbone semble ne pas être intégré à la matrice.

En variant les vitesses d'injection, nous pouvons constater qu'une vitesse minimum est nécessaire pour obtenir l'hétérocoagulation. Nous avons pu le relier au fait que le noir de carbone seul injecté dans la cellule présente deux comportements différents en fonction de la vitesse d'injection. A basse vitesse, il sort comme un dentifrice (quand la seringue ne se bouche pas). A partir d'une certaine vitesse autour de 3 mm.s^{-1} pour la course du vérin, le slurry sort sous forme de spray. C'est dans ce régime que l'hétérocoagulation se fait le plus efficacement.

A trop haute vitesse, nous dépassons la charge que le bâti peut supporter. Nous sommes donc limités soit par les matériaux en eux-mêmes et leur concentration soit par la surcharge du système quand les vitesses sont trop élevées.

4.6 Résumé des trois méthodes de préparation

Nous regroupons ici les différentes méthodes et les points importants de comparaison :

| Paramètres\Méthode de fabrication | Rhéomètre | Machine industrielle Thaïlande | Machine industrielle Clermont | Prototype |
|--|---|--------------------------------|-------------------------------|--|
| <i>Nature du latex</i> | Tout type âgé | NRL frais | NRL âgé | Tout type âgé |
| <i>Cisaillement mis en jeu (s^{-1})</i> | 0-10 ³ | Autour de 10 ⁵ | Autour de 10 ⁵ | Gamme plus large autour de 10 ⁵ |
| <i>Slurry de noir de carbone</i> | Slurry industrielle Solide âgé | Fabriqué in situ | Fabriqué in situ | Slurry industrielle solide âgé |
| <i>Mélange</i> | Double hélice dans un cylindre de Couette | Injection | Injection | Injection |

Tableau 4-1 : Tableau récapitulatif des différentes méthodes de fabrication

4.7 Compréhension et analyse du phénomène dans la cellule d'injection

Tout ceci amène à se poser la question de l'origine de la formation du composite et comment l'obtention d'une dispersion aussi fine est possible. Les expériences manuelles et les expériences sur le prototype ou la machine industrielle suggèrent que le régime d'injection du slurry a une importance majeure.

Nous estimons le nombre de Reynolds entre 10⁵ et 10⁶ dans la cellule. Nous travaillons donc à grand nombre de Reynolds ce qui indique la présence d'un régime en écoulement turbulent qui favorise le mélange.

Nous pouvons noter que notre système ressemble à des exemples typiques de jets [159–161] ou plus précisément de jets coaxiaux [162] dans le cas complexe d'un écoulement turbulent [160,163] et dans un espace confiné [164]. La littérature est foisonnante mais aussi inadaptée à notre situation complexe qui implique la présence de jets coaxiaux et la réaction d'hétérocoagulation en espace confiné. Nous pouvons notamment noter que, dans le cas des jets coaxiaux, la situation la plus étudiée est celle où la vitesse de la périphérie est plus rapide que la vitesse au centre. Dans notre cas, c'est exactement le contraire puisque le noir de carbone est injecté à une vitesse 10 fois supérieure à celle du latex de caoutchouc naturel. De plus, les deux composants sont chargés ce qui peut induire un degré de complexité supplémentaire [165].

Dans la suite, nous adoptons une approche simplifiée qui repose sur les propriétés des écoulements turbulents. Dans un écoulement turbulent, l'énergie disponible à grande échelle est transférée à des échelles de plus en plus petites (cascade de Richardson [166]).

A chaque échelle ℓ , il est possible de définir une vitesse caractéristique V conduisant à un nombre de Reynolds $Re = V\ell/\nu$ où ν est la viscosité cinématique. A l'échelle où le nombre de Reynolds atteint la valeur 1, l'écoulement n'est plus turbulent et l'énergie est dissipée par viscosité. Nous considérons cette échelle fixée l'échelle à laquelle se produit l'hétérocoagulation. L'analyse dimensionnelle nous permet d'écrire l'énergie comme : $\varepsilon \sim V^3/\ell$. A la plus petite échelle où a lieu la dissipation, l'échelle de longueur et de vitesse s'écrivent :

$$\ell_d \sim (\nu^3/\varepsilon)^{1/4} \quad \text{et} \quad V_d \sim (\varepsilon\nu)^{1/4}$$

Estimons la valeur de l'échelle de longueur ℓ_d . Dans notre situation, l'énergie apportée n'est pas la même pour les deux composants, la vitesse d'injection du slurry de l'un étant plus grande que celle du latex. Nous allons donc calculer une longueur caractéristique différentes pour chacun des composés.

Pour le noir de carbone, la vitesse d'injection est de $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et le slurry passe au travers d'une buse de taille centimétrique. Le calcul de l'énergie initiale donne 10^8 J . La viscosité cinématique est celle de l'eau qui est de $10^{-6} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Ceci donne donc une longueur de dissipation de l'ordre de $\ell_d^{NC} \sim 3 \times 10^{-7} \text{ m}$

Pour le latex, la vitesse d'injection est de $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Ceci donne une énergie de 10^5 J , la viscosité cinématique est encore prise égale à celle de l'eau et nous trouvons $\ell_d^{NRL} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ m}$

En conclusion, nous trouvons deux échelles de longueur proches du micron, le rapport entre les deux étant de l'ordre de 5. Ce résultat met en évidence l'importance de la turbulence dans le procédé et démontre l'efficacité de la dispersion que permet d'atteindre cette méthode. La machine industrielle ou le prototype permet de mélanger à l'échelle la plus petite possible qui soit, celle de la taille des particules. Ce calcul est très satisfaisant mais nous pouvons néanmoins noter deux limites dans ce calcul.

Tout d'abord, le latex NRL est un fluide non newtonien dont la viscosité cinématique dépend des conditions expérimentales et donc du cisaillement. La deuxième est que, si pour le noir de carbone l'injection du latex n'impacte pas son comportement, il n'en est pas de même pour le latex qui est cisailé fortement en présence du noir de carbone. La vitesse d'injection initiale du latex n'est peut-être pas la bonne vitesse à considérer.

4.8 Conclusion

De ce chapitre, nous déduisons les conclusions simples suivants. Ce que nous étudions est un phénomène d'hétérocoagulation qui se produit entre le noir de carbone et le caoutchouc naturel via des interactions spécifiques. Il pourrait s'agir des

interactions électrostatiques qui les attirent les unes avec les autres. L'hydrophobicité des deux composés joue un rôle important aussi. L'addition de ces deux paramètres explique leur affinité toute particulière et peut justifier que l'hétérocoagulation n'a pas lieu entre le latex de caoutchouc naturel et la silice.

Nous avons aussi pu voir, dans un deuxième temps, l'importance du cisaillement dans l'efficacité du processus. Le rhéomètre nous a montré que le cisaillement n'était suffisamment important pour qu'il y ait hétérocoagulation à toutes les échelles permettant une dispersion homogène du noir de carbone dans le latex. De plus, la conception d'une cellule d'injection implique un confinement qui améliore cette efficacité. Ces matériaux seront utilisés dans le chapitre 5 pour en étudier le durcissement. Nous regroupons ci-dessous la différence entre nos trois matériaux en liant entre eux leurs différences théoriques que nous pouvons varier.

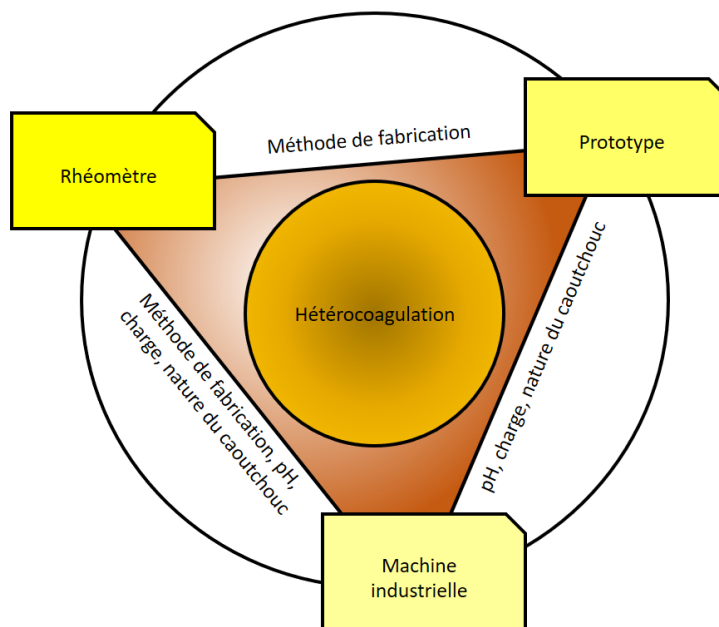


Figure 7-Schéma de conclusion de Chapitre. Le triangle indique les différences principales entre deux méthodes

Chapitre 5 : Vieillissement et durcissement mécanique des composites

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés mécaniques des composites à base de caoutchouc naturel et de noir de carbone. Tout d'abord, nous étudions le durcissement après préparation en fonction de la température. Nous détaillons ensuite l'effet et le rôle de l'eau sur ce matériau. Nous comparons ces propriétés à celles du caoutchouc naturel développées dans le Chapitre 3. Dans une dernière partie nous varions la composition des composites produits par le prototype de laboratoire décrit dans le Chapitre 4.

5.1 Durcissement des composites industriels préparés par malaxage

Le matériau malaxé est fabriqué au centre de recherche de Ladoux. Son transport au laboratoire nécessite une logistique compliquée car le durcissement débute dès que le matériau est produit. Nous avons donc réalisé cette étude au centre de Ladoux en utilisant le viscosimètre de Mooney disponible. Quelques éprouvettes ont été ramenées au laboratoire après congélation et transport dans la carboglace afin de confronter les mesures effectuées avec le viscosimètre de Mooney à celles réalisées avec nos outils de rhéologie. Rappelons que les composites malaxés possèdent deux caractéristiques majeures : (i) leur teneur en eau est faible avec une fraction massique inférieure à 1 % ; (ii) le travail thermomécanique de malaxage est susceptible d'avoir dégradé la matrice polymère par coupure de chaînes et permet une meilleure dispersion. Ces composites correspondent aux matériaux produits industriellement. Ils sont congelés avant mesure pour stopper le possible vieillissement.

5.1.1 Influence de l'environnement

Nous étudions tout d'abord l'effet de l'environnement auquel est soumis le composite malaxé après préparation. La Figure 1.A compare les évolutions de la viscosité de Mooney des composites malaxés conservés à 120°C sous air et sous vide. Rappelons que la viscosité de Mooney est mesurée à 150°C selon le protocole décrit dans le Chapitre 1. La viscosité de Mooney des éprouvettes vieilles dans l'étuve à vide augmente, c'est-à-dire que le matériau durcit, et atteint une valeur plateau constante au bout de 10 heures de stockage. Sous air, la courbe suit initialement l'augmentation observée pour les composites vieillis sous vide puis elle commence à décroître après environ 5 heures. A temps longs, la viscosité de Mooney diminue progressivement jusqu'à des valeurs plus faibles que la valeur initiale. La superposition initiale des deux

courbes laisse penser qu'un phénomène provoque la dégradation du matériau rentre en compétition avec le durcissement après un temps de l'ordre de 5 heures.

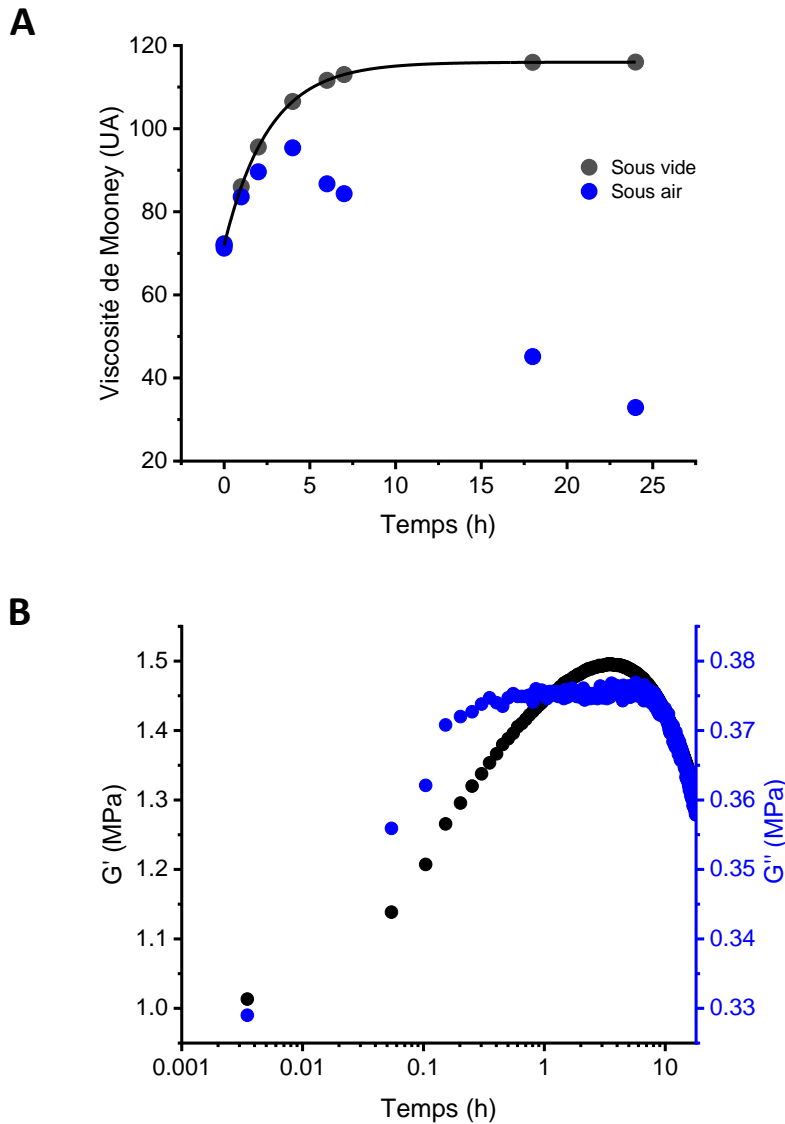


Figure 1 : A. Variations de la viscosité de Mooney de composites malaxés vieillis à 120°C sous vide et sous air. La courbe en trait continu représente le meilleur ajustement d'une fonction exponentielle des points expérimentaux; B. Evolution des modules de conservation G' et de perte G'' mesurés par rhéologie de torsion à 120°C sous air

La Figure 1.B montre l'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' sous air en rhéologie de torsion à 120°C. Nous constatons que les deux modules augmentent puis subissent une diminution qui rappelle l'évolution de la viscosité de Mooney des composites vieillis sous air. Le module de conservation est plus grand que le module de perte ce qui indique que le matériau est un solide élastique. Le temps que met le module G' à atteindre son maximum est aussi de l'ordre de 5 heures. Notons aussi que le module de conservation augmente de 50 % par rapport à sa valeur initiale ce qui est comparable à l'augmentation de la viscosité de Mooney. Ceci montre un bon

accord entre les deux techniques de mesure. Il faut aussi noter que le matériau devient pâteux et collant à mesure que le temps de stockage augmente confirmant la présence d'une dégradation même en présence de l'antioxydant ajouté avant le malaxage. Cette diminution des propriétés viscoélastiques a lieu quelle que soit la température, seule la cinétique devient de plus en plus lente à mesure que la température diminue.

5.1.2 Durcissement sous vide du composite malaxé

Nous étudions à présent les propriétés de durcissement sous vide du composite malaxé, qui, dans ces conditions, n'est pas affecté par une dégradation à temps long. La Figure 2 montre l'évolution de la viscosité de Mooney de composites conservés à trois températures de stockage. Nous constatons : (i) que la température accélère le durcissement puisqu'un plateau est atteint plus rapidement à haute température ; (ii) que la valeur du plateau de la viscosité augmente avec la température.

Ces courbes peuvent être représentées par des fonctions exponentielles de la forme :

$$\mu = (\mu_{\infty} - \mu_0)(1 - e^{-t/t_M}) + \mu_0$$

μ représente la viscosité de Mooney pour un composite vieilli pendant le temps t , μ_0 et μ_{∞} sont les valeurs de la viscosité de Mooney à l'instant initial et à temps long quand la viscosité atteint son plateau asymptotique. La possibilité de modéliser les courbes par une fonction analytique unique suggère qu'elles révèlent le même phénomène indépendamment de la température. Le meilleur ajustement des points expérimentaux à des variations exponentielles est aussi représentée sur la Figure 2.A. Le modèle donne accès à deux paramètres importants : un temps caractéristique t_M et la valeur du plateau de durcissement μ_{∞} qui sont représentés sur la Figure 2.B.

Les résultats obtenus avec l'utilisation d'une atmosphère inerte sont des résultats nouveaux et qui conduisent à un résultat différent de ceux obtenus sous air. En effet, sous air, la valeur du plateau final n'évolue pas avec la température (voir Figure 5 de l'Introduction générale)

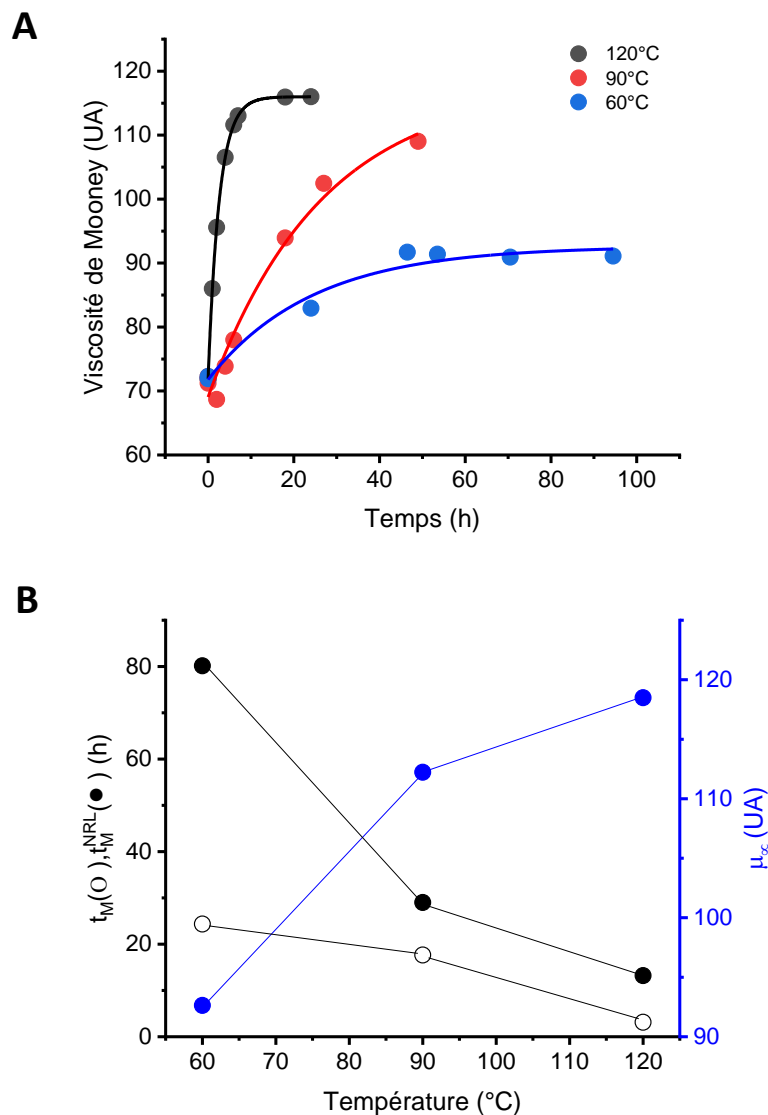


Figure 2 : A. Durcissement de composites malaxés sous vide à des températures croissantes. Le durcissement est caractérisé par la valeur de la viscosité de Mooney mesuré à 150°C. Les courbes en trait continu représentent le meilleur ajustement à une fonction exponentielle des points expérimentaux ; B. Variation des temps caractéristiques de durcissement pour le composite malaxé (symboles plein) et pour le caoutchouc malaxé (symboles ouverts) et variation de la viscosité de Mooney à temps longs en fonction de la température de vieillissement. Les traits continus servent de guide pour l'œil

5.1.3 Durcissement du caoutchouc naturel

Nous avons tiré profit de la méthodologie que nous venons de mettre au point pour réexaminer le vieillissement du caoutchouc naturel qui constitue la matrice des composites, lorsqu'il est mis en forme par malaxage. Rappelons que, dans le Chapitre 3, nous avons mis en évidence le vieillissement de films de caoutchouc naturel préparés par évaporation. Le caoutchouc est obtenu par précipitation du latex en ajoutant des ions Mg^{2+} comme expliqué dans le Chapitre 1. Après malaxage, il est placé dans une

enceinte sous vide et laissé vieillir à la température prescrite. La Figure 3 représente l'évolution de la viscosité Mooney du caoutchouc naturel au cours du temps ainsi préparé et vieilli à trois températures. Nous observons le même comportement que pour le composite malaxé. La viscosité de Mooney atteint une valeur plateau d'autant plus grande que la température est élevée et la cinétique est accélérée lorsque la température de vieillissement augmente. Nous pouvons accéder au temps caractéristique, noté t_M^{NRL} dans la suite, que nous reportons sur la Figure 2.B. La valeur mesurée à 60°C semble significativement plus grande pour le caoutchouc naturel que pour le composite alors que les valeurs mesurées aux autres températures sont comparables.

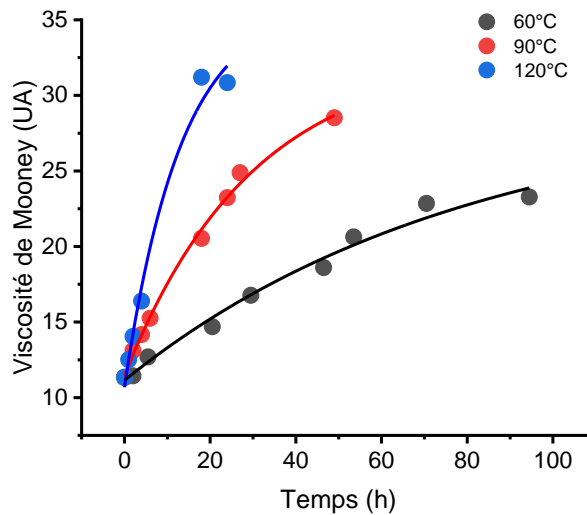


Figure 3 : Evolution au cours du temps des viscosités de Mooney du caoutchouc naturel malaxé vieilli à différentes températures sous vide

5.1.4 Conclusion

Le composite préparé par malaxage ainsi que le caoutchouc naturel malaxé présentent une forte sensibilité aux conditions environnementales appliquées pendant le vieillissement. Sous air, nous avons mis en évidence un phénomène de dégradation ; sous vide, seul le durcissement est observé. La température a deux effets notables sur le durcissement : (i) un effet cinétique et (ii) un effet d'efficacité. Une modélisation par une exponentielle simple rend compte de ces deux effets au travers de la valeur du temps caractéristique et de la viscosité au plateau. Les deux matériaux présentent des évolutions semblables sur des temps comparables. Nous avons ici la première indication que le vieillissement des composites et celui du caoutchouc naturel qui constitue la matrice ont la même origine physique. Enfin, nous avons montré la bonne corrélation qui existe entre la variation de la viscosité de Mooney et les variations des modules de conservation et de perte, justifiant l'utilisation conjointe de ces deux méthodes pour étudier le durcissement.

5.2 Rhéologie des composites mis en forme par pressage

Nous rappelons que les composites mis en forme par pressage qui seront dit « pressés » sont directement obtenus au laboratoire par pressage du « worm » récupéré en sortie de diffuseur de la cellule d'injection, comme expliqué au Chapitre 4. Ces composites sont étudiés au laboratoire par la méthode de rhéologie de torsion sur le rhéomètre ARES G2. Il est important de noter qu'ils ne peuvent pas être étudiés avec le viscosimètre de Mooney car les valeurs de viscosité excèdent les limites de couple admissibles sur l'appareil. Les composites mis en forme par pressage possèdent deux caractéristiques majeures : (i) ils contiennent une quantité d'eau importante à l'instant initial (entre 15 et 25 % en fraction massique), (ii) ils ne sont pas affectés par le travail thermomécanique de malaxage qui peut induire des ruptures de macromolécules et une meilleure dispersion.

5.2.1 Evolution des modules viscoélastiques des composites.

Une éprouvette de composite pressé est fixé dans la géométrie de torsion du rhéomètre ARES G2 comme indiqué au Chapitre 1. La température est imposée et régulée par le four du rhéomètre. L'éprouvette est sollicitée à la fréquence angulaire $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ et à l'amplitude de déformation $\gamma = 1 \%$. Nous rappelons que la température de vieillissement, aussi dite de stockage, est ici aussi la température à laquelle la mesure est effectuée. Toutes les mesures sont effectuées sous air.

La Figure 4 présente les variations de module de conservation G' et de perte G'' pour 4 températures de vieillissement. Nous constatons qu'à la fréquence étudiée les composites se comportent comme des solides et que les modules viscoélastiques évoluent au cours du temps. Les comportements en fonction de la température sont très similaires quelle que soit la température, et ressemblent aux courbes reportées dans le Chapitre 3 pour le caoutchouc naturel étudié avec la même technique.

Le module de conservation G' augmente jusqu'à atteindre un plateau. La forme des courbes est caractérisée par deux portions de courbes croissantes séparées par un point d'inflexion. Plus la température est élevée, plus le palier et l'inflexion semble prononcés. Nous vérifions que le module final est indépendant de la température. Pour la température la plus élevée, le plateau atteint ne reste pas parfaitement constant mais il ne décroît que lentement avec le temps. Nous avons constaté, lors d'expériences de très longue durée, que la décroissance du plateau est aussi présente à plus basse température. Cette observation rappelle celle de la Figure 1.B pour le composite mis en forme par malaxage mais l'amplitude de la décroissance est ici beaucoup plus faible et peut être négligée. Il est intéressant de noter que l'augmentation du module de conservation qui caractérise le durcissement est considérable puisqu'elle peut atteindre un facteur 10, avec des valeurs au plateau de l'ordre de 20 MPa. Rappelons que le module de conservation du composite industriel malaxé double dans les mêmes

conditions. Les valeurs du module de conservation sont plus grandes que celles mesurées plus haut pour le composite malaxé qui témoignent de la meilleure dispersion dans le matériau malaxé ainsi que de possibles coupures de chaînes liés au travail thermomécanique.

Le module de perte G'' atteint un maximum puis diminue à nouveau sans qu'un régime stationnaire soit atteint à temps long. La position du maximum précède légèrement le début du plateau du module de conservation. Il est intéressant de noter que la diminution du module G'' , alors que le module G' reste sensiblement constant, exprime un renforcement du caractère élastique des composites au cours du temps suggérant que des évolutions structurales se poursuivent dans le matériau.

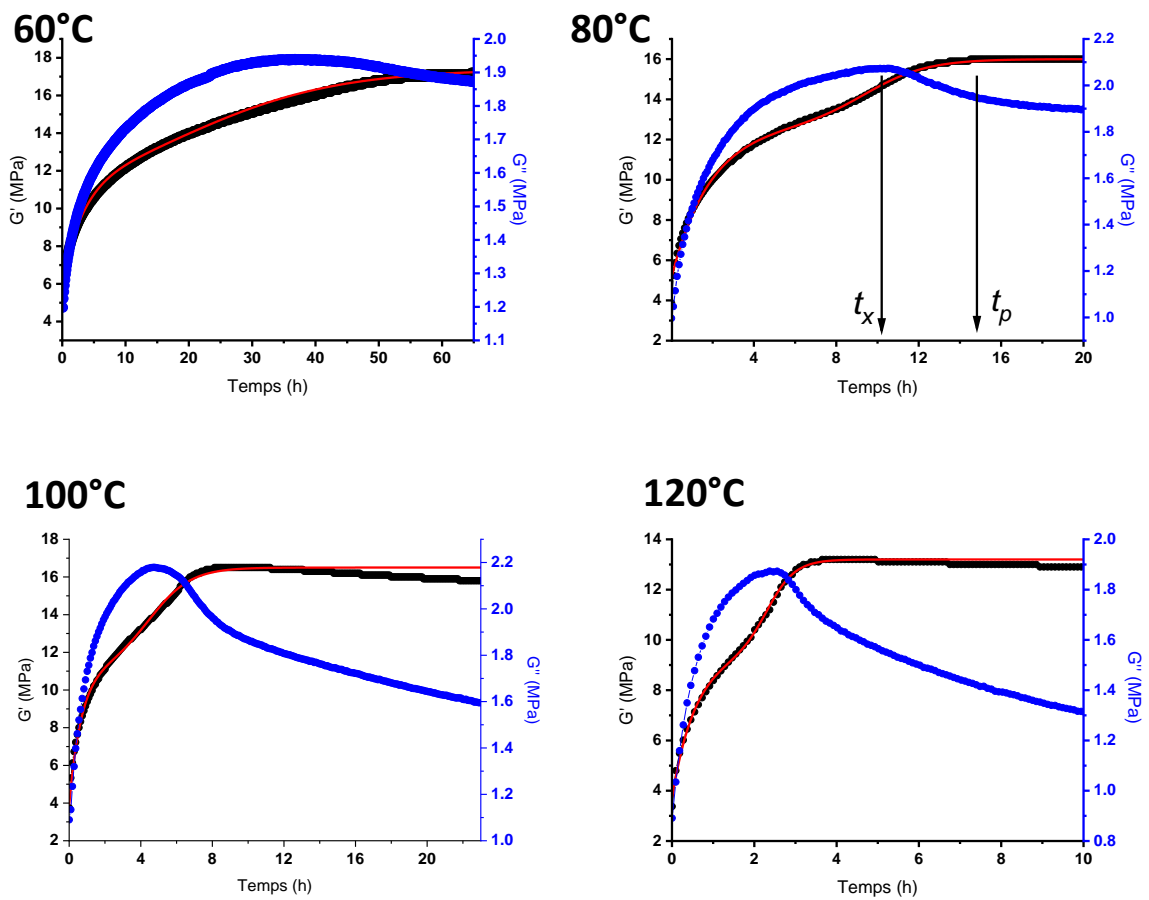


Figure 4 : Evolution des modules élastiques mesurés par rhéologie de torsion au cours du durcissement à différentes températures pour fréquence angulaire $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ et à une amplitude de déformation $\gamma = 1 \%$. Les courbes en trait continu rouge représentent les meilleurs ajustements du modèle décrit dans le paragraphe 5.2.5 aux points expérimentaux sur l'intervalle $[0, t_p]$

Afin de caractériser quantitativement la cinétique du durcissement nous utilisons les deux temps caractéristiques t_p et t_x introduits pour le caoutchouc naturel au Chapitre 3. Le temps t_p représente le temps auquel la valeur plateau du module de

conservation est atteinte. Le temps t_x caractérise le temps où le module de perte est maximum.

Nous reportons l'évolution de ces temps caractéristiques avec la température sur la Figure 5. Les mesures ont été réalisées entre 25°C et 170°C. La température la plus basse est fixée par la limite du temps expérimental accessible. En effet, il faut 230 heures environ à 25°C pour atteindre la valeur plateau du module de conservation de sorte que les temps de mesure deviennent prohibitifs pour explorer les températures inférieures à 25°C. La limite supérieure est fixée pour limiter la dégradation éventuelle des composés organiques pendant le temps d'expérience. Sur la Figure 5, nous constatons que t_p est toujours supérieur à t_x et que les deux temps caractéristiques diminuent avec le température de vieillissement, évolution qui rappelle celle de la viscosité de Mooney des composites industriels.

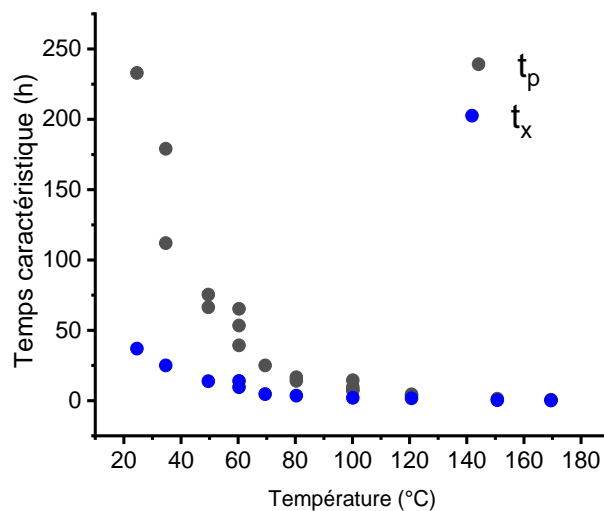


Figure 5 : Evolution des temps caractéristiques t_p et t_x avec la température

5.2.2 Evolution des modules élastiques en élongation à petites déformations

Nous allons maintenant mesurer les propriétés viscoélastiques des composites en sollicitation d'élongation. Nous avons réalisé ces essais sur le rhéomètre Anton Paar 702 équipé d'un moteur supérieur rotatif et d'un moteur inférieur linéaire. Une tension de l'ordre de 0.5 N est exercée tout au long de l'expérience. La mesure effectuée à 100°C à une amplitude de déformation égale à 1 % et une fréquence de 1 Hz est représentée sur la Figure 6.A.

Qualitativement, nous constatons que l'évolution des modules viscoélastiques en élongation est très similaire à celle des modules de cisaillement mesurés en rhéologie de torsion. Le module de conservation à petite déformation E' atteint un plateau à temps long alors que le module de perte E'' passe par un maximum avant de décroître.

Nous observons encore que le module de conservation croît en deux étapes, comme sur la Figure 4 pour les modules de cisaillement : une augmentation rapide à temps courts suivie d'une deuxième augmentation plus modérée à temps longs où un plateau est finalement atteint. Les deux étapes sont séparées par un épaulement. La valeur plateau du module de conservation et le maximum du module de perte sont atteints à des temps caractéristiques qui coïncident avec ceux trouvés pour les modules de cisaillement. Il faut cependant noter que le module de conservation décroît légèrement au cours du temps.

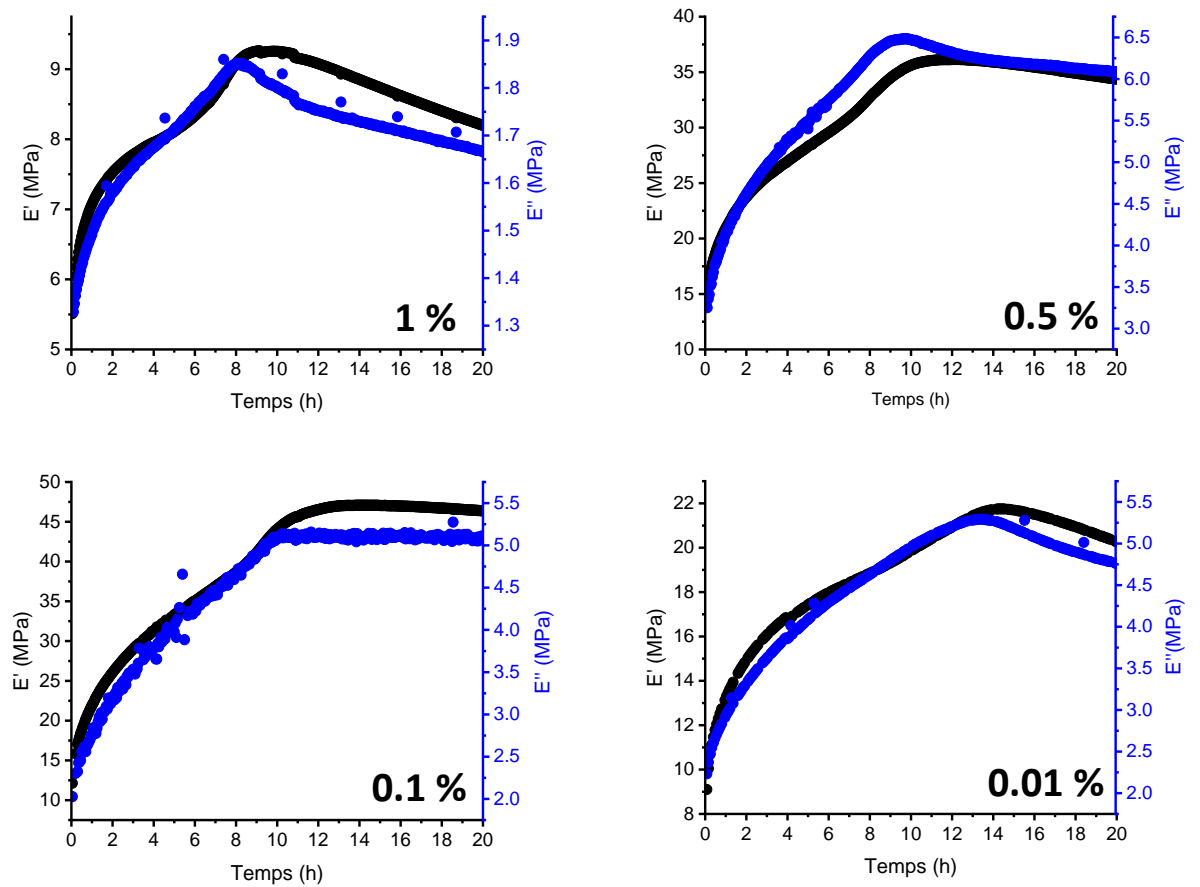


Figure 6 : Evolution des modules de conservation et de perte en élancement à 100°C et à une fréquence de 1 Hz pour différentes amplitudes de déformation

5.2.3 Evolution des modules viscoélastiques en élancement : effet de la déformation

Les valeurs des modules viscoélastiques mesurés à la même fréquence de sollicitation de 1 Hz et à différentes déformations sont représentés sur les Figures 6.B-C. Nous observons que les variations sont qualitativement les mêmes mais que la déformation affecte légèrement les résultats. Sur la Figure 7.A, le module de conservation au plateau E'_{∞} et le module initial E'_0 diminuent avec la déformation. Ceci est conforme à ce qui est attendu pour les composites sujets à l'effet Payne [167]. La valeur mesurée à très

basse déformation est trouvée anormalement faible bien que la mesure ait été répétée plusieurs fois. Nous pensons que nous atteignons la limite de sensibilité pour la déformation de 0.01 %. Il est aussi possible que la force de pré-tension appliquée à l'éprouvette induise une déformation de fluage qui se superpose à la déformation appliquée pendant la mesure. La Figure 7.B montre que les temps caractéristiques t_p et t_x diminuent lorsque l'amplitude de la déformation augmente. En conclusion, la déformation affecte légèrement le temps de durcissement mais n'affecte pas les lois de variation de ces temps de durcissement. Dans ce travail, nous avons utilisé une amplitude de déformation de 1 % qui assure un bon rapport signal sur bruit tout en reproduisant fidèlement les effets étudiés.

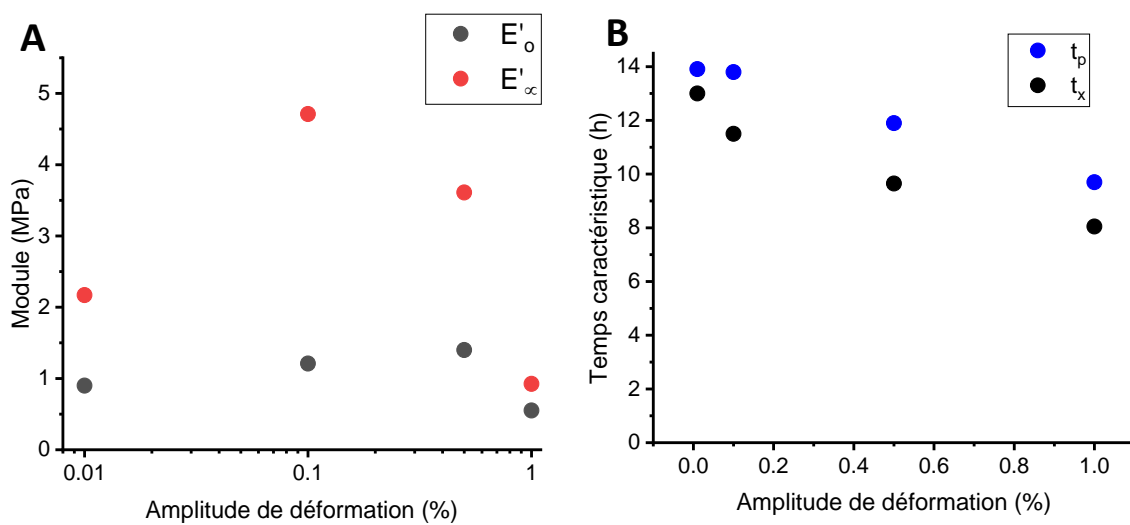


Figure 7 : Influence de la déformation : A. Evolution du module initial et du module maximal avec l'amplitude de déformation ; B. Evolution des temps caractéristiques avec l'amplitude de déformation

5.2.4 Elongation sous grandes déformations

Nous réalisons maintenant des mesures d'élongation à grande déformation en continu jusqu'à rupture en utilisant le machine d'essais mécaniques par traction présentée dans le Chapitre 1. Les éprouvettes sont laissées vieillir à température ambiante pendant des périodes de temps variables. Après un temps t de vieillissement, l'éprouvette est soigneusement placée entre les mors de fixation et étirée à la vitesse de 10 mm.s^{-1} jusqu'à rupture. La figure 8.A présente les courbes montrant l'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation pour différents temps de vieillissement.

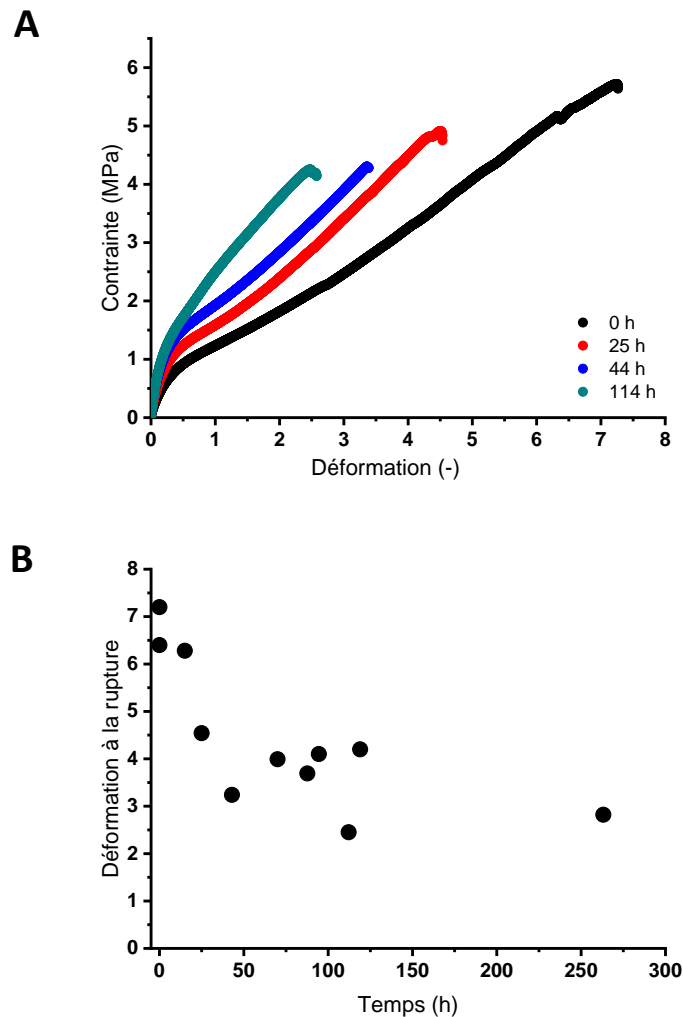


Figure 8 : A. Vieillissement du composite étudié en sollicitation d'élongation à grande déformation pour différents temps de vieillissement ; B. Evolution de la déformation à la rupture avec le temps de vieillissement

L'effet du vieillissement apparait clairement ici. Avec le temps de vieillissement, la contrainte à la rupture diminue ainsi que l'élongation à la rupture (Figure 8.B). Le module d'Young E n'est pas accessible ici car le régime linéaire est très faible et ne peut être correctement résolu avec la vitesse d'échantillonnage utilisé. Cependant, nous notons que la pente à l'origine augmente avec le temps de vieillissement ce qui est une indication qualitative que le module d'Young augmente avec le temps de vieillissement.

5.2.5 Modélisation des variations du module élastique de cisaillement

Les courbes décrivant l'augmentation du module de conservation au cours du temps présentent une forme caractéristique qui évoque la présence de deux processus découplés. Nous allons approfondir cette idée en cherchant à modéliser les résultats expérimentaux sur l'intervalle $[0, t_p]$, en considérant qu'il n'y a pas de dégradation, par des fonctions analytiques simples. Nous proposons de modéliser le premier processus par une fonction exponentielle simple :

$$G_1' = y_o + A \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right)$$

Trois paramètres sont utilisés pour décrire ce premier processus: y_o , A et τ_1 . Le deuxième processus est plus complexe et nous allons considérer qu'il s'active après un temps de retard t_r et qu'il fait intervenir un temps caractéristique τ_2 . Nous supposons que la fonction associée est de la forme tangente hyperbolique :

$$G_2' = B \tanh \left(\frac{t - t_r}{\tau_2} \right)$$

Nous faisons l'hypothèse qui sera vérifiée dans la suite que $t_r \ll \tau_2$ de sorte que la fonction G_2' est nulle pour $t = 0$. Le module de conservation est écrit comme la somme des deux contributions G_1' et G_2' . Il fait intervenir 6 paramètres ; ce nombre peut être réduit en faisant intervenir les valeur du module à temps long, G_∞' , et du module à temps court, G_0' , qui sont connues expérimentalement. Finalement, nous arrivons à :

$$G' = G_0' + A \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right) + (G_\infty' - G_0' - A) \left[\tanh \left(\frac{t - t_r}{\tau_2} \right) + 1 \right]$$

L'ajustement de cette fonction à la variation des points expérimentaux a été réalisée avec le logiciel Origin. Le résultat obtenu dans le cas de la température 120°C est représenté sur la Figure 9. Nous constatons que notre modèle décrit correctement les points expérimentaux. Nous montrons également les variations des deux composantes G_1' et G_2' ainsi que la représentation graphique des paramètres τ_1 , τ_2 , et t_r . Les ajustements au modèle sont représentés sur la Figure 4 pour toutes les températures.

Ce modèle fournit une détermination alternative du temps caractéristique auquel la valeur plateau du module de conservation est atteinte. Par construction, nous pouvons l'évaluer par la valeur de $t_r + \tau_2$. La Figure 10 compare les variations de t_p et de la somme $t_r + \tau_2$. Il y a correspondance de ces deux valeurs avec la température confirmant la validité de notre modèle et son intérêt pour évaluer les temps caractéristiques des processus impliqués dans le durcissement. Il faut noter que le temps caractéristique du premier processus, τ_1 , est beaucoup plus court que celui du deuxième processus.

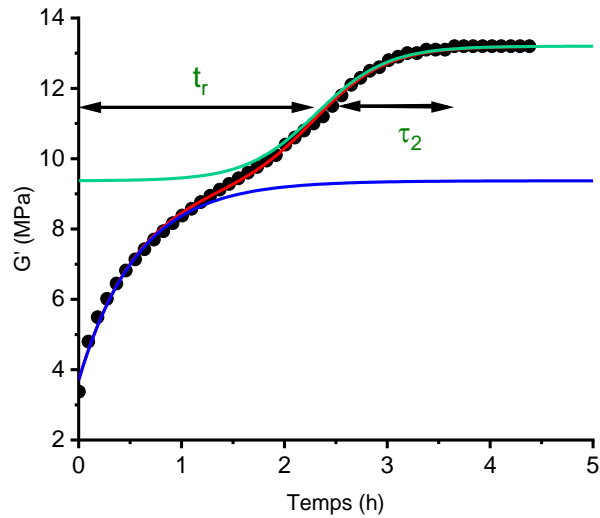


Figure 9 : Représentation du modèle développé pour la température 120°C. La courbe noire est la courbe expérimentale. La courbe bleue correspond au premier processus G_1' . La courbe verte correspond au deuxième processus G_2' . La courbe rouge correspond au modèle final $G' = G_1' + G_2'$

Enfin il faut noter que l'hypothèse $t_r \geq \tau_2$ est bien vérifiée sur tout l'intervalle de température [50, 170°C]. En dessous de 50°C, elle n'est plus rigoureusement correcte, le modèle représente moins bien les résultats expérimentaux dans cette dernière gamme de température.

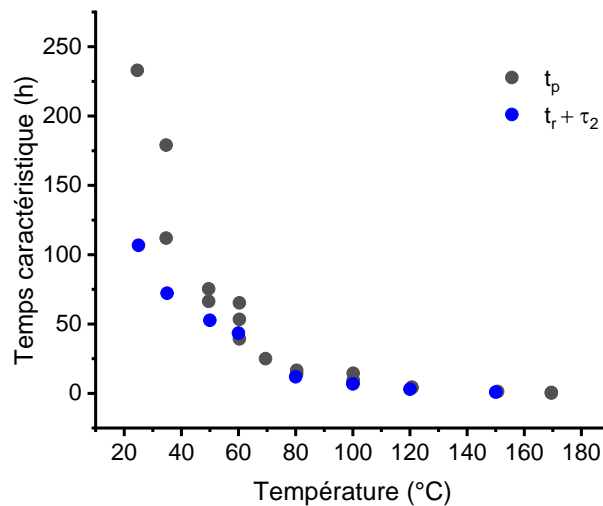


Figure 10 : Evolution comparée des temps t_p et $t_r + \tau_2$ en fonction de la température

5.3 Rôle et effet de l'eau

Dans cette partie, nous étudions l'évolution des propriétés mécaniques en lien avec la quantité d'eau dans le matériau pressé.

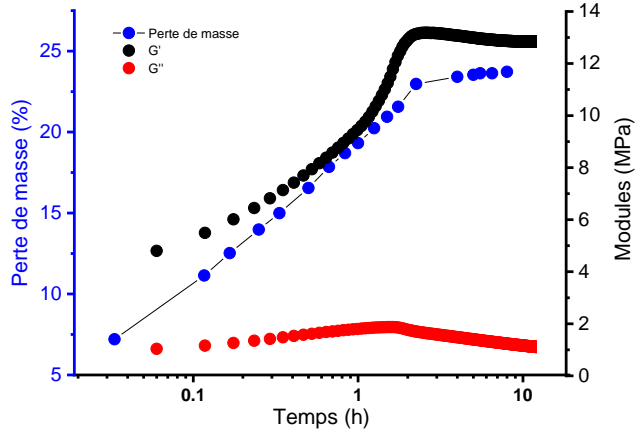
Nous rappelons qu'avant pressage, le matériau est composé à 75% d'eau et qu'après 10 minutes de pressage à 110°C, la quantité d'eau contenue dans les composites varie de 15 % à 25 %. Ces quantités, exprimées en fraction massique, sont mesurées dans une appareil d'analyse thermogravimétrique(ATG) à une température de 140 ° C jusqu'à ce qu'une valeur de masse constante soit obtenue. La perte de masse est assimilée à la quantité d'eau éliminée. Le résultat varie légèrement d'un composite à l'autre en fonction de l'endroit où le prélèvement de pesée est effectué. Nous avons aussi trouvé que la teneur en eau varie entre 1 à 2 % lorsque le maximum du module de perte est atteint et qu'à l'état stationnaire où le module de conservation est constant, la quantité d'eau résiduelle plafonne entre 0.3 et 1 % quelle que soit la température, ce qui est proche de la précision permise par la balance.

5.3.1.1 *Corrélation entre la perte d'eau et les variations des modules élastiques*

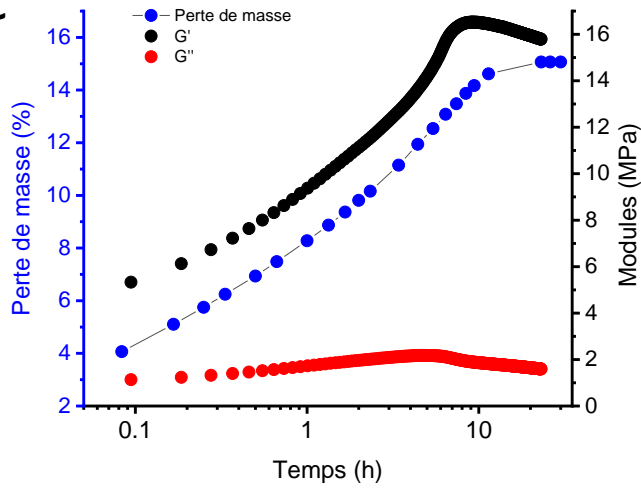
Il est intéressant d'aller plus loin et de mesurer la variation de la perte de masse lié à l'évaporation de l'eau en parallèle de la détermination des modules élastiques. Pour cela, nous plaçons une éprouvette dans le four du rhéomètre ARES G2 de sorte qu'elle subit les mêmes conditions d'évaporation que pendant la mesure rhéologique et nous mesurons régulièrement sa masse au cours du temps. Nous définissons la perte de masse comme : $\Delta m = (m(t) - m_0) / m_0$ où $m(t)$ est la masse mesurée pour un temps de vieillissement égal à t et m_0 la masse initiale. Sur la Figure 11, nous reportons les valeurs de la perte de masse au cours du temps pour les trois températures étudiées et nous mettons les variations obtenues en parallèle avec l'évolution des modules viscoélastiques. Il faut noter que nous utilisons maintenant une échelle horizontale logarithmique.

Nous pouvons identifier deux régimes d'évaporation de l'eau. Le premier régime intervient du début de l'expérience jusqu'au plateau du module de conservation. Une grande quantité d'eau, qui représente environ 14 % de la masse initiale, s'évacue. Dans ce régime la masse d'eau perdue au cours du temps augmente de façon logarithmique au cours du temps. Nous n'avons pas d'interprétation quantitative pour ce résultat. Notons cependant qu'il a été démontré que les phénomènes de vieillissement dans les systèmes désordonnés sont généralement caractérisés par des lois logarithmiques [168]. La perte d'eau dans le deuxième régime est beaucoup plus lente. Il reste alors moins de 2 % de la masse d'eau initiale à évaporer et la perte d'eau est très lente.

120°C



100°C



80°C

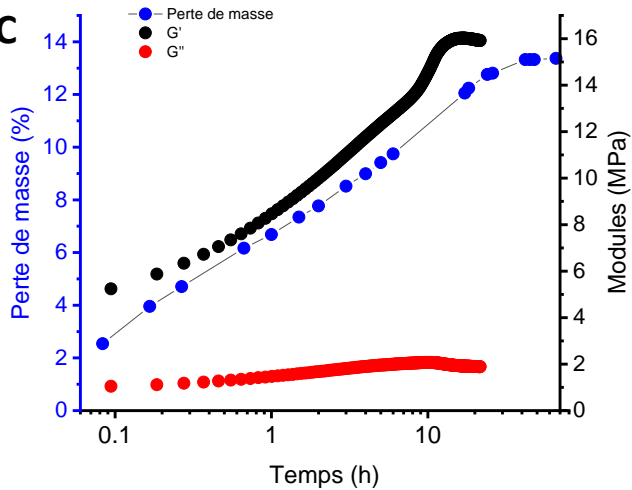


Figure 11 : Evolution comparée de la quantité d'eau contenue dans les composites et des modules de conservation et de perte pour trois températures. Les mesures de rhéologie de torsion sont réalisées à une amplitude de déformation de 1 % et à la fréquence angulaire de 1 rad.s^{-1} . La ligne reliant les points expérimentaux de la perte de masse est un guide pour les yeux

Les courbes de la Figure 11 montrent un autre résultat important : le premier régime d'évaporation est associé à une augmentation importante du module de conservation alors que le deuxième régime correspond au plateau de module de conservation et à la diminution du module de perte. Cette corrélation entre la cinétique de perte d'eau et l'évolution des modules viscoélastiques indique que l'évaporation d'eau modifie localement la microstructure des composites ce qui affecte en retour les propriétés mécaniques.

5.3.1.2 Inhibition du durcissement

Nous pressons une éprouvette que nous immergeons dans l'eau à 25°C. Nous la retirons à intervalles réguliers pour mesurer les modules de conservation et de perte à la température de 60°C en sollicitation de torsion (ARES G2) puis nous la replaçons immédiatement dans l'eau. Au bout de 70 heures, l'éprouvette est placée dans le rhéomètre à la température 60°C et nous mesurons ses propriétés mécaniques en continu au cours du temps (Figure 12). Nous constatons que les modules n'évoluent pas durant la première partie de l'expérience lorsque l'éprouvette est gardée dans l'eau mais que le durcissement se produit dans la seconde partie lorsque l'éprouvette est retirée de l'eau. Ce résultat indique que l'eau inhibe complètement le durcissement. Au contraire, l'évaporation de l'eau active le durcissement. Cette expérience permet également de prouver que le matériau n'est pas susceptible de durcir s'il est stocké dans l'eau.

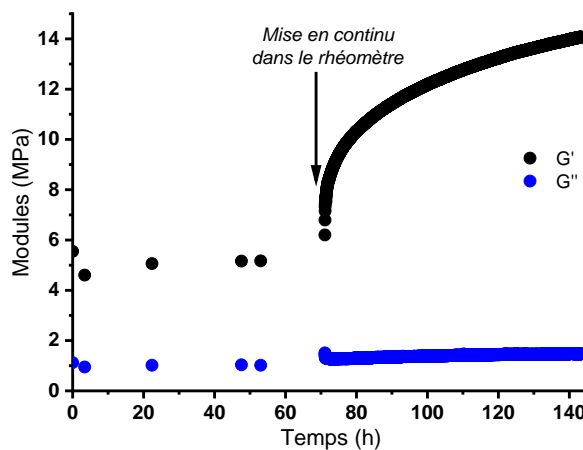


Figure 12 : Mesure des propriétés mécaniques pour une température de 60°C, à une amplitude de déformation de 1% et une fréquence angulaire de 1 rad.s⁻¹. Au début de l'expérience (t < 70 heures), l'éprouvette est systématiquement remplacée dans l'eau après mesure. Ensuite (t > 70 heures), l'éprouvette est placée en continu dans le rhéomètre

5.3.1.3 Régénération et réversibilité

Dans l'expérience présentée sur la Figure 13, nous commençons par mesurer les propriétés viscoélastiques d'une éprouvette fraîchement préparée à la température de 100°C. A la fin de l'expérience, nous replaçons l'éprouvette dans l'eau pour une durée

de 4 mois. A l'issue de cette période, nous constatons que sa surface a acquis une texture pâteuse. Nous remplaçons l'éprouvette dans le rhéomètre et nous mesurons à nouveau ses propriétés viscoélastiques. La Figure 13 montre les variations du module de conservation lors de la première mesure, i.e. pendant le premier séchage et pendant le second séchage c'est-à-dire le deuxième passage à 100 °C toujours en utilisant la rhéologie de torsion.

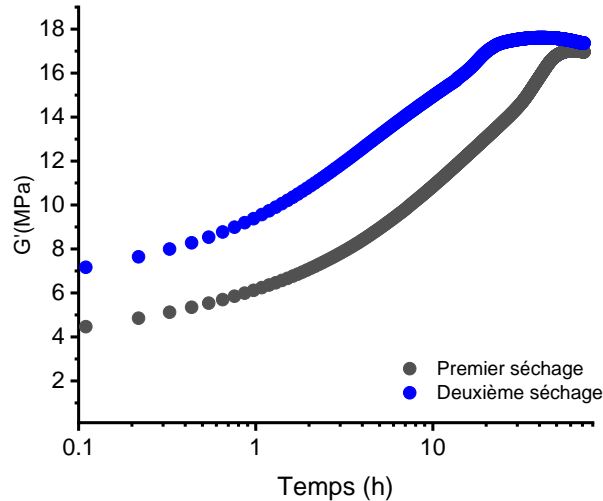


Figure 14 : Evolution du module de conservation avec le temps de durcissement à 100°C pour une amplitude de déformation de 1 % et une fréquence angulaire de 1 rad.s⁻¹

Ces expériences ont été réalisées à différentes températures (60°C, 80°C, 100°C, 120°C) et nous avons tiré les conclusions générales suivantes. Nous constatons une régénération quasi-totale des composites préalablement séchés lorsqu'ils sont immergés dans l'eau. Ainsi le matériau est capable, en présence d'eau, de ramollir puis de durcir à nouveau quand il est séché une seconde fois. Par contre, nous avons vérifié que les propriétés d'un composite séché n'évoluent plus dans les conditions du laboratoire. En général, la fraction massique d'eau contenue dans le composite juste avant le deuxième séchage est située entre 5 et 10 %, valeur plus basse qu'avant le premier séchage. Corrélativement, le module au début du deuxième séchage est systématiquement supérieur ou égal à celui lors du premier passage. Ceci confirme que la valeur du module de conservation est une fonction de la quantité d'eau dans le composite. La valeur du module à temps longs est systématiquement la même à l'issue des deux séchages. Par contre, le temps mis pour atteindre le plateau du module de conservation lors du deuxième séchage est plus court que lors du premier séchage. Ce phénomène de réversibilité est très surprenant. Que l'eau soit capable de pénétrer l'échantillon de le ramollir indique que l'eau agit comme un plastifiant des composites.

Nous avons reproduit l'expérience de réversibilité pour le matériau malaxé qui est présentée sur la Figure 14. Alors même que celui-ci semble subir une dégradation de

ses propriétés viscoélastiques à la fin de la première expérience (Figure 1.B), après 3 mois dans l'eau, l'échantillon possède effectivement un module plus faible mais il durcit de nouveau. Le temps pour atteindre le maximum du module de conservation est comparable à celui mesuré pendant la première expérience (5 heures). Nous avons vérifié que la prise en eau est plus faible que pour le matériau pressé (autour de 3-5 %).

Le module initial plus faible peut être attribué à deux effets : d'une part, l'échantillon contient plus d'eau qui le plastifie, il est donc susceptible d'être plus mou. D'autre part, la première expérience de vieillissement s'était conclue par une certaine dégradation du matériau et il est fort possible que cette dégradation provoque une diminution du module initial.

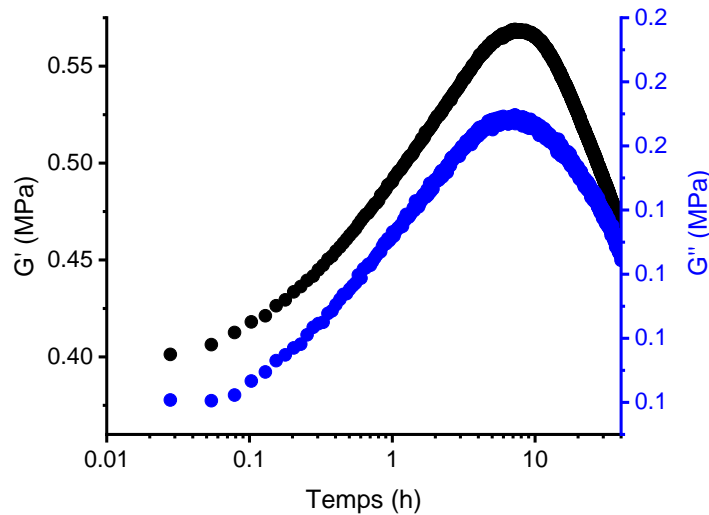


Figure 15 : Deuxième expérience de vieillissement au rhéomètre du matériau malaxé après remise à l'eau pendant 3 mois. L'expérience est réalisée à 100°C pour une amplitude de déformation de 1 % et une fréquence angulaire de 1 rad.s⁻¹

5.4 Effet de la composition des composites

Dans cette section nous abordons l'influence de la composition des composites notamment de la fraction massique du noir de carbone. Pour cela, nous utilisons les matériaux fabriqués par le prototype de laboratoire décrit dans le Chapitre 1. Après production les composites sont conservés dans l'eau jusqu'à utilisation. Ils sont alors pressés et mis en forme en éprouvettes. Les mesures présentées dans la suite sont réalisées en sollicitation de torsion avec le rhéomètre ARES G2.

5.4.1 Comparaison des propriétés des composites préparés par la machine industrielle et la machine prototype.

Nous allons tout d'abord vérifier que la machine prototype produit des composites comparables à ceux obtenus par la machine industrielle. En utilisant le prototype, nous fabriquons un composite contenant une fraction massique de noir de

carbone égale à 33.9 %, valeur très proche de la valeur de 33.3% obtenue de façon nominale par la machine industrielle. Sur la Figure 16.A, nous représentons les temps caractéristiques t_p et t_x mesurés pour les deux familles de composites en fonction de la température. Nous rappelons que t_p est le temps auquel le module de conservation est atteint et t_x le temps qui marque la position du maximum du module de perte. Sur la Figure 16.B, nous représentons la valeur du module élastique au plateau en fonction de la température.

L'accord entre les deux séries de données pour les matériaux produits par la machine industrielle et le prototype est très satisfaisant. En ce qui concerne les temps caractéristiques, il existe une différence à haute température où l'écart entre les valeurs est plus grand mais c'est le domaine où les incertitudes expérimentales sur la détermination des temps sont les plus importantes. En ce qui concerne les valeurs du module de conservation au plateau, les valeurs pour les composites préparés avec la machine industrielle sont légèrement supérieures ce qui peut indiquer une meilleure dispersion des charges par la machine industrielle.

Il est à noter que toutes les propriétés des composites produits par la machine industrielle qui ont été développées et étudiées plus haut dans ce chapitre ont été aussi retrouvées pour le matériau issu de la machine prototype, notamment l'effet de l'eau. Nous ne les détaillerons pas ici pour éviter les redondances.

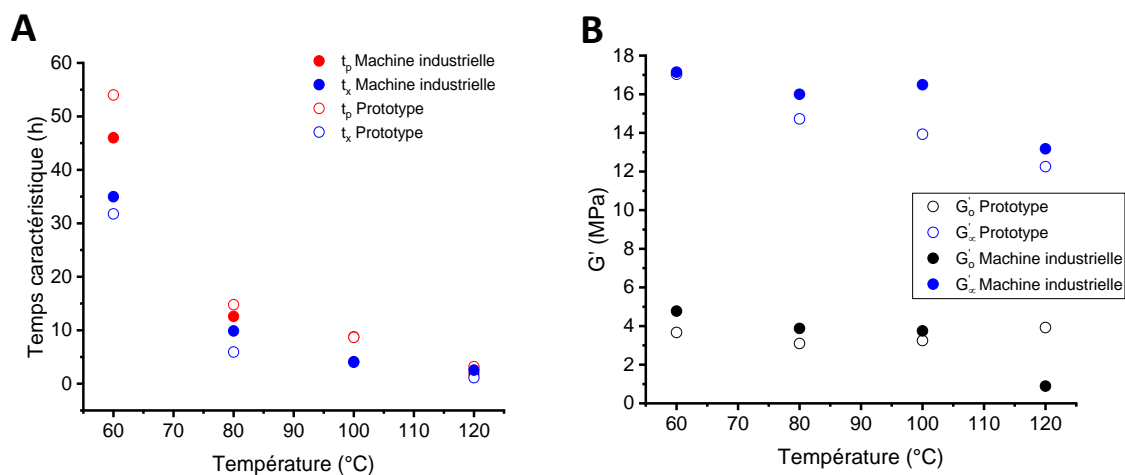


Figure 16 : A. Comparaison des temps caractéristiques pour G' et G'' obtenus lors du vieillissement des composites industriels et du prototype ; B. Comparaison des modules initiaux G'_0 et finaux G'_∞ pour les deux composites

En conclusion, en dépit de petites différences qui peuvent être observées, nous pouvons conclure que les deux machines fabriquent des matériaux aux propriétés similaires. Nous avons donc réussi à fabriquer un matériau comparable à celui produit

par la machine industrielle en réduisant les quantités de matières mises en jeu et en contrôlant les paramètres que nous sommes maintenant capables de faire varier.

5.4.2 Influence de la teneur en noir de carbone

Nous avons pu varier la fraction massique de noir de carbone entre 28.6 et 42.8 %. Nous étudions sur la figure 17 l'évolution des modules de conservation et de perte à 60°C en fonction du taux de charge. Nous nous intéressons aux valeurs des modules mesurés à temps court, c'est-à-dire immédiatement après le pressage (G'_0 , G''_0), et à temps long c'est-à-dire à la valeur plateau du module de conservation (G'_∞) et au maximum du module de perte (G''_∞). Nous observons qu'elles augmentent exponentiellement avec la charge.

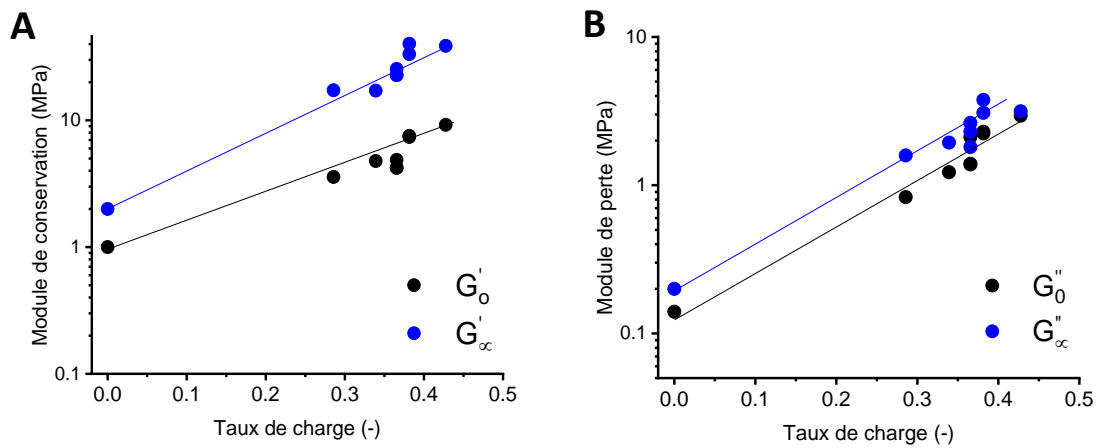


Figure 17 : Evolution des modules de conservation (A) et de perte (B) initiaux et finaux avec le taux de charge. La mesure a été effectuée à 60°C, pour une amplitude de déformation de 1 % et une fréquence angulaire de 1 rad.s⁻¹. Les traits continus servent de guide pour les yeux

Sur la Figure 18, nous représentons l'évolution des temps t_p et t_x avec le taux de charge. La valeur pour le taux de charge nul correspond au temps caractéristique du caoutchouc naturel malaxé à 60 °C. La dispersion des points est grande et nous l'incomons à la dispersion de la charge lors de l'hétérocoagulation dans le prototype qui peut varier avec la fraction volumique et à l'absence de malaxage. Des mesures en SAXS permettrait de répondre à cette question. La tendance en incluant le point de référence à 0 % est une décroissance du temps caractéristique avec le taux de charge.

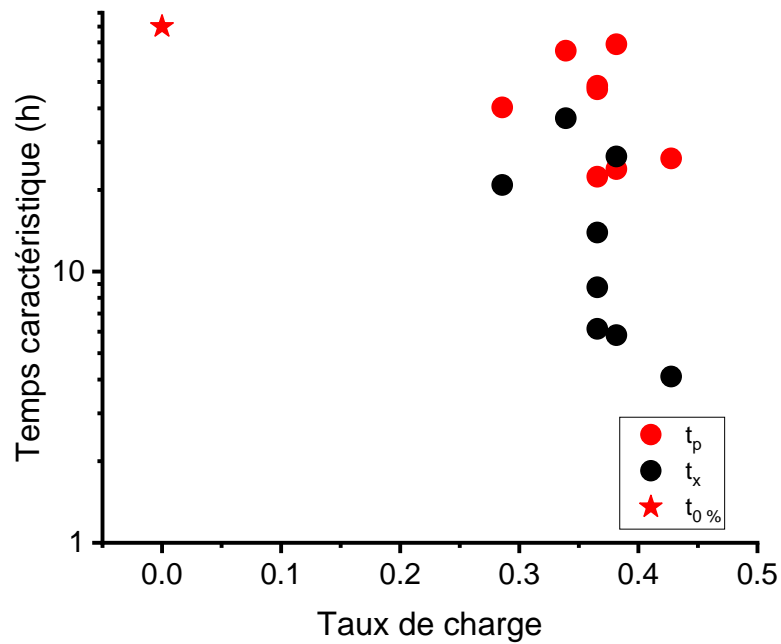


Figure 18 : Evolution des temps caractéristiques t_p et t_x de durcissement avec la charge à 60°C, 1 rad.s⁻¹ et 1 %. Le point étoilé est le temps caractéristique de Mooney déterminé pour le caoutchouc naturel malaxé

5.4.3 Matériau industriel malaxé sous vide

Nous avons pu faire varier légèrement le taux de charge sur la machine industrielle. Sur la Figure 19.A, nous représentons l'évolution de la viscosité de Mooney à 120°C sous vide pour 3 taux de charges avec le meilleur ajustement par une fonction exponentielle.

L'évolution du temps caractéristique (Figure 19.B) montre la même tendance que pour le matériau pressé avec le taux de charge : plus il y a de charges, plus le temps que met la viscosité de Mooney à atteindre une valeur constante est court. L'évolution de l'amplitude de la viscosité de Mooney, c'est-à-dire $\frac{\mu_\infty - \mu_o}{\mu_o}$, en fonction du taux de charge est représentée sur la Figure 19.C. L'amplitude de durcissement diminue avec l'augmentation du taux de charge. Cela veut dire que *relativement* la charge inhibe le phénomène de durcissement. Il n'y a que 3 points mais nous pourrions même envisager une tendance linéaire.

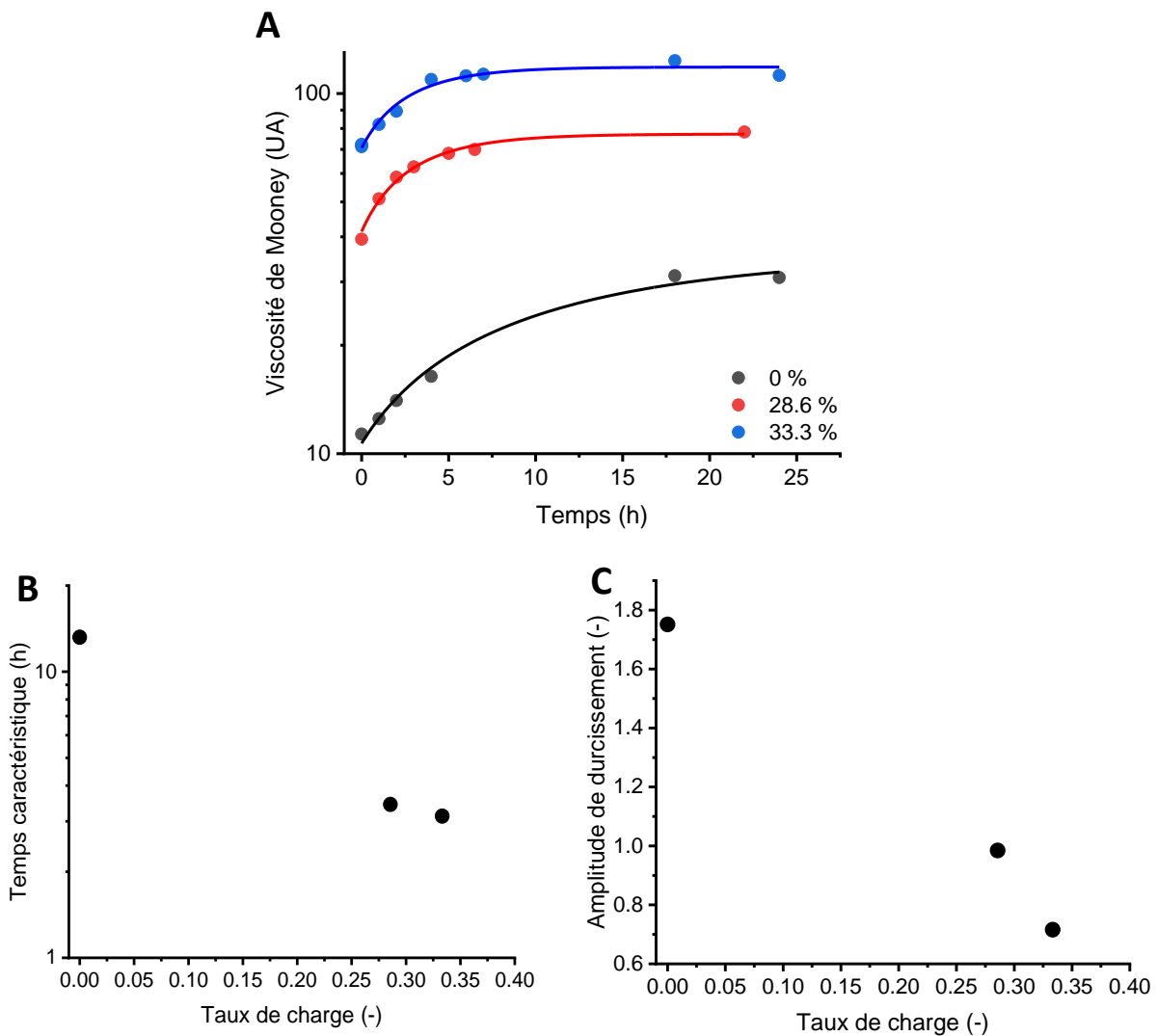


Figure 19 : A. Influence du taux de charge sur la viscosité de Mooney de composites malaxés vieillis à 120°C sous vide. Les traits continus correspondent au meilleur ajustement d'une fonction exponentielle aux points expérimentaux ; B. Evolution de l'amplitude de durcissement $(\mu_{\infty} - \mu_0) / \mu_0$ avec le taux de charge; C. Evolution du temps de durcissement avec le taux de charge

5.4.4 Discussion

Dans ce chapitre nous avons effectué une exploration systématique du vieillissement des composites de caoutchouc naturel et de noir de carbone qui sont issus de différents procédés, qui sont mis en forme par différentes méthodes, et qui possèdent différents teneurs en phase solide. Nous avons aussi croisé les propriétés mécaniques mesurés par différentes techniques : viscosimètre de Mooney, rhéologie en torsion en élévation, essais mécaniques à grandes déformations. Nous sommes

capables de dresser quelques grandes conclusions qui éclairent la nature et l'origine physique du phénomène.

Le premier résultat important concerne l'importance du procédé utilisé pour mettre en œuvre les composites. La phénoménologie du durcissement est la même que le composite soit issu de la machine industrielle ou du prototype de laboratoire. Les mesures suggèrent cependant que la machine industrielle assure une meilleure dispersion de la charge en comparaison de du prototype de laboratoire.

Concernant la mise en forme des composites, nous avons trouvé des différences importantes entre les composites préparés par malaxage et par pressage. Les temps qui caractérisent l'augmentation des modules viscoélastiques sont comparables mais les cinétiques sous-jacentes sont différentes. L'augmentation de la viscosité Mooney des composites préparés par malaxage suit un seul processus qui est bien décrit par une variation exponentielle. L'augmentation des modules viscoélastiques des composites préparés par pressage se fait suivant deux processus mais le temps global mis pour atteindre un module de conservation constant est dominé par le second processus.

Pour comprendre la différence de comportement associé à la mise en forme, il faut considérer le rôle de l'eau résiduelle dans les composites. L'eau agit comme un plastifiant des composites à cause de la présence des constituants non caoutchoutiques à caractère hydrophile, notamment les protéines et les phospholipides. Les composites préparés par malaxage contiennent peu d'eau résiduelle mais sont capable d'en réabsorber une quantité significative lorsqu'ils sont immergés dans un bain d'eau. Les composites préparés par pressage contiennent une grande quantité d'eau résiduelle qui a la propriété remarquable d'inhiber le durcissement. Deux résultats sont à première vue surprenants et apparemment contradictoires. D'une part le durcissement se produit dans les composites malaxés alors même que ces derniers ont été déshydratés par l'opération de malaxage et contiennent peu d'eau résiduelle. D'autre part, l'élimination de l'eau dans les composites pressés se fait de façon continue alors que l'augmentation des modules viscoélastiques se fait selon deux processus distincts, le temps mis par le module de conservation pour atteindre une valeur plateau étant fixé par le deuxième processus. Une façon de réconcilier ces observations consiste à considérer que le rôle plastifiant de l'eau intervient dans le processus de vieillissement mais qu'il n'en est pas le moteur.

Ceci pose la question fondamentale de l'origine du durcissement. Pour avancer dans cette question, et en faisant écho aux résultats obtenus pour le caoutchouc naturel dans le Chapitre 3, nous représentons sur la Figure 20 les temps caractéristiques qui caractérisent l'augmentation du module de conservation des composites pressés (t_p) et de la viscosité de Mooney des composites malaxés (t_M), ainsi que les temps

correspondants pour le caoutchouc naturel (t_p^{NRL} et t_M^{NRL}) en fonction de l'inverse de la température. Les quatre séries de données, prennent donc en compte la méthode de fabrication (malaxé/pressé) et la nature du matériau (caoutchouc naturel/composite). Les variations des temps caractéristiques t_M et t_p sont presque superposées, ce qui montre que le composite met le même temps à durcir qu'il soit malaxé ou pressé. Nous confirmons ainsi que la quantité d'eau initiale n'a pas d'importance sur le temps final de durcissement dans les composites. Les courbes décrivant les variations de t_p^{NRL} et t_M^{NRL} sont parallèles entre elles mais décalées verticalement. Le résultat important qui émerge de la Figure 20 est que toutes les grandeurs à notre disposition suivent la même variation exponentielle de la forme :

$$t_{p,M}^{(NRL)} = t_{o,p,M}^{(NRL)} e^{\frac{E_a}{RT}}$$

Ce résultat suggère que le vieillissement de tous nos matériaux résulte d'un mécanisme activé par la température et implique une énergie d'activation E_a qui est de l'ordre de 42 kJ.mol^{-1} .

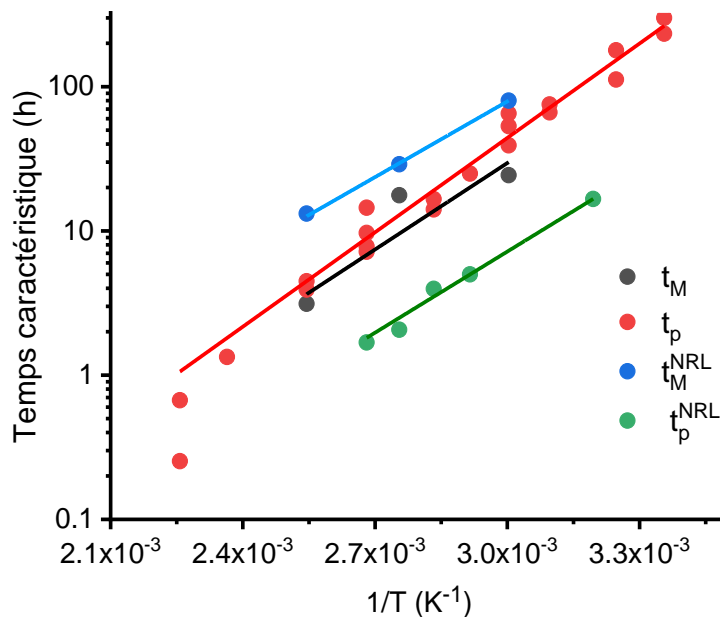


Figure 20 : Superposition des temps caractéristiques de durcissement des différents matériaux. t_M : temps de durcissement du composite malaxé obtenu par la mesure de la viscosité de Mooney, t_M^{NRL} : temps de durcissement du caoutchouc naturel malaxé obtenu par la mesure de la viscosité de Mooney, t_p^{NRL} : temps de durcissement du caoutchouc naturel séché obtenu par la mesure en DMA, t_p : temps de durcissement du composite pressé obtenu par la mesure en rhéologie de torsion. Les courbes en trait continu

représentent le meilleur ajustement des points expérimentaux à une fonction exponentielle

A ce stade, nous pouvons formuler plusieurs hypothèses. Un premier mécanisme possible est lié à l'homogénéisation des composites au cours du temps. De par le procédé d'hétérocoagulation, les composites sont obtenus à partir de deux milieux dispersés. Nous ne connaissons pas l'organisation du matériau immédiatement à la fin du procédé mais il est possible qu'il possède des fluctuations de concentration qui reproduisent la nature particulière des latex de caoutchouc naturel. Dans ce scénario, les macromolécules de polyisoprène franchissent la membrane hydrophile qui recouvre les particules de latex et interdiffusent dans la matrice polymère conduisant à la formation d'un matériau homogène. L'observation que les composites vieillissent peuvent être réactivés par immersion dans l'eau avant de subir un second vieillissement identique tend à invalider cette hypothèse. De même nous devons écarter un mécanisme qui ferait intervenir les particules de noir de carbone. La teneur en noir de carbone est un paramètre à prendre en compte dans l'étude du vieillissement des composites mais en réalité les charges tendent à inhiber le vieillissement et non à le faciliter.

Nous formulons maintenant l'hypothèse, qui sera approfondie dans le chapitre suivant, que le durcissement mécanique des composites est dû à la création de points de réticulation physiques entre les chaînes, médiés par les constituants non caoutchoutiques des suspensions de latex. Un tel mécanisme a déjà été proposé dans la littérature pour expliquer le durcissement du caoutchouc naturel. Ici nous proposons de l'étendre au cas des composites. Dans cette description les phospholipides et les protéines contenus dans le sérum du latex et la membrane des particules de caoutchouc naturel subissent une séparation de microphase et forment avec les terminaisons α et ω des macromolécules de polyisoprène des micelles mixtes qui peuvent être assimilées à des points de réticulation physique. Comme l'eau joue le rôle de plastifiant vis-à-vis de ces constituants, les points de réticulation physique ne deviennent effectifs qu'en dessous d'une certaine teneur en eau.

Certains autres résultats obtenus au Chapitre 3 pour le caoutchouc naturel font aussi écho à ceux obtenus dans ce Chapitre. Les deux régimes d'évaporation peuvent être mis en lien avec l'évaporation de l'eau liée et l'eau libre observées dans l'étude des films de caoutchouc naturel en FTIR. La réversibilité des composites lors de la remise à l'eau pendant 4 mois peut être mise en lien avec la capacité des films de caoutchouc naturel à réabsorber de l'eau une fois séché par un réseau de protéines et de phospholipides continu. Enfin, la surface des éprouvettes pâteuse après la remise à l'eau font directement écho à la migration des protéines et des phospholipides.

Le Chapitre peut être résumé par le schéma suivant :

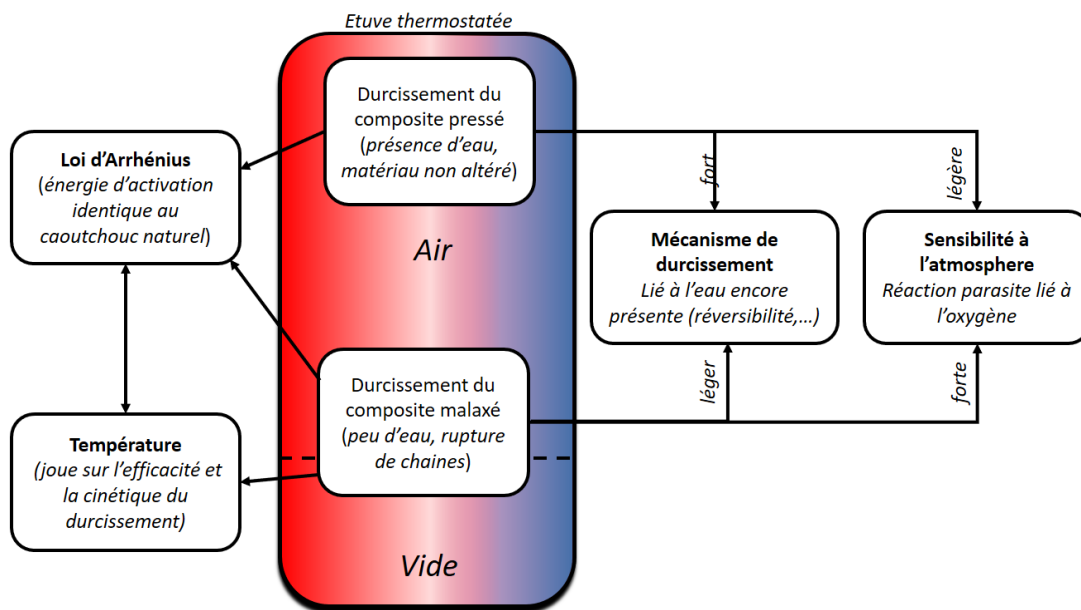


Figure 21 : Schéma de conclusion de Chapitre

Chapitre 6 : Vieillissement des composites : Approche moléculaire

Le chapitre précédent a été consacré à l'étude du durcissement mécanique qui affecte les composites en cours du vieillissement qui suit la préparation. L'influence d'un grand nombre de paramètres sur les propriétés mécaniques – procédé d'hétérocoagulation, température, présence d'eau – a été analysée en détail en croisant plusieurs techniques rhéologiques. L'interprétation que nous avons avancée fait jouer un rôle central aux composants non caoutchoutiques contenus dans les latex de caoutchouc naturel : ces composants subissent au cours du temps une séparation de microphase conduisant à la formation de liens physiques connectant les chaînes. Dans ce chapitre nous confirmons cette hypothèse à la fois pour les matériaux composites obtenus par malaxage et pressage en mettant en évidence, à l'aide de mesures de gonflement en bon solvant, le développement au cours du temps d'un réseau gélifié de chaînes interconnectées. Dans une dernière partie, nous analysons par chromatographie d'exclusion stérique la distribution des chaînes polymères qui ne participent pas au réseau, ce qui éclaire aussi la nature des phénomènes de dégradation précédemment mise en évidence.

6.1 Propriétés de gonflement des composites malaxés

Le protocole expérimental utilisé pour réaliser les mesures de gonflement ainsi que la définition du gonflement ont été décrits en détail dans le Chapitre 1. Le gonflement est réalisé dans le *chloroforme*. Les matériaux industriels malaxés sont décongelés avant expérience et remis à température ambiante avant mesure ou vieillissement. L'erreur de mesure sur le gonflement est plus élevée que pour d'autres mesures et nous pouvons considérer que celle-ci est de l'ordre de ± 1 .

6.1.1 Influence de la température de vieillissement

Nous mesurons le gonflement du matériau composite malaxé pendant le vieillissement sous vide à différentes températures. La Figure 1 montre l'évolution du gonflement pour trois températures de vieillissement. Nous constatons que le gonflement du composite malaxé diminue avec le temps de vieillissement.

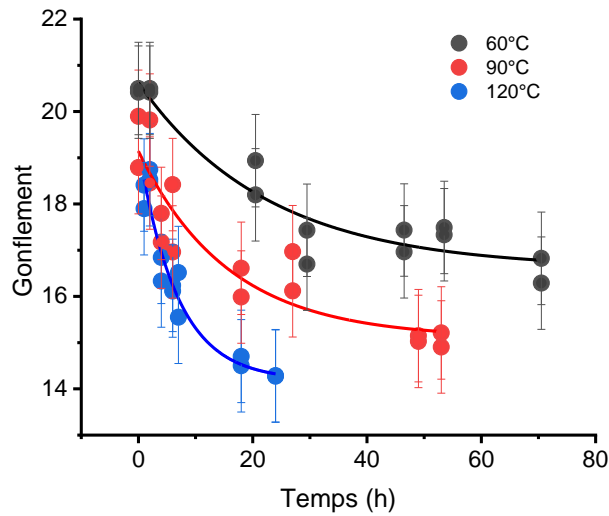


Figure 1 : Evolution du gonflement du composite malaxé et vieilli sous vide à différentes températures. Les traits continus représentent le meilleur ajustement des meilleurs expérimentaux par une fonction exponentielle simple

Plus la température est élevée, plus l'état stationnaire est atteint rapidement. De plus le gonflement final dépend de la température de vieillissement ; il est d'autant plus faible que la température est élevée. Ce résultat est à mettre en parallèle avec le comportement de la viscosité de Mooney décrit dans le Chapitre précédent : lorsque la température de vieillissement augmente, le plateau de viscosité à temps long augmente avec la température et est atteint plus rapidement. Le résultat que nous venons d'obtenir démontre que le vieillissement est bien associé à la formation d'un réseau de plus en plus connecté à mesure que le temps de vieillissement augmente.

Les courbes de gonflement sont bien décrites par des exponentielles simples qui sont représentées en traits continus sur la Figure 1. Nous pouvons ainsi déterminer un temps caractéristique τ_M . Sur la Figure 2, nous représentons l'évolution de ce temps en fonction de la température de vieillissement nous le comparons au temps t_M qui caractérise l'augmentation de la viscosité de Mooney de ces mêmes composites malaxés et au temps t_p qui caractérise l'augmentation du module de conservation des composites pressés (Chapitre 5).

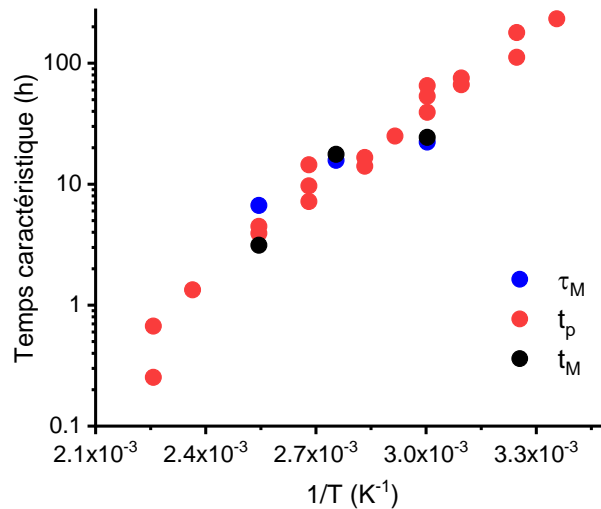


Figure 2 : Comparaison des temps caractéristiques avec l'inverse de la température. τ_M : temps unique obtenu par la modélisation du gonflement du composite malaxé, t_p : temps qui caractérise l'augmentation du module de conservation des composites pressés, t_M : temps qui caractérise l'augmentation de la viscosité de Mooney

Ces trois temps caractéristiques se superposent. Ceci confirme que le gonflement est bien corrélé au durcissement. Au cours du temps, il se forme un réseau de points de réticulation dont la densité augmente qui est responsable du durcissement au stockage.

6.1.2 Influence de l'environnement

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 5, l'environnement joue un rôle important dans le phénomène de durcissement. Nous avons observé que les composites malaxés dans l'air ne conservent pas un module élastique constant à temps long. Au contraire celui-ci diminue, phénomène que nous avons associé à la dégradation du matériau. Deux températures ont été retenues pour cette étude : 120°C et 60°C. Les valeurs de gonflement obtenus précédemment pour le composite malaxé vieilli sous vide sont comparées aux valeurs trouvées pour des composites vieillis sous air sur la Figure 3.

Pour une température de vieillissement de 120°C, à temps longs, le gonflement est apparemment beaucoup plus faible lorsque le vieillissement a lieu sous air. De plus, sa valeur ne se stabilise jamais et continue de diminuer. Nous constatons la même évolution pour la température de 60°C mais l'effet est moins prononcé. La température a donc un effet sur ce phénomène.

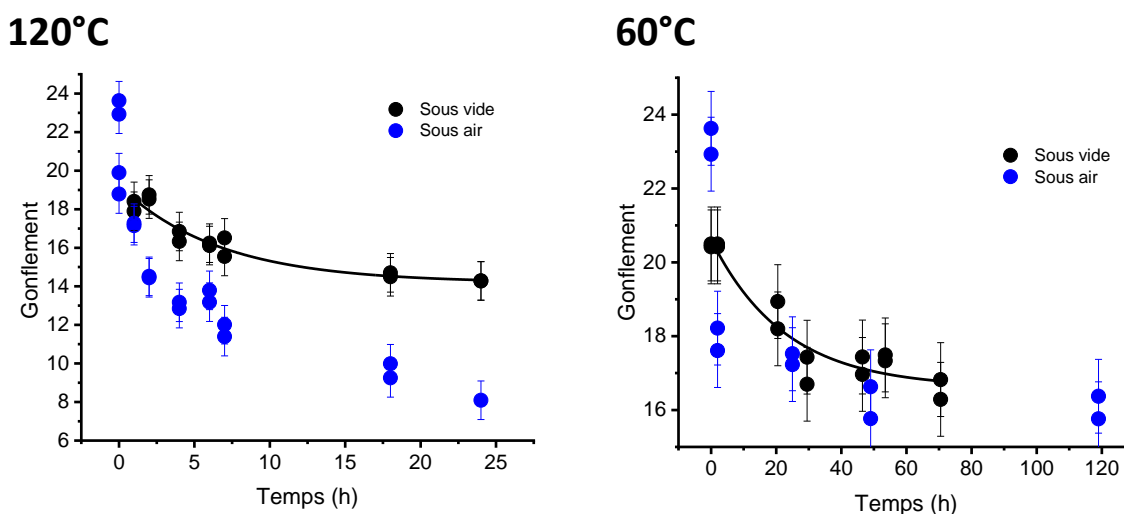


Figure 3 : Influence de l'environnement sur le gonflement pour une température de vieillissement de 120°C et de 60°C. Les traits continus représentent l'ajustement d'une fonction exponentielle aux points expérimentaux comme discuté précédemment

La réponse réside dans la *définition du gonflement* que nous considérons. Depuis le début, nous définissons le gonflement comme le rapport entre de la masse finale après gonflement de l'échantillon prélevé et sa masse initiale. Mais à aucun moment, nous considérons que la masse de l'échantillon initiale ne représente pas la masse de polymère après gonflement. En effet, si au cours du gonflement, une partie du polymère se solubilise, il y a une erreur que nous ne prenons pas en compte. Pour améliorer notre analyse nous devons donc mesurer la quantité de polymère qui se solubilise pendant la mesure de gonflement et corriger les données expérimentales de façon appropriée.

6.2 Détermination de la fraction soluble

Pour mesurer la fraction de polymère qui se solubilise dans le solvant pendant les expériences de gonflement, nous séchons les échantillons après gonflement et nous mesurons leur masse après séchage. La différence entre cette masse et la masse initiale rapporté à la masse initiale nous donne directement la fraction soluble des composés extractibles. La Figure 5 représente l'évolution avec le temps de la fraction soluble mesurée pour les deux températures de vieillissement sous air et sous vide.

Sur la Figure 4.A, la fraction soluble garde une valeur constante de l'ordre de 6-7 % tout au long du vieillissement sous vide. Nous observons une diminution significative à l'instant initial, qui suggère que du polymère est susceptible de s'incorporer au réseau pendant les premiers instants de vieillissement. Sur la Figure 4.B la même tendance est observée pour la température de 60 °C : la fraction soluble diminue rapidement jusqu'à la valeur constante d'environ 9 %. Les fluctuations observées sont dues aux incertitudes de l'expérience que nous n'avons pas calculée en répétant un grand nombre de mesures

mais que nous estimons de l'ordre de 0.03. Plus la température est élevée, plus la fraction soluble finale est faible.

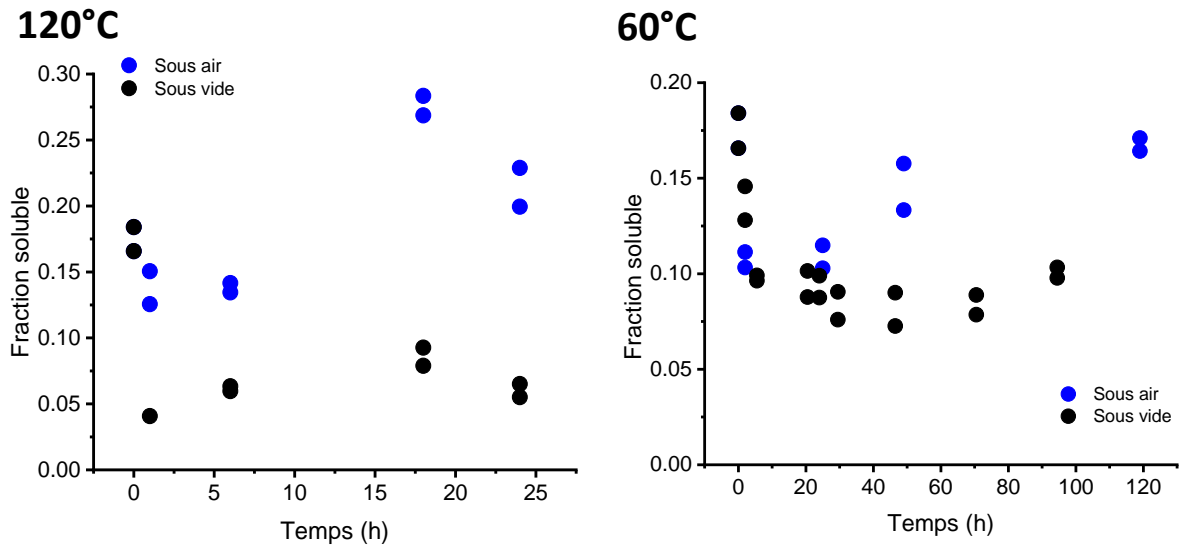


Figure 4 : Evolution de la fraction soluble avec le temps de vieillissement, la température et l'atmosphère

Dans le cas du vieillissement sous air, nous constatons que la fraction soluble ne reste pas constante mais augmente avec le temps. Plus le vieillissement se poursuit, plus des chaînes, ou des fractions de chaînes, ou encore des composants solubles se solubilisent dans le solvant. Cela ne peut pas être du noir de carbone car le solvant demeure parfaitement limpide. Le phénomène a lieu quel que soit la température., la cinétique est simplement changée si la température varie.

Nous avons corrigé les données de la Figure 3 en prenant en compte la fraction soluble. Pour cela nous considérons que la masse de polymère de référence est la masse totale de l'échantillon diminuée de la masse de polymère qui s'est solubilisée. Le gonflement corrigé est donc, comme défini au Chapitre 1 :

$$G_{\text{soluble}} = \frac{G + w_{\text{soluble}}}{1 - w_{\text{soluble}}}$$

Où w_{soluble} est la fraction soluble. Les courbes de gonflement corrigées pour les deux conditions de vieillissement, sous vide et sous air, et les deux températures étudiées, sont représentées sur la Figure 6.

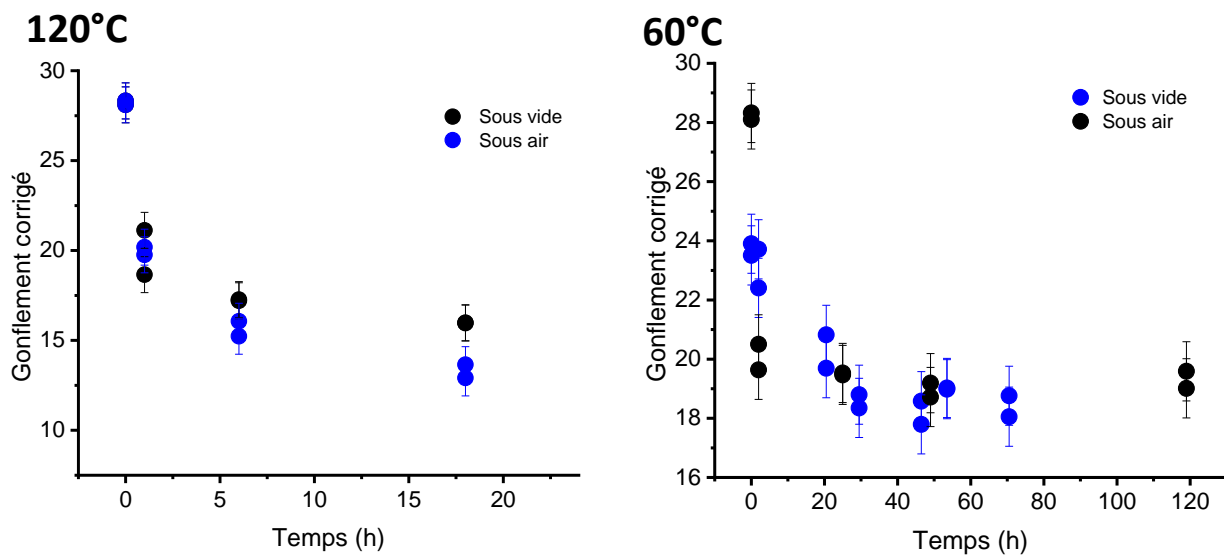


Figure 5 : Evolution du gonflement corrigé de la fraction soluble des composites préparés par malaxage et vieillis sous air et sous vide à 120°C et 60°C. Les incertitudes représentées sont les incertitudes sur une mesure de gonflement

Après correction, pour chaque température étudiée, les courbes de gonflement obtenues pour les deux environnements de vieillissement se superposent correctement. Nous pouvons en conclure que, dans l'étude des composites malaxés vieillis sous air, nous devons prendre en compte deux mécanismes distincts et antagonistes : (i) à temps court, la création de points de réticulation qui contribue à diminuer le degré de gonflement et provoque le durcissement responsable de l'augmentation de la viscosité de Mooney et/ou du module de conservation mesuré en rhéologie de torsion (ii) à temps long, une dégradation progressive du réseau formé que nous avons aussi observée dans les mesures rhéologiques. Sous vide, le phénomène de dégradation ne se produit pas et seul le durcissement a lieu.

Dans cette description, les points de réticulations du réseau peuvent être de différentes natures, physiques ou chimiques, comme nous le discuterons plus loin : interaction charge/polymère, interaction entre les chaînes et la matrice médiés par les constituants non-caoutchoutiques.

6.3 Propriétés de gonflement des composites mis en forme par pressage

Concentrons-nous à présent sur le gonflement de composites pressés, qui contiennent donc de l'eau, durant le vieillissement.

6.3.1 Influence de la température

Les éprouvettes pressées sont stockées dans une étuve sous air à une température fixe ; nous choisissons d'étudier le vieillissement à 3 températures : 60°C, 90°C et 120°C. Nous mesurons en parallèle la fraction massique d'eau dans les matériaux, ce qui nous permet de corriger la valeur du gonflement comme détaillé dans

le Chapitre 1. Il est à noter que les temps d'expériences sont bien plus longs que ceux explorés en rhéologie de torsion. La Figure 6 regroupe l'ensemble des résultats.

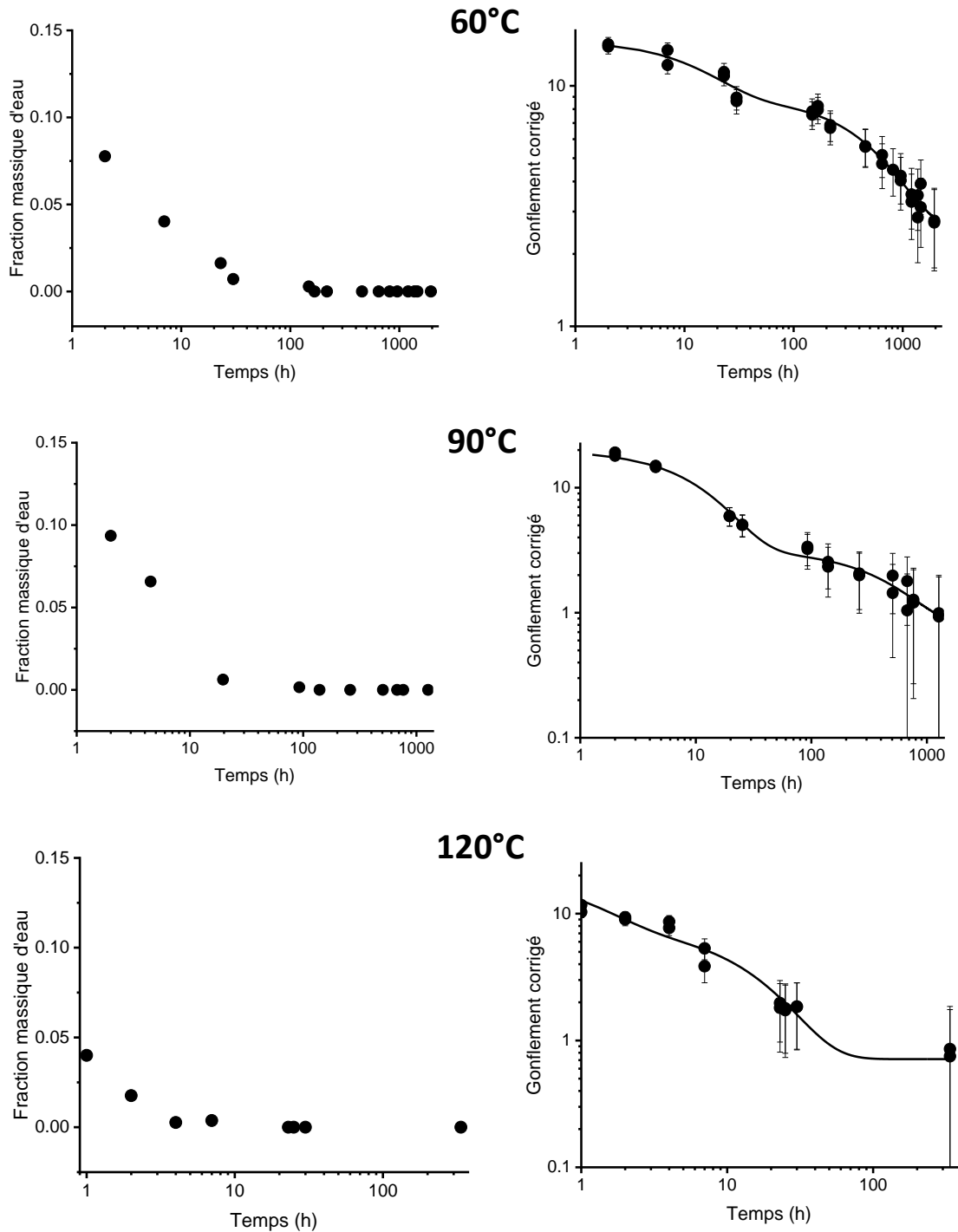


Figure 6 : Evolution pour trois températures de la fraction massique d'eau et du gonflement au cours du vieillissement. L'utilisation d'une échelle logarithmique pour l'axe des temps sur les graphes qui représentent la fraction massique est inspirée de l'analyse du Chapitre 5. Les courbes en traits continus représente le meilleur ajustement des points expérimentaux à la somme de deux exponentielles décroissantes

La quantité d'eau à différentes températures suit une décroissance logarithmique confirmant le résultat obtenu au Chapitre 5. La valeur initiale de la fraction massique d'eau est différente pour chaque température à cause de la forte dispersion de cette dernière à l'issue du procédé de pressage.

Nous constatons que le gonflement initial du matériau composite pressé n'est pas très différent du gonflement initial du composite malaxé (il est de 20 environ). C'est par contre l'amplitude de variation qui change. La valeur du gonflement du composite pressé diminue en dessous de 10 à 120°C, là où le gonflement du composite malaxé ne devient pas inférieur à 14. Ceci rappelle la plus forte amplitude de module de conservation mesurée en torsion pour des composites pressés dans le Chapitre 5.

Les courbes de gonflement peuvent être modélisées par la somme de deux exponentielles à la différence de ce que nous avons trouvé pour les courbes de gonflement des composites malaxés qui sont bien représentées par une seule exponentielle. L'existence de ces deux décroissances s'explique comme précédemment par la solubilisation d'une partie de l'échantillon initial. Ceci permet aussi de comprendre pourquoi un gonflement proche de 1 est observé pour certaines températures puisque le gonflement est calculé par rapport à une masse de référence surestimée. Nous en déduisons deux temps caractéristiques que nous indiquons dans le tableau suivant :

| Température | Temps court (heures) τ_p | Temps long (heures) τ_D |
|-------------|-------------------------------|------------------------------|
| 60°C | 16.7 | 676 |
| 90°C | 12 | 498 |
| 120°C | 1 | - |

Tableau 6-1 : Temps caractéristiques obtenus par la modélisation en double exponentielle du gonflement

Pour la température 120°C, le temps long n'est pas reporté dans le tableau car il est affecté d'une grande incertitude compte tenu du nombre faible de points de mesure à temps long.

Les deux temps obtenus sont très différents. Nous pensons que le deuxième temps, le plus long, est associé à la dégradation lente du matériau observée également dans le matériau malaxé. Il s'agit du même phénomène que celui observé pour les composites malaxés vieillis sous air mais avec une cinétique plus lente. La Figure 7 reporte l'évolution de τ_p en fonction de l'inverse de la température, superposée avec les variations de τ_M et de t_p .

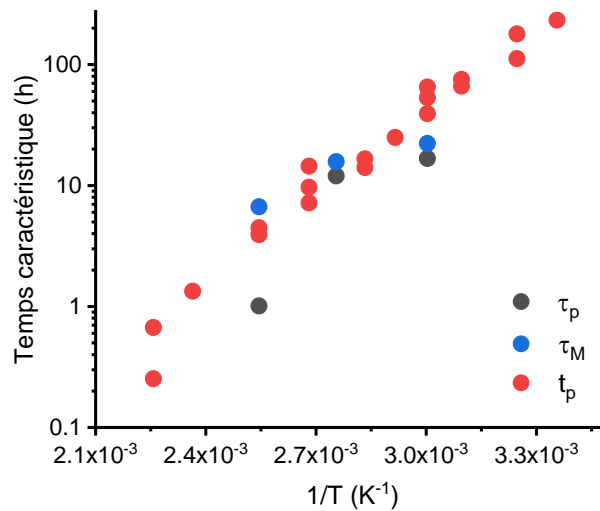


Figure 7 : Comparaison des temps caractéristiques. τ_p : temps court obtenu par la modélisation du gonflement du composite pressé, τ_M : temps de gonflement obtenu pour le composite malaxé, t_p : temps de durcissement obtenu par la modélisation du matériau pressé sous air

Ces trois temps sont directement corrélés. Cela veut donc dire que la dynamique de gonflement à temps court est la même que celle du durcissement. De la même manière que pour le composite malaxé, nous en déduisons que le gonflement est corrélé au durcissement. La dynamique de densification des nœuds dans le réseau est donc celle qui provoque le durcissement dans les composites quelle que soit la méthode de mise en forme.

6.4 Retour sur le vieillissement du caoutchouc naturel malaxé

Dans le Chapitre 5, nous avons mis en évidence la similarité qui existe entre le comportement rhéologique des composites et du caoutchouc naturel. Nous nous intéressons maintenant à des mesures de gonflement et de fraction solubles pour le caoutchouc naturel *malaxé* non chargé. Le matériau a été préparé par malaxage comme expliqué dans le Chapitre 1. Rappelons qu'il est coagulé par ajout de $MgSO_4$, malaxé avec ajout d'antioxydant, immédiatement congelé pour être conservé à basse température jusqu'à utilisation. Il est décongelé et remis à température ambiante avant utilisation.

6.4.1 Fraction soluble

Nous avons réalisé une série de mesures du gonflement et de la fraction soluble d'échantillons de caoutchouc naturel après vieillissement à une température de 120°C sous vide et sous air. Le solvant utilisé est maintenant le tétrahydrofurane (THF) qui est aussi le solvant utilisé dans les mesures de chromatographie d'exclusion stérique que nous allons mettre en œuvre dans la suite. Nous avons vérifié indépendamment que les

gonflements dans le THF et le chloroforme sont comparables. La Figure 8 illustre l'effet de l'environnement sur le caoutchouc naturel. A droite, nous constatons que l'échantillon commence à s'écouler au bout de 24 heures lorsqu'il est vieilli sous air, ce qui indique qu'il subit une modification irréversible.



Figure 8 : Comparaison de l'effet de l'environnement sur le vieillissement du caoutchouc naturel. Le matériau de gauche a vieilli 24 h sous vide à 120°C ; celui de droite a vieilli sous air pendant 24 h sous air à 120°C. La couleur noir est due à l'ajout d'antioxydant

La Figure 9 représente l'évolution de la fraction soluble et du gonflement corrigé de la fraction soluble pour les deux environnements, sous vide et sous air. Notons que l'incertitude n'a pas été évaluée pour ces mesures. Corrigés de la fraction soluble (Figure 9.A), les gonflements se superposent pour les deux environnements avec une forte dispersion des points expérimentaux pour le matériau vieilli sous air à cause de la grande valeur de la fraction soluble. *Cela signifie que la partie qui participe activement au gel y participe de la même manière* quel que soit l'environnement. Pour le matériau vieilli sous vide, une modélisation par une exponentielle simple permet de déterminer un temps caractéristique de 7,5 heures. Cette valeur coïncide avec celle obtenue à 120 °C pour le durcissement du caoutchouc naturel malaxé au Chapitre 5. Ceci nous confirme une nouvelle fois la cohérence entre les mesure de gonflement et les propriétés mécaniques. Notons la valeur importante du gonflement à l'instant initial en comparaison de ce qui est obtenu pour les composites. Ceci démontre l'importance des charges de noir de carbone qui participe à la réticulation effective du matériau.

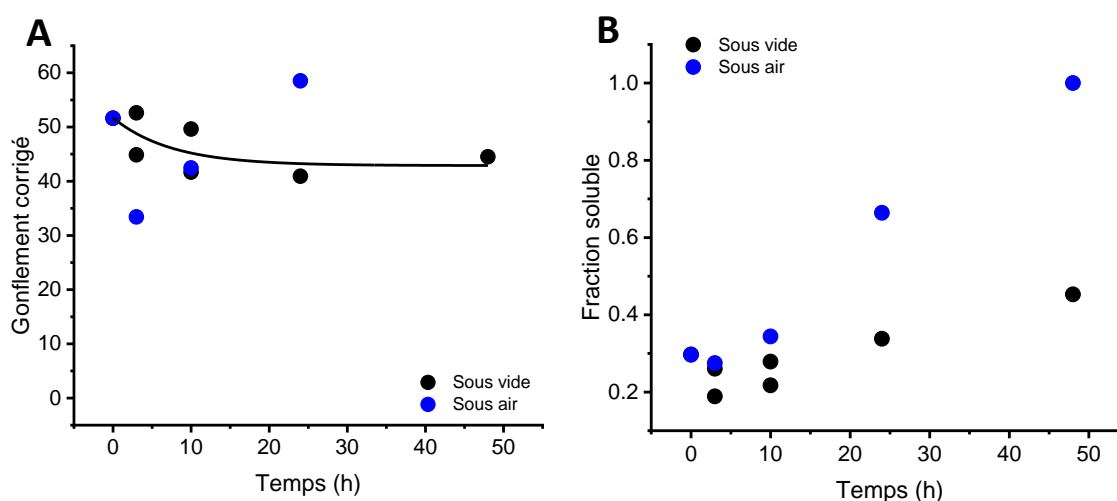


Figure 9 : A. Evolution du gonflement corrigé de la fraction soluble en fonction du temps à 120 °C pour le caoutchouc naturel vieilli sous vide et sous air; B. Evolution de la fraction soluble dans les mêmes conditions. La courbe en trait continu représente le meilleur ajustement par une fonction exponentielle des points noirs

Pour le caoutchouc vieilli sous vide, la fraction soluble du matériau malaxé n'évolue pas beaucoup pendant les premières 24 h sous vide (Figure 9.B). Seul le point mesuré après 48 heures de vieillissement peut laisser envisager une augmentation de la fraction soluble. Lorsque le vieillissement a lieu sous air, la fraction soluble augmente beaucoup plus vite et atteint la valeur de 1 indiquant qu'à la fin de l'expérience, le caoutchouc naturel malaxé s'est totalement solubilisé.

Nous cherchons maintenant à déterminer la distribution des masses molaires des composants de la fraction soluble. Pour cela, nous analysons la fraction soluble à ces cinq temps de stockage à la température de 120°C (0, 3, 10, 24, 48 heures) par chromatographie d'exclusion stérique (GPC). Pour convertir le volume de rétention en masse molaire, une calibration à l'aide d'un standard de polystyrène a été utilisée. La GPC que nous utilisons dispose d'un système de triple détection. Nous nous intéressons ici à l'évolution du signal RI donné par le réfractomètre. Ce signal mesure la différence d'indice de réfraction entre la solution éluée à un instant donné et à la solution de référence qui est le THF pur. La valeur du signal d'indice de réfraction (RI) est directement reliée à la concentration des espèces en solution par l'intermédiaire d'un coefficient dn/dc qui caractérise les variations de l'indice de réfraction avec la concentration. Nous faisons ici l'hypothèse que les espèces éluées sont majoritairement des macromolécules de polyisoprène et que le coefficient dn/dc est constant. Il est possible cependant que cette hypothèse ne soit pas rigoureusement correcte pour les fractions de faibles masses molaires qui peuvent contenir des protéines et des phospholipides. Lorsque le coefficient dn/dc est constant, l'intégrale du signal RI est proportionnelle à la concentration de polymère en solution et nous pouvons considérer

que le signal de l'indice de réfraction est proportionnel à la distribution de masse. Nous présentons ici les premiers résultats que nous avons obtenus ; nous poursuivons actuellement les expériences et l'analyse des résultats notamment en mesurant le coefficient dn/dc des différentes solutions étudiées. Nous reportons sur la Figure 10 l'évolution du signal RI, donnée par l'indice de réfraction, en fonction de la masse molaire pour le caoutchouc naturel malaxé. Nous représentons également les résultats bruts en fonction du volume de rétention.

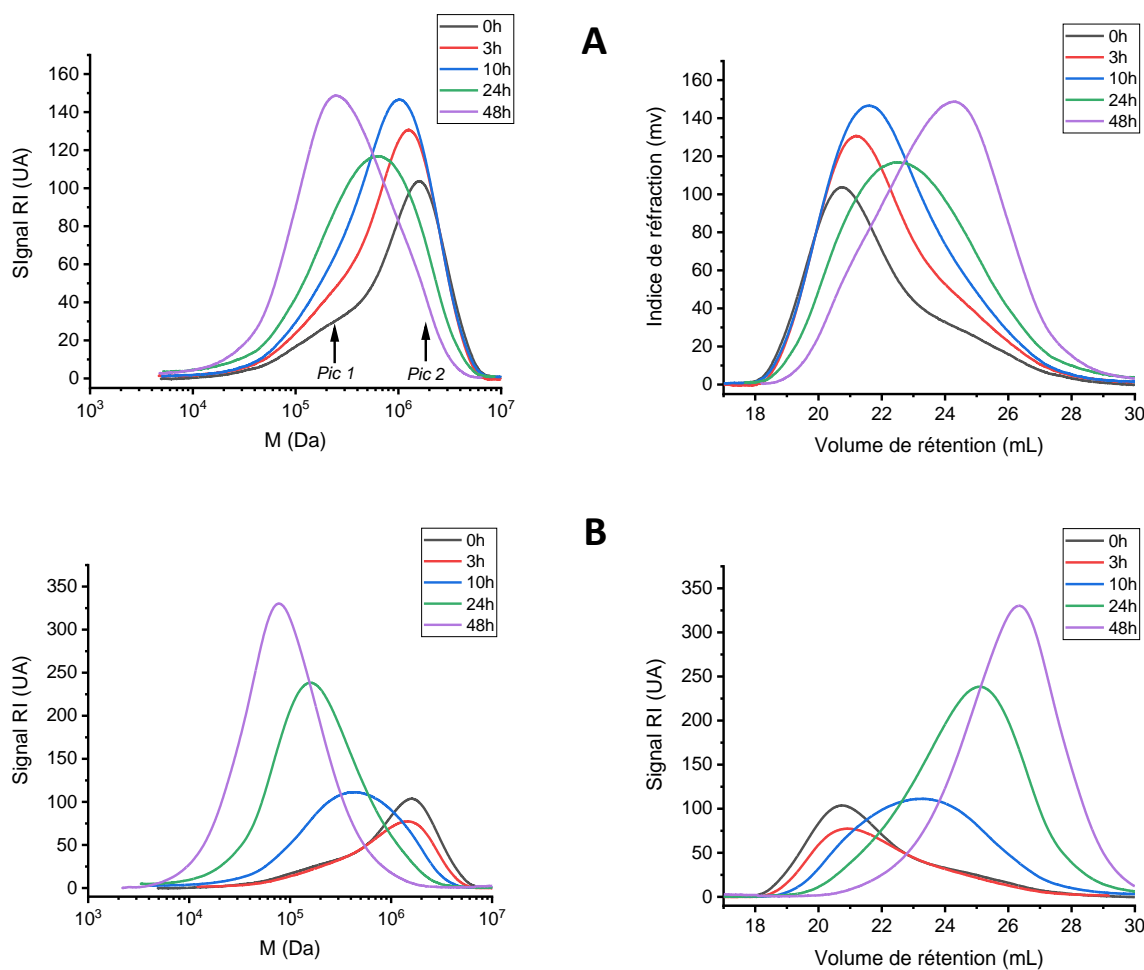


Figure 10 : Evolution de la distribution des masses molaires, mesurées par chromatographie d'exclusion stérique, dans la fraction soluble obtenue après différents temps de stockage à 120°C. **Sous vide ; B. Sous air.** Les données sont représentées en fonction de la masse et en fonction du volume de rétention. Les échelles verticales ne sont pas les mêmes pour les deux environnements de vieillissement

Les résultats pour le caoutchouc vieilli sous vide sont représentés sur la Figure 10.A. Au temps initial, deux pics larges sont visibles. Le pic le plus intense (Pic 2) correspond à une masse de l'ordre de grandeur de celle des plus grandes chaînes molaires présentes dans le caoutchouc naturel (de l'ordre de 1000 kDa). Le pic le moins intense (Pic 1) correspond aux plus petites masses molaires (100 kDa)[169]. Tout ceci est cohérent avec l'état de l'art de la littérature. Ce qui est nouveau est l'évolution de

ces deux pics avec le temps de stockage. Le Pic 2 s'intensifie légèrement puis diminue avec le temps de vieillissement. Le Pic 1 croît tout au long du vieillissement.

Les résultats pour le caoutchouc naturel vieilli sous air sont significativement différents (Figure 10.B). Le Pic 2 décroît et finit par disparaître tandis que d'autres pics apparaissent à basses masses molaires. Pour les temps de vieillissement les plus longs il s'étale jusqu'à des masses molaires plus petites que celles qui sont attendues être présentes dans le caoutchouc naturel à l'instant initial. Une première explication réside dans la thermo-oxydation du polyisoprène qui peut conduire à des masses molaires de plus en plus faibles. Notons cependant que nous n'avons détecté, à la sensibilité permise par la technique, de cassures de chaînes dans l'étude de spectroscopie infra-rouge décrite au Chapitre 3. Les composés non-caoutchoutiques, qui ont des masses molaires faibles, sont en proportion non négligeable dans le caoutchouc naturel (de l'ordre de 10 %) de sorte qu'ils pourraient aussi apporter une contribution au signal mesuré en GPC. Ces limitations plaident pour un approfondissement de l'étude.

Nous pouvons calculer l'intégrale du signal donné par le réfractomètre en fonction du volume de rétention pour chaque temps de vieillissement et chaque environnement. Nous préférons utiliser les mesures brutes représentées en fonction du volume de rétention car ceci permet de s'astreindre de l'utilisation de la calibration par rapport à un standard. Les résultats de l'intégration en fonction du temps de vieillissement sont représentés sur la Figure 11 en parallèle avec les valeurs de la fraction soluble. Nous constatons que les variations de l'intégrale, qui est proportionnelle à la concentration totale dans l'hypothèse présentée plus haut, et de la fraction soluble sont similaires. Ceci vient donc confirmer que l'intégrale du signal donné par le réfractomètre est directement corrélée à la concentration des espèces solubilisées.

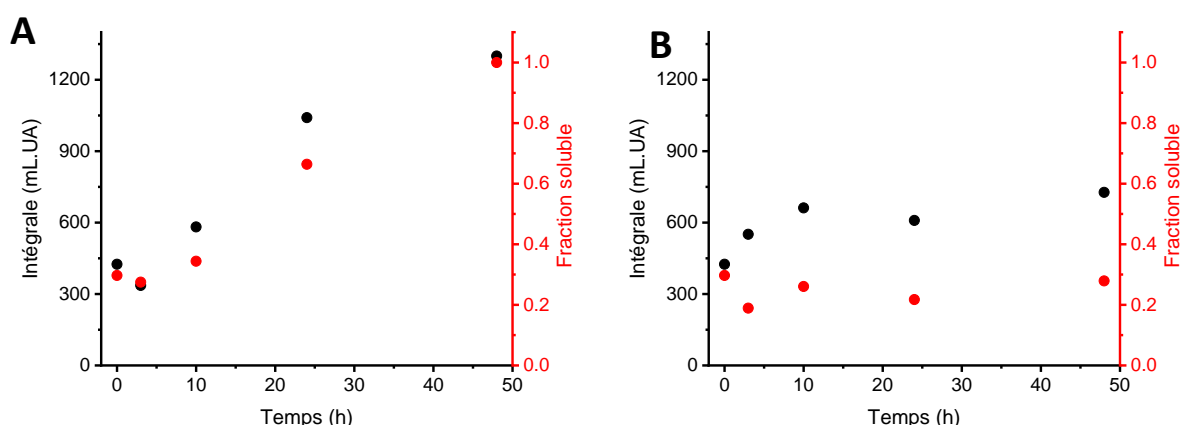


Figure 11 : Evolution de la fraction soluble et de l'intégrale sous la courbe en GPC pour un caoutchouc naturel malaxé vieilli à 120°C : A. sous air ; B. Sous vide

6.4.2 Modélisation

Nous pouvons aller plus loin en modélisant les courbes de distribution en fonction du volume de rétention avec des lois normales. Ceci nous permet de déconvoluer les pics les uns par rapport aux autres sur la Figure 10. Pour la majorité des courbes, la somme de deux lois normales est suffisante pour modéliser la distribution de volume. La Figure 12 montre l'évolution des deux pics déconvolués à partir de la Figure 10.A pour le caoutchouc naturel malaxé *sous vide* à l'instant initial et à l'instant final (48 h). Nous représentons pour chacun des deux temps la courbe expérimentale et les deux lois normales issues de la modélisation. La modélisation par des lois normales permet, par construction, d'avoir équivalence entre l'intégrale sous la courbe sous la courbe et la valeur au maximum du pic de la loi normale.

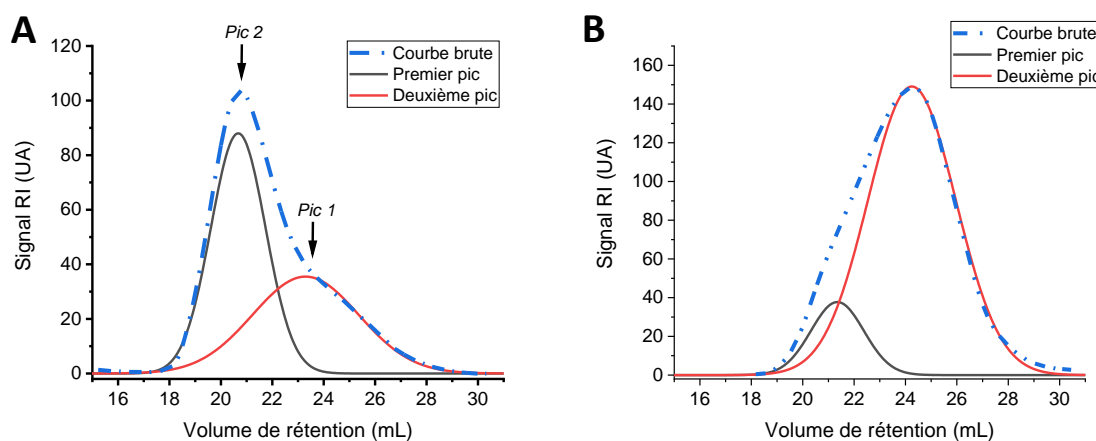


Figure 12 : Modélisation des courbes de distribution de volume de rétention à l'instant initial (A) et après 48 heures (B) de vieillissement à 120°C *sous vide*. Les traits en pointillés correspondent aux expériences tandis que les courbes en traits plein sont issues de la modélisation par deux lois normales. Les échelles verticales ne sont pas les mêmes

Nous confirmons donc que les Pics 1 et 2 associés aux petites et grandes masses molaires respectivement se déplacent très peu avec le temps de vieillissement. La population de grandes masses molaire diminue tandis que la population de petites masses molaires augmente. A 48h, il ne reste quasiment que les plus faibles masses présentes. Tout semble se passer comme si la population des grandes masses molaires était transférée vers les petites masses molaires.

Sur la Figure 13, nous représentons les résultats de la déconvolution à l'instant initial et l'instant final (48 h) pour le caoutchouc naturel malaxé *sous air* à la température de 120°C. A temps long (48 h), les deux populations initiales ne se retrouvent pas dans la distribution finale. Une tentative de représenter le pic par une somme de deux populations aboutit au résultat présenté que la Figure 13.B. Nous constatons le déplacement avec le temps de vieillissement des populations de chaînes de polymères solubilisées dans la fraction soluble et un enrichissement de la distribution en petites

masses molaires. La déconvolution proposée doit cependant être considérée avec prudence, la distribution finale pouvant aussi être interprétée comme étant très large et enrichie en plusieurs populations de faible masse molaire.

En comparant la Figure 13.A et 13.B, nous confirmons qu'au bout de 48 heures, les populations présentes dans la fraction soluble sont une masse molaire plus faible que celles obtenues à l'instant initial.

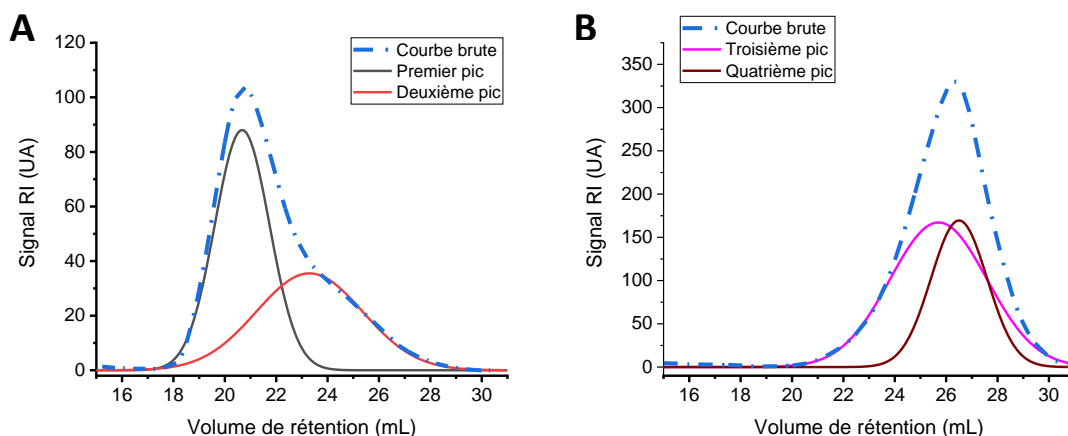


Figure 13 : Modélisation des courbes de distribution de volume de rétention à l'instant initial (A) et au bout de 48 heures (B) de vieillissement à 120°C sous air. Les traits en pointillés correspondent aux expériences tandis que les courbes en traits plein sont issues de la modélisation par deux lois normales. Les échelles verticales ne sont pas les mêmes

Dans le cas du caoutchouc naturel vieilli sous air, le changement de la composition en différentes espèces de la fraction soluble, que nous avons attribué à un phénomène de dégradation nous empêche d'étudier l'effet du vieillissement en relation avec la fraction soluble. Sous vide, au contraire, seul le phénomène de durcissement est présent. Nous réalisons le même travail de modélisation que sur la Figure 12 pour les cinq temps de vieillissement. Nous rappelons que les intégrales sous les courbes sont directement corrélées à la quantité d'espèces solubilisés. Nous représentons sur la Figure 14 l'évolution de l'intégrale de la courbe expérimentale brute, ainsi que celle des Pics 1 et 2 avec le temps de vieillissement.

Nous confirmons quantitativement que la population des grandes masses molaires (Pic 2) diminue au profit de la population des petites masses molaires (Pic 1). La dispersion des points ne nous permet pas de dire que la fraction soluble est tout à fait constante (ce qui permettrait de conclure à une conversion des grandes masses molaires en petites masses molaires). Le réseau se densifie au cours du temps de vieillissement par incorporation des molécules de grandes masses molaires au réseau de points de réticulation. En parallèle, il y a extraction du réseau des molécules de faibles

masses molaires. La Figure 14 permet donc de confirmer de façon quantitative les observations faites à partir des courbes de volume de rétention présentées plus haut.

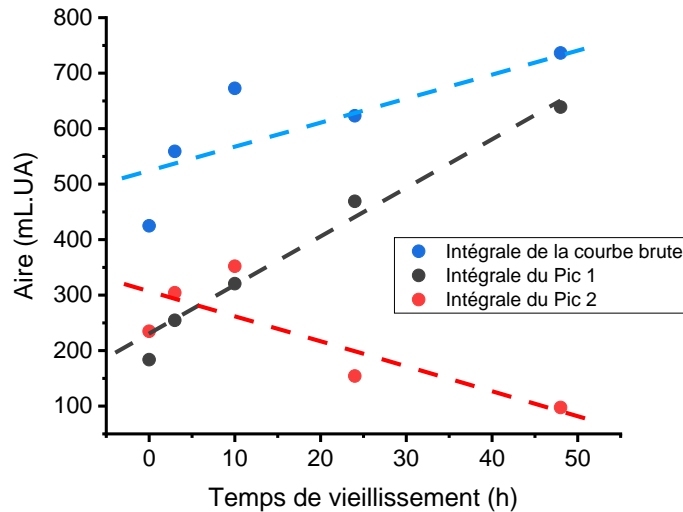


Figure 14 : Evolution des intégrales sous la courbe expérimentale et sous les pics modélisés par des lois normales avec le temps de vieillissement. Les traits en pointillés servent de guide pour l'œil

6.5 Discussion

Nous avons montré que la dynamique de gonflement des composites et du caoutchouc naturel est la même que celle du durcissement. Le gonflement d'un élastomère étant inversement proportionnel à la densité de points de réticulation du réseau, la diminution des valeurs du gonflement au cours du vieillissement indique que cette densité augmente. Les points de réticulation peuvent être de différents types : (i) des enchevêtrements qui peuvent varier légèrement mais qui ne peuvent pas expliquer une telle évolution, (ii) les liens créés par les phospholipides, (iii) les liaisons entre la charge et le polymère par adsorption des chaînes ou extrémités de chaînes sur la charge par exemple.

Les expériences du Chapitre 5 ont montré que les temps caractéristiques associés au durcissement du caoutchouc naturel et des composites relèvent d'un processus thermiquement activé. L'énergie d'activation associé à ce processus est la même pour les matériaux chargés et non chargés (Figure 20 du Chapitre 5) Ceci semble signifier que le même processus physique est à l'origine du durcissement. Les expériences que nous venons de présenter dans ce Chapitre corréle le durcissement et le gonflement lors du vieillissement pour les deux matériaux. De ce double constat, nous supposons que les liaisons entre la charge et la matrice n'apporte pas la contribution dominante au durcissement de nos matériaux. Dans les composites, comme pour le caoutchouc naturel, l'augmentation de la densité de nœuds de réticulation dans le réseau semble due à la densification des liens physiques médiés par les constituants non

caoutchoutiques. L'étude du gonflement pendant le vieillissement du caoutchouc naturel confirme cette hypothèse puisque, pour la température étudiée, le temps caractéristique de gonflement est proche de celui déterminé pour les propriétés mécaniques. Cette étude gagnerait à être étendue à une plus large gamme de température. Les charges de noir de carbone contribuent à réticuler le matériau et lui donne toutes ses qualités mais ne semblent pas jouer un rôle déterminant dans le phénomène de durcissement.

L'étude du vieillissement sous air a permis de montrer qu'une deuxième dynamique se superpose à la première et domine à temps longs. Cette deuxième dynamique semble être une dégradation, probablement de la thermo-oxydation par ailleurs bien connue et abondamment étudiée dans la littérature [138]. La thermo-oxydation est responsable de la rupture des chaînes, au niveau des liaisons C=C ou de la dégradation des extrémités de chaînes par exemple, de polyisoprène. Ceci permet de comprendre qualitativement les résultats obtenus par chromatographie à exclusion stérique dans le cas du caoutchouc naturel. Cette dégradation a pour conséquence une augmentation de la fraction soluble qui ne participe plus à la formation du gel. Corrigé de cette augmentation de fraction soluble, le gonflement évolue de la même manière que lorsque l'échantillon est stocké sous vide.

Sous vide, l'étude de la fraction soluble par chromatographie à exclusion stérique a montré que celle-ci augmente légèrement au cours du temps. Répéter ces mesures avec un échantillonnage plus précis permettrait de conclure plus rigoureusement. Cependant, nous pensons que la diminution de la quantité des grandes masses montre qu'elles participent de plus en plus à la formation du gel. L'augmentation de la quantité de petites chaînes dans la fraction soluble est plus étonnante. Nous pourrions imaginer qu'avec le vieillissement, les défauts (chaînes pendantes par exemple) dans le réseau se retrouvent de plus en plus solubilisés. Il est simplement étonnant que les défauts ne soient alors que des chaînes de faible masse molaire.

Même si la présence de noir de carbone ne semble pas être le moteur du durcissement, il faut continuer à se poser la question du rôle indirect des charges dans le phénomène de durcissement. Le fait que l'ajout de charge inhibe le durcissement tant au niveau de l'amplitude que du temps de durcissement suggère que des phospholipides (ou protéines) sont adsorbés par la charge, ce qui limite la densification du réseau laissant le phénomène de durcissement aux phospholipides/protéines non adsorbés. Ceci pourrait expliquer le fait que le composite durcit à la fois plus vite et avec une amplitude de durcissement plus faible.

La représentation schématique sur la Figure 15 tente d'illustrer le comportement microscopique que nos expériences suggèrent. De manière simplifiée, un réseau se constitue par l'association de briques élémentaires. Chaque brique élémentaire est

constituée d'une chaîne de polyisoprène dont les deux extrémités de chaînes (rouge et vert) sont capables de s'associer entre elles et avec les constituants non caoutchoutiques qui sont microséparés dans la matrice de polyisoprène. Au cours du temps, de plus en plus de ces bouts de chaînes s'associent créant de nouveaux nœuds de réseau ou densifiant les nœuds de réseau déjà présents. Ceci permet de justifier à la fois le durcissement et la densification du réseau. Les chaînes comportant des défauts (chaînes pendantes par exemple) sont solubilisées dans le solvant par les réarrangements. Une partie de la charge s'associe avec le non caoutchouc inhibant ainsi le durcissement.

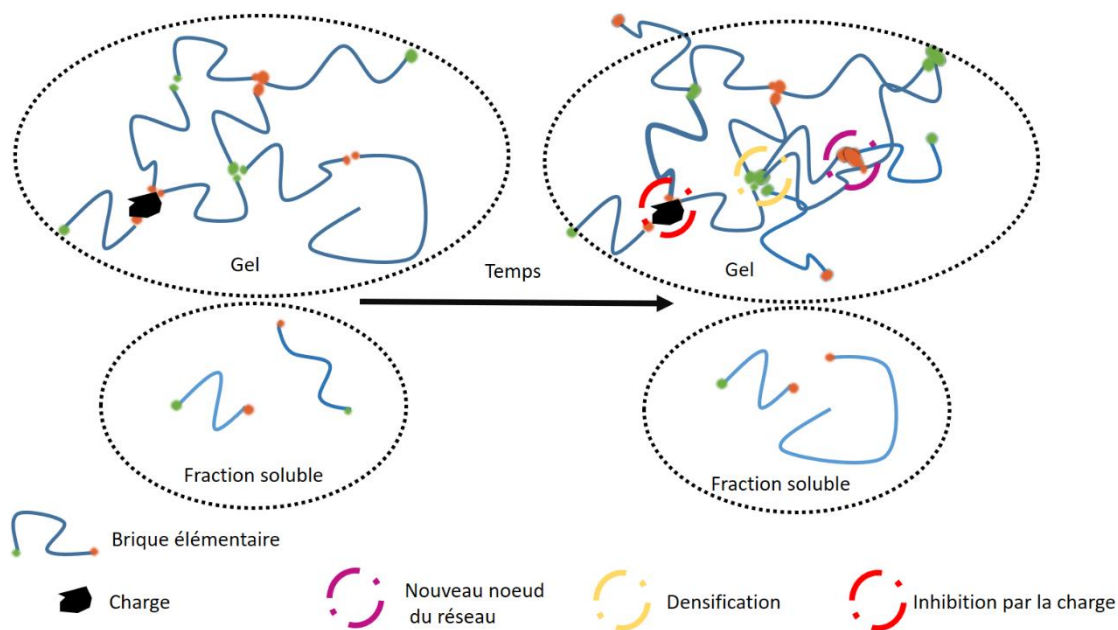


Figure 15 : Schéma microscopique proposée pour le durcissement au stockage du composite sous vide dans ce manuscrit

Cette représentation est très simplifiée et reste à déterminer. En effet, nous avons vu dans le Chapitre 5 que certaines expériences suggèrent que le réseau de phospholipides et de protéines est continu ce qui n'apparaît pas dans ce dessin. Il serait intéressant de disposer de solvants ou de mélanges de solvants capables de solubiliser sélectivement les liaisons entre les particules de noir de carbone d'une part et les liaisons physiques attribuées aux constituants non caoutchoutiques d'autre part. Nos premiers essais dans ce sens n'ont abouti positivement mais la voie mérite d'être approfondie.

6.6 Conclusion

Ce Chapitre a permis de lier le durcissement au stockage à des processus microscopiques développés dans la littérature et développés en détail dans les premiers Chapitres. Il a également permis de proposer différents pistes d'expériences pour

creuser ces thématiques. Les expériences de chromatographie par exclusion stérique nous permettent bien de remonter à des données microscopiques.

Conclusion Générale

Les composites à base de caoutchouc naturel et de noir de carbone constituent des matériaux de grande importance dans l'industrie des pneumatiques. La façon traditionnelle de fabriquer les composites consiste à mélanger des nappes de caoutchouc et le noir de carbone dans un mélangeur interne qui, par malaxage, fournit le travail thermomécanique nécessaire à la dispersion des charges de noir de carbone dans la matrice élastomère. La société Michelin utilise également un procédé alternatif, appelé hétérocoagulation, qui consiste à injecter du latex naturel et une dispersion de noir de carbone dans l'eau, sous forme de jets turbulents, dans une chambre de mélange. Le matériau obtenu est un solide spongieux contenant environ 75 % d'eau, qui doit être éliminée par séchage et malaxage. Le composite obtenu possède la propriété remarquable de durcir pendant le stockage après production ce qui pose des problèmes importants dans l'utilisation ultérieure. C'est dans ce cadre que s'est située cette thèse qui avait pour objectif l'analyse et la compréhension du durcissement des composites de latex naturel et de noir de carbone produit par le procédé d'hétérocoagulation.

Nous avons structuré ce travail selon plusieurs axes : l'analyse du procédé d'hétérocoagulation à l'échelle industrielle et de son extension à l'échelle du laboratoire ; la mise en forme des matériaux bruts issus des procédés d'hétérocoagulation pour aboutir à des matériaux composites utilisables dans les expériences ; la mise au point de méthodes d'analyse et de caractérisation ; la compréhension du phénomène de durcissement mécanique de son origine mécanique.

Les composites de latex de caoutchouc naturel et de noir de carbone sont produits par une machine industrielle située en Thaïlande. Une réplique de taille intermédiaire est localisée au Centre de Recherche de Ladoux près de Clermont-Ferrand. Ces deux machines produisent de grandes quantités de matériaux bruts avec un mode de fonctionnement fixe qui ne permet pas de faire varier la fraction volumique des composites ou les conditions d'injection comme les pressions appliquées et les débits sur de larges gammes. Dès le début de la thèse il nous est apparu important de disposer d'un outil de laboratoire permettant de produire de plus faibles quantités de matériaux hétérocoagulés, en étant capable de varier à la demande la composition et les conditions de production.

Le lancement de la thèse a donc stimulé la conception d'une machine prototype. Dans le Chapitre 5, nous montrons que nous avons réussi à fabriquer des matériaux comparables à ceux produits par la machine industrielle. Ce succès a permis de faire varier la composition des composites et d'étudier l'influence des charges de noir de carbone sur le durcissement. Plusieurs projets de recherche bénéficieront à l'avenir de

l'existence de cette machine prototype. Sur un plan plus fondamental, un résultat qui ressort est que les conditions de débit et de pression mises en jeu dans la machine industrielle et le prototype réalisent un mélange turbulent des particules de caoutchouc naturel et de noir de carbone et ceci à l'échelle des particules, permettant ainsi un mélange intime des deux composants. Ceci explique que nous n'avons pas été capables d'obtenir des matériaux hétérocoagulés homogènes par des outils classiques de laboratoire. Néanmoins l'étude exploratoire menée au laboratoire et décrite dans le Chapitre 4 nous a permis de conclure que l'hétérocoagulation du latex de caoutchouc naturel et des particules de noir de carbone est un problème différent de l'homocoagulation du latex de caoutchouc que nous avons décrit dans le Chapitre 3 comme un processus activé par le cisaillement.

La mise en forme des matériaux bruts produits par la machine industrielle ou le prototype a constitué un autre enjeu important. Après production, les matériaux bruts sont mis en forme par un procédé de malaxage à l'aide d'un équipement dont nous ne disposons pas au laboratoire. Dans le même temps nous avons besoin de disposer de composites natifs et non vieillis pour nos expériences mécaniques et rhéologiques. Nous avons procédé de deux façons. D'une part, nous avons mis au point une méthode de mise en forme d'éprouvettes par pressage selon un protocole bien caractérisé et contrôlé. D'autre part, nous avons congelé des composites produits au centre de Ladoux immédiatement après malaxage pour les transporter au laboratoire. Ainsi il a été possible d'évaluer l'influence du procédé de mise en forme sur les propriétés de vieillissement des composites. De cette étude présentée aux Chapitres 5 et 6, il ressort que les composites malaxés et les composites pressés peuvent être vus comme deux matériaux différents. Les composites malaxés sont fortement déshydratés, et possèdent une distribution des charges de noir de carbone plus homogène. Les composites pressés se caractérisent par une teneur en eau résiduelle importante. Nous avons montré dans les Chapitres 5 et 6 que ces spécificités influencent les propriétés de vieillissement. Il est donc nécessaire de les prendre en compte.

La dernière étape, avant d'aborder l'étude des composites proprement dite, a été le choix et la mise au point d'outils de mesure des propriétés mécaniques et rhéologiques appropriés. En laboratoire industriel, les propriétés des composites contenant des élastomères sont étudiés de façon classique en mesurant la viscosité de Mooney. Il s'agit d'une mesure globale qui n'apporte pas réellement d'information sur les propriétés viscoélastiques des composites et qui procède de façon discontinue, les composites étant vieillis dans des conditions différentes de celle de la mesure et prélevés de façon séquentielle. Notre travail montre que la rhéologie de torsion décrite au Chapitre 1, une fois maîtrisée, est un outil de choix pour étudier les propriétés viscoélastiques dans le régime linéaire. Pour valider nos résultats nous avons pris soin de les croiser avec des mesures réalisées sur d'autres rhéomètres dans d'autres

configurations. Enfin la confrontation des variations temporelles de la viscosité de Mooney et des modules viscoélastiques montre des évolutions similaires sur le plan quantitatif.

Un autre paramètre qui ressort de cette étude est l'importance de l'environnement dans lequel les matériaux sont exposés lors du vieillissement : la température bien sûr mais aussi le vide ou au contraire la présence d'air. L'exposition à l'air génère une perte de propriétés mécaniques que nous avons attribuée à des phénomènes de dégradation rentrant en compétition avec le durcissement. Les effets sont particulièrement dramatiques dans le cas des composites malaxés mais ils se produisent sur des échelles de temps beaucoup plus longs dans les composites pressés de sorte que nous sommes confiants qu'ils n'affectent pas nos conclusions sur le durcissement. La dégradation a lieu aussi bien dans les composites que dans le caoutchouc naturel pur. Dans le Chapitre 6, des analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont montré qu'elle est associée à un déplacement de la distribution des masses molaires vers les petites masses. La dégradation peut être attribuée à au moins deux causes : la rupture des chaînes de polyisoprène par oxydation thermique ou à la destruction des liens physiques créés par la séparation de microphase des composants non caoutchoutiques et en particulier les protéines et les phospholipides. L'étude par spectroscopie infrarouge FTIR que nous avons exposée dans le Chapitre 3 ne semble pas indiquer de dégradation par coupure de chaînes mais les résultats peuvent être affectés par des biais tels qu'une sensibilité insuffisante ou des durées d'expériences trop courtes. Il s'agit d'une question intéressante qui reste ouverte.

L'étude du durcissement des composites produits par hétérocoagulation constitue le cœur de cette thèse. Nous avons montré qu'à l'échelle macroscopique le durcissement est associée à une augmentation de l'élasticité des composites et à l'échelle moléculaire à la construction d'un réseau de plus en plus réticulé. Une conclusion importante de notre travail dans le Chapitre 5 est que les temps de durcissement nécessaires à l'atteinte d'un plateau des propriétés mécaniques ou de gonflement ne dépendent pas significativement de la préparation du composite, i.e. pressage ou malaxage, pour un taux de charge donné. De plus, ces temps augmentent de façon exponentielle avec l'inverse de la température, ce qui suggère que le vieillissement est associé à un processus activé thermiquement.

De façon remarquable, la même propriété est trouvée pour le caoutchouc naturel ce qui permet de dresser un pont conceptuel entre le durcissement des composites et celui du caoutchouc naturel. Nous avons donc étendu un modèle évoqué dans la littérature selon lequel les chaînes de polyisoprène, qui comportent rappelons-le des extrémités hydrophiles forment des micelles mixtes avec les protéines et phospholipides, ces dernières jouant le rôle de point de réticulation. Ce modèle semble confirmé par les mesures de gonflement présentées dans le Chapitre 6.

L'eau résiduelle présente dans les composites ou le caoutchouc naturel est un paramètre important qui affecte la cinétique de durcissement quelle que soit la méthode de mise en forme. Dans le Chapitre 3 nous avons montré par des mesures de spectroscopie infrarouge FTIR que l'eau est incorporée dans le caoutchouc naturel sous une forme libre et une forme liée, le temps caractéristique d'élimination de la forme liée étant plus long que celui de la forme libre. La présence d'une grande quantité d'eau, i.e. sous forme libre, dans les composites pressés est associée à une cinétique en deux étapes alors que le durcissement des composites malaxés, où l'eau doit être sous forme liée, suit une cinétique à une étape décrite par une exponentielle simple. Paradoxalement les temps caractéristiques de vieillissement des composites sont cependant très proches. Ceci pose la question de l'interaction de l'eau libre et de l'eau liée avec les domaines hydrophiles dans le caoutchouc naturel et leurs rôles respectifs dans la séparation de microphase que nous rendons responsable du durcissement. Plutôt qu'une structuration en micelles sphériques nous faisons l'hypothèse d'une structuration continue qui expliquerait le rôle plastifiant de l'eau et la réversibilité du durcissement mis en évidence dans le Chapitre 5 aussi bien pour les composites malaxés que pressés.

Cette thèse a permis une étude systématique des paramètres importants qui contrôlent le durcissement des composites. Nous avons aussi avancé des scénarios microscopiques expliquant l'origine du phénomène en relation avec la structuration des phospholipides et des protéines présentes dans le caoutchouc naturel. La confirmation et l'approfondissement de nos hypothèses exigent une étude microscopiques structurale approfondie. Des mesures préliminaires par diffusion des rayons X, que nous n'avons pas eu le temps de développer et d'approfondir, nous laissent penser que la diffusion du rayonnement à grands angles apportera des informations nouvelles.

Compte tenu de la similarité des comportements en vieillissement du caoutchouc naturel et des composites, nous pensons qu'il est intéressant de se focaliser dans un premier temps sur le caoutchouc naturel non chargé. Nous recommandons aussi un contrôle systématique de l'environnement pendant le vieillissement. Dans un premier temps, l'étude de matériaux vieillis sous atmosphère inerte permettra de s'affranchir de la dégradation et de limiter la complexité du problème. L'ajout de paramètres supplémentaires se fera, dans un second temps, pour étudier le rôle de l'eau, de la mise en forme et enfin de la contribution des charges. Pour étudier la structuration des domaines hydrophiles il sera intéressant de mettre en œuvre la diffusion des neutrons qui, grâce à l'utilisation de l'eau lourde, permettra un marquage sélectif des zones hydrophiles. Nous espérons que cette thèse trace la voie à suivre pour de futures études sur le sujet.

Remerciements

Mes premières pensées vont à Michel Cloître qui m'a accueilli au laboratoire C₃M anciennement MMC, en tant que stagiaire puis doctorant. Merci pour sa confiance sur ce travail tout au long de ces trois années et sa détermination sur la rédaction et correction de thèse.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide de Marc Couty qui a rendu ce partenariat possible. Merci pour toute ces discussions qui nous avons eu, qu'elles soient humaines ou scientifiques. J'en garderai un excellent souvenir. J'espère un jour voir ton Moulin tourner. Merci à Matthieu Gallopin et Christophe Egerzsegi. (La faute est volontaire. Ça me rappellera en relisant ces remerciements combien de fois j'ai dû vérifier l'orthographe de ton nom de famille). Merci pour votre aide sur ce travail, votre suivi et les semaines d'expérience à Clermont Ferrand. Merci à Matthieu pour l'apprentissage des couleurs.

Merci à tous ceux du centre de recherche de Ladoux qui ont été impliqués dans la thèse de près ou de loin (Je ne me risquerai pas à les citer tous de peur d'en oublier) que ce soit pour les étuves, la conception de la machine, la fabrication industrielle du composite, les blagues salaces qui activent à la fois rires et dégoûts. Merci à Pierre Papon et Marie Laure Rochefort pour tout l'administratif et vos réponses précises et efficaces à mes interrogations redondantes.

Merci au laboratoire MMC, tous les anciens qui m'ont accueilli, qui ont fini leur thèse bien avant moi et au laboratoire C₃M, ceux qui sont arrivés et ceux qui resteront quel que soit le nom du laboratoire. Un merci particulier à François, Laurent et Sophie pour les discussions et leur aide tout au long de la thèse. Merci à Cyprien pour les quelques mois où tu m'as grandement aidé pour le Chapitre 2. Merci à Gianluca pour le travail en commun, tous les moments passés ensemble et le soutien.

Merci à Aroul pour ton travail et toutes nos discussions. Tu dois me rendre mon livre d'ailleurs ! Merci à Isabelle pour ta joie de vivre et ton énergie. Merci à Gaëlle sur la fin de thèse. C'était un réel plaisir de partager des moments avec vous.

Merci aux membres du jury d'avoir accepté de passer 3 heures en ma compagnie et bien plus en lisant mon manuscrit pour en faire des retours. J'espère que vous avez pris plaisir à le lire ou appris des choses.

Je déclare officiellement la mort du BDF. Pas de quoi dramatiser ! Il aura eu une belle vie. Ça fait toujours quelque chose quand on quitte un bureau et on en efface l'histoire. C'était un plaisir de passer le début de thèse avec vous, Raphael et Maddie. Un très grand merci à Sarah pour la fin de thèse et tous ces temps ensemble. Merci pour ton temps et ta sagesse. Un pensiero per Stefania e Bruno.

Merci aux doctorants qui resteront après mon départ. C'était un plaisir de passer du temps avec vous. Les discussions de bonhomme, les discussions féministes, le nucléaire et l'écologie-bref !-les discussions de manière générale !

Je ne peux pas ne pas dire merci à Emanuel Bertrant pour ces cours, qui m'ont ouvert de nouvelles perspectives. Un petit merci passager à PC Réveil. Juste comme ça !

Le prochain grand merci va à ma famille théâtrale. Merci de m'avoir fait voyager, de m'avoir fait confiance. Vous m'avez ouvert les yeux sur moi-même et sur ce qui me passionne et m'anime. Merci à QVP tout particulièrement et à Gauthier. Gauthier, merci pour ton humanité !

Merci aux copains galériens doctorants qui partagent cette même frustration. Freed From Desire, Tom !

Merci à l'ESPCI pour la formation. Et merci à tous les PC1 que j'ai croisé pendant cette thèse. Un énorme merci à ma famille et à mon petit papa (3 cm de plus !) et ma petite maman. Maman, je pense à toi. Merci à Fanny. Un grand merci à mon petit frère Maxime (de quelques mois !) pour la colloc' et le temps passé avec toi pendant 3 ans. A vrai dire, je ne sais comment te remercier pour tout ce que tu as fait pour moi. C'était un sincère plaisir de vivre tous ces moments avec toi, de discuter de tout, de rien, de nous. De t'avoir vu grandir, de m'avoir vu grandir grâce à toi. J'espère que tu trouveras ce que tu cherches. Merci à Victor et Lola.

Enfin, une romanesque pensée à Valentine. Valentine... comment dire... Je crois qu'on peut dire que ça marche bien, non ? On s'amuse, on passe les secondes, les minutes, les heures, les années. C'est agréable de passer le temps sans s'en rendre compte. De ne pas regarder la montre. Ca me suffit. Je n'ai pas besoin de beaucoup plus, je me contenterai de ce petit peu qu'on s'offre. Car ce petit peu, semblable à une chose bien minuscule aux yeux des passants, regorge et déborde de toute la tendresse dont tu me fais le présent. Je m'y noie d'un plaisir malsain. Merci.

Bibliographie

- [1] Serier, J.: Histoire du caoutchouc. Editions Desjonquères, (1993).
- [2] Bonneuil, C.; Fressoz, J.-B.: *L'événement anthropocène: la Terre, l'histoire et nous*; Nouvelle éd. révisée et augmentée.; Éditions Points: Paris; ISBN 978-2-7578-5959-9.
- [3] Priyadarshan, P. M.: *Biology of Hevea Rubber*; Springer International Publishing: Cham; ISBN 978-3-319-54504-2.
- [4] Bottier, C.; Vaysse, L.; Lecomte, S.; Bonfils, F.: Le caoutchouc naturel d'Hevea brasiliensis : un bioélastomère aux propriétés inégalées. *Actual. Chim.* (2018), 66–69.
- [5] Allousque, F.: Etude de la stabilité colloïdale du latex de caoutchouc naturel. Thèse, **UPMC**, 2013.
- [6] Sansatsadeekul, J.; Sakdapipanich, J.; Rojruthai, P.: Characterization of associated proteins and phospholipids in natural rubber latex. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **111**, 628–634 (2011). <http://doi:10.1016/j.jbiosc.2011.01.013>.
- [7] Southorn, W. A.: Complex Particles in Hevea Latex. *Nature*, **188**, 165–166 (1960). <http://doi:10.1038/188165a0>.
- [8] Gomez, J. B.: Frey-Wyssling Complex in Hevea Latex-Uniqueness of the Organelle (1988), 75–85.
- [9] Tanaka, Y.: Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: Solve the Mystery of Natural Rubber Based on Structural Study. *Rubber Chemistry and Technology*, **74**, 355–375 (2001). <http://doi:10.5254/1.3547643>.
- [10] Rochette, C. N.; Crassous, J. J.; Drechsler, M.; Gaboriaud, F.; Eloy, M.; de Gaudemaris, B.; Duval, J. F. L.: Shell Structure of Natural Rubber Particles: Evidence of Chemical Stratification by Electrokinetics and Cryo-TEM. *Langmuir*, **29**, 14655–14665 (2013). <http://doi:10.1021/la4036858>.
- [11] Ho, C. C.; Kondo, T.; Muramatsu, N.; Ohshima, H.: Surface Structure of Natural Rubber Latex Particles from Electrophoretic Mobility Data. *Journal of Colloid and Interface Science*, **178**, 442–445 (1996). <http://doi:10.1006/jcis.1996.0139>.
- [12] Ho, C. C.; Khew, M. C.: Surface Free Energy Analysis of Natural and Modified Natural Rubber Latex Films by Contact Angle Method. *Langmuir*, **16**, 1407–1414 (2000). <http://doi:10.1021/la9816104>.
- [13] Nawamawat, K.; Sakdapipanich, J. T.; Ho, C. C.; Ma, Y.; Song, J.; Vancso, J. G.: Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **390**, 157–166 (2011). <http://doi:10.1016/j.colsurfa.2011.09.021>.
- [14] Tanaka, Y.; Tarachiwin, L.: Recent Advances in Structural Characterization of Natural Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, **82**, 283–314 (2009). <http://doi:10.5254/1.3548250>.
- [15] T., J.; Rojruthai, P.: Molecular Structure of Natural Rubber and Its Characteristics Based on Recent Evidence. In *Biotechnology - Molecular Studies and Novel Applications for Improved Quality of Human Life*; Sammour, R., Ed.; InTech, (2012) ISBN 978-953-51-0151-2.
- [16] Kitaura, T.; Kobayashi, M.; Tarachiwin, L.; Kum-ourm, H.; Matsuura, A.; Fushihara, K.; Ute, K.: Characterization of Natural Rubber End Groups Using High-Sensitivity NMR. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **219**, 1700331 (2018). <http://doi:10.1002/macp.201700331>.
- [17] Oouchi, M.; Ukawa, J.; Ishii, Y.; Maeda, H.: Structural Analysis of the Terminal Groups in Commercial Hevea Natural Rubber by 2D-NMR with DOSY Filters and Multiple-WET

- Methods Using Ultrahigh-Field NMR. *Biomacromolecules*, **20**, 1394–1400 (2019). <http://doi:10.1021/acs.biomac.8b01771>.
- [18] Leibler, L.; Rubinstein, M.; Colby, R. H.: Dynamics of telechelic ionomers. Can polymers diffuse large distances without relaxing stress ? *Journal de Physique II*, **3**, 1581–1590 (1993). <http://doi:10.1051/jp2:1993219>.
- [19] Burfield, D.: Storage hardening of natural rubber: an examination of current mechanistic proposals. *J. Nat. Rubb. Res.*, **1** (1986).
- [20] Wu, J.; Qu, W.; Huang, G.; Wang, S.; Huang, C.; Liu, H.: Super-Resolution Fluorescence Imaging of Spatial Organization of Proteins and Lipids in Natural Rubber. *Biomacromolecules*, **18**, 1705–1712 (2017). <http://doi:10.1021/acs.biomac.6b01827>.
- [21] Liu, J.; Wu, S.; Tang, Z.; Lin, T.; Guo, B.; Huang, G.: New evidence disclosed for networking in natural rubber by dielectric relaxation spectroscopy. *Soft Matter*, **11**, 2290–2299 (2015). <http://doi:10.1039/C4SM02521K>.
- [22] Amnuayporn Sri, S.; Sakdapipanich, J.; Tanaka, Y.: Role of phospholipids and proteins on gel formation and physical properties of NR during Accelerated Storage. *Elastomere und Kunststoffe*, (2009).
- [23] Wang, M.; Wang, T.; Wong, Y.; Shell, J.; Mahmud, K.: NR/Carbon Black Masterbatch Produced with Continuous Liquid Phase Mixing (2002).
- [24] Alex, R.; Sasidharan, K. K.; Kurian, T.; Chandra, A. K.: Carbon black master batch from fresh natural rubber latex. *Plastics, Rubber and Composites*, **40**, 420–424 (2011). <http://doi:10.1179/1743289810Y.0000000038>.
- [25] Allousque, F.: Etude de la stabilité colloïdale du latex de caoutchouc naturel. Thèse, (2014).
- [26] Bottier, C.: Biochemical composition of Hevea brasiliensis latex: A focus on the protein, lipid, carbohydrate and mineral contents. In *Advances in Botanical Research*; Elsevier, (2020); Vol. 93, pp. 201–237 ISBN 978-0-08-102995-4.
- [27] Dai, L.; Kang, G.; Li, Y.; Nie, Z.; Duan, C.; Zeng, R.: In-depth proteome analysis of the rubber particle of Hevea brasiliensis (para rubber tree). *Plant Molecular Biology*, **82**, 155–168 (2013). <http://doi:10.1007/s11103-013-0047-y>.
- [28] *Handbook of elastomers*; Bhowmick, A. K., Stephens, H. L., Eds.; Plastics engineering; 2nd ed., rev. expanded.; M. Dekker: New York; ISBN 978-0-8247-0383-7.
- [29] Berthelot, K.; Peruch, F.; Lecomte, S.: Highlights on Hevea brasiliensis (pro)hevein proteins. *Biochimie*, **127**, 258–270 (2016). <http://doi:10.1016/j.biochi.2016.06.006>.
- [30] Archer, B. L.; Cockbain, E. G.: The proteins of Hevea brasiliensis latex. 2. Isolation of the α -globulin of fresh latex serum. *Biochemical Journal*, **61**, 508–512 (1955). <http://doi:10.1042/bj0610508>.
- [31] Archer, B. L.: Hevamine: A crystalline basic protein from Hevea brasiliensis latex. *Phytochemistry*, **15**, 297–300 (1976). [http://doi:10.1016/S0031-9422\(00\)89007-X](http://doi:10.1016/S0031-9422(00)89007-X).
- [32] Xiang, Q.; Xia, K.; Dai, L.; Kang, G.; Li, Y.; Nie, Z.; Duan, C.; Zeng, R.: Proteome analysis of the large and the small rubber particles of Hevea brasiliensis using 2D-DIGE. *Plant Physiology and Biochemistry*, **60**, 207–213 (2012). <http://doi:10.1016/j.plaphy.2012.08.010>.
- [33] Berthelot, K.; Lecomte, S.; Estevez, Y.; Couлары-Salin, B.; Bentaleb, A.; Cullin, C.; Deffieux, A.; Peruch, F.: Rubber Elongation Factor (REF), a Major Allergen Component in Hevea brasiliensis Latex Has Amyloid Properties. *PLoS ONE*, **7**, e48065 (2012). <http://doi:10.1371/journal.pone.0048065>.
- [34] Ariyawiriyanan, W.; Nuinu, J.; Sae-heng, K.; Kawahara, S.: The Mechanical Properties of Vulcanized Deproteinized Natural Rubber. *Energy Procedia*, **34**, 728–733 (2013). <http://doi:10.1016/j.egypro.2013.06.806>.

- [35] Amnuayporn Sri, S.; Sakdapipanich, J.; Toki, S.; Hsiao, B. S.; Ichikawa, N.; Tanaka, Y.: Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber: Effect of Proteins and Phospholipids. *Rubber Chemistry and Technology*, **81**, 753–766 (2008). <http://doi:10.5254/1.3548230>.
- [36] Chassenieux, M. C.: Study of the mechanism of acid coagulation of Hevea latex and of the rheological properties of resulting gels. , 165.
- [37] de Oliveira Reis, G.; Menut, P.; Bonfils, F.; Vaysse, L.; Hemar, Y.; Sanchez, C.: Acid-induced aggregation and gelation of natural rubber latex particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **482**, 9–17 (2015). <http://doi:10.1016/j.colsurfa.2015.04.015>.
- [38] Medalia, A. I.: Morphology of aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, **24**, 393–404 (1967). [http://doi:10.1016/0021-9797\(67\)90267-6](http://doi:10.1016/0021-9797(67)90267-6).
- [39] Medalia, A. I.; Heckman, F. A.: Morphology of aggregates—II. Size and shape factors of carbon black aggregates from electron microscopy. *Carbon*, **7**, 567–582 (1969). [http://doi:10.1016/0008-6223\(69\)90029-3](http://doi:10.1016/0008-6223(69)90029-3).
- [40] Parant, H.; Muller, G.; Le Mercier, T.; Tarascon, J. M.; Poulin, P.; Colin, A.: Flowing suspensions of carbon black with high electronic conductivity for flow applications: Comparison between carbon black and exhibition of specific aggregation of carbon particles. *Carbon*, **119**, 10–20 (2017). <http://doi:10.1016/j.carbon.2017.04.014>.
- [41] Leblanc, J. L.: Rubber-Filler interactions and rheological properties in [®]lled compounds. *Prog. Polym. Sci.*, , 61 (2002).
- [42] Collin, V.: Étude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères. Thèse, **Mines Paris**, 227.
- [43] Jha, V.: Carbon Black Filler Reinforcement of Elastomers. Thesis, **London, Queen Mary** (2008).
- [44] Qiu, Y.; Zhang, A.; Wang, L.: Carbon Black-Filled Styrene Butadiene Rubber Masterbatch Based on Simple Mixing of Latex and Carbon Black Suspension: Preparation and Mechanical Properties. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, **54**, 1541–1553 (2015). <http://doi:10.1080/00222348.2015.1103434>.
- [45] Bukit, N.; Ginting, E. M.; Sidebang, E.; Frida, E.; Bukit, B. F.: Mechanical Properties of Natural Rubber Compounds with Oil palm boiler ash and Carbon Black as a Filler. *Journal of Physics: Conference Series*, **1428**, 012020 (2020). <http://doi:10.1088/1742-6596/1428/1/012020>.
- [46] Farida, E.; Bukit, N.; Ginting, E. M.; Bukit, B. F.: The effect of carbon black composition in natural rubber compound. *Case Studies in Thermal Engineering*, **16**, 100566 (2019). <http://doi:10.1016/j.csite.2019.100566>.
- [47] Omnès, B.; Thuillier, S.; Pilvin, P.; Grohens, Y.; Gillet, S.: Effective properties of carbon black filled natural rubber: Experiments and modeling. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **39**, 1141–1149 (2008). <http://doi:10.1016/j.compositesa.2008.04.003>.
- [48] Medalia, A. I.: Electrical Conduction in Carbon Black Composites. *Rubber Chemistry and Technology*, **59**, 432–454 (1986). <http://doi:10.5254/1.3538209>.
- [49] Grossiord, N.; Loos, J.; Regev, O.; Koning, C. E.: Toolbox for Dispersing Carbon Nanotubes into Polymers To Get Conductive Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, **18**, 1089–1099 (2006). <http://doi:10.1021/cm051881h>.
- [50] Chan, A. J.; Steenkeste, K.; Canette, A.; Eloy, M.; Brosseau, D.; Gaboriaud, F.; Fontaine-Aupart, M.-P.: Natural Rubber-Filler Interactions: What Are the Parameters? *Langmuir*, **31**, 12437–12446 (2015). <http://doi:10.1021/acs.langmuir.5b03244>.
- [51] Ke, K.; Wang, Y.; Liu, X.-Q.; Cao, J.; Luo, Y.; Yang, W.; Xie, B.-H.; Yang, M.-B.: A comparison of melt and solution mixing on the dispersion of carbon nanotubes in a poly(vinylidene fluoride) matrix. *Composites Part B: Engineering*, **43**, 1425–1432 (2012). <http://doi:10.1016/j.compositesb.2011.09.007>.

- [52] Thomassin, J.-M.; Trifkovic, M.; Alkarmo, W.; Detrembleur, C.; Jérôme, C.; Macosko, C.: Poly(methyl methacrylate)/Graphene Oxide Nanocomposites by a Precipitation Polymerization Process and Their Dielectric and Rheological Characterization. *Macromolecules*, **47**, 2149–2155 (2014). <http://doi:10.1021/ma500164s>.
- [53] Sandler, J.; Shaffer, M. S. P.; Prasse, T.; Bauhofer, W.; Schulte, K.; Windle, A. H.: Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*, **40**, 5967–5971 (1999). [http://doi:10.1016/S0032-3861\(99\)00166-4](http://doi:10.1016/S0032-3861(99)00166-4).
- [54] Wang, T.: CEC and its application in off-the-road tires. Rubber World communication, (2003).
- [55] Wang, T.; Wang, M.-J.; Mariadness, B.; T K Govindan; Thiruhelvanathan, A.; Kwang Lee, B.; Zhang, X.: Formation of latex coagulum composite. Patent, **WO2011034589A2** (2011).
- [56] Daswani, P.; Van Herk, A. M.: Hetero-coagulation. *Encyclopaedia of polymeric nanomaterials*, (2015).
- [57] Kim, C.; Morel, M.-H.; Beuve, J. S.; Guilbert, S.; Bonfils, F.: Better characterization of raw natural rubber by decreasing the rotor speed of Mooney viscometer: Role of macromolecular structure. *Polymer Engineering & Science*, **50**, 240–248 (2010). <http://doi:10.1002/pen.21525>.
- [58] Chandy, K.: Caractérisation de la mésostructure du caoutchouc naturel ar SEC-MALS, relations avec les propriétés mécaniques. Thèse, **Montpellier** (2009).
- [59] Cantaloube, B.; Cocard, S.: Revisiting the Rheological Characterization of NR Using a Mooney Viscometer. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 57.Jahrgang, **4** (2004).
- [60] Barnes, H. A.; Nguyen, Q. D.: Rotating vane rheometry — a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **98**, 1–14 (2001). [http://doi:10.1016/S0377-0257\(01\)00095-7](http://doi:10.1016/S0377-0257(01)00095-7).
- [61] Pellet, C.: Nouvelles fonctionnalités de copolymères en brosse dans les suspensions minérales concentrées. Thèse, **Université Pierre et Marie Curie** (2015).
- [62] Rolere, S.; Liengprayoon, S.; Vaysse, L.; Sainte-Beuve, J.; Bonfils, F.: Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously. *Polymer Testing*, **43**, 83–93 (2015). <http://doi:10.1016/j.polymertesting.2015.02.011>.
- [63] Binder, J. L.; Ransaw, H. C.: Analysis Of Polyisoprenes by Infrared Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, **29**, 503–508 (1957). <http://doi:10.1021/ac50162a024>.
- [64] Haider, K. S.: *Rubber Soul –The Investigation of Rubber by Vibrational Spectroscopy*; Master of Science Program in Polymer Science of the Freie Universität at Berlin, Humboldt Universität at zu Berlin, Technische Universität at Berlin and Universität at Potsdam.;
- [65] Medalia, A. I.: Effect of Carbon Black on Dynamic Properties of Rubber Vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, **51**, 437–523 (1978). <http://doi:10.5254/1.3535748>.
- [66] Medalia, A. I.; Hagopian, E.: Rheology of dispersant-free aqueous slurries of carbon black. *Rheologica Acta*, **3**, 100–111 (1963). <http://doi:10.1007/BF01979460>.
- [67] Ovarlez, G.; Tocquer, L.; Bertrand, F.; Coussot, P.: Rheopexy and tunable yield stress of carbon black suspensions. arXiv:1211.3829 [cond-mat], (2012).
- [68] Narayanan, A.; Mugele, F.; Duits, M. H. G.: Mechanical History Dependence in Carbon Black Suspensions for Flow Batteries: A Rheo-Impedance Study. *Langmuir*, **33**, 1629–1638 (2017). <http://doi:10.1021/acs.langmuir.6b04322>.
- [69] Trappe, V.; Weitz, D. A.: Scaling of the Viscoelasticity of Weakly Attractive Particles. *Physical Review Letters*, **85**, 449–452 (2000). <http://doi:10.1103/PhysRevLett.85.449>.
- [70] Youssry, M.; Guyomard, D.; Lestriez, B.: Carbon black dispersions in surfactant-based microemulsion. *Journal of Materials Research*, **33**, 1301–1307 (2018). <http://doi:10.1557/jmr.2017.451>.

- [71] Chatté, G.; Comtet, J.; Niguès, A.; Bocquet, L.; Siria, A.; Ducouret, G.; Lequeux, F.; Lenoir, N.; Ovarlez, G.; Colin, A.: Shear thinning in non-Brownian suspensions. *Soft Matter*, **14**, 879–893 (2018). <http://doi:10.1039/C7SM01963G>.
- [72] Osuji, C. O.; Kim, C.; Weitz, D. A.: Shear thickening and scaling of the elastic modulus in a fractal colloidal system with attractive interactions. *Physical Review E*, **77**, 060402 (2008). <http://doi:10.1103/PhysRevE.77.060402>.
- [73] Graziano, F. R.; Cohen, R. E.; Medalia, A. I.: Rheology of concentrated suspensions of carbon black in low molecular weight vehicles. *Rheologica Acta*, **18**, 640–656 (1979). <http://doi:10.1007/BF01520362>.
- [74] Grenard, V.; Divoux, T.; Taberlet, N.; Manneville, S.: Timescales in creep and yielding of attractive gels. *Soft Matter*, **10**, 1555 (2014). <http://doi:10.1039/c3sm52548a>.
- [75] S.-P., R.; F.-H., K.; K.-C., C.: Dispersion of carbon black in a continuous phase: Electrical, rheological, and morphological studies. *Colloid & Polymer Science*, **280**, 1110–1115 (2002). <http://doi:10.1007/s00396-002-0718-8>.
- [76] Trappe, V.; Prasad, V.; Cipelletti, L.; Segre, P. N.; Weitz, D. A.: Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature*, **411**, 772–775 (2001). <http://doi:10.1038/35081021>.
- [77] M'Barki, A.; Bocquet, L.; Stevenson, A.: Linking Rheology and Printability for Dense and Strong Ceramics by Direct Ink Writing. *Scientific Reports*, **7**, 6017 (2017). <http://doi:10.1038/s41598-017-06115-0>.
- [78] Divoux, T.; Tamarii, D.; Barentin, C.; Manneville, S.: Transient Shear Banding in a Simple Yield Stress Fluid. *Physical Review Letters*, **104**, 208301 (2010). <http://doi:10.1103/PhysRevLett.104.208301>.
- [79] Kurokawa, A.; Vidal, V.; Kurita, K.; Divoux, T.; Manneville, S.: Avalanche-like fluidization of a non-Brownian particle gel. *Soft Matter*, **11**, 9026–9037 (2015). <http://doi:10.1039/C5SM01259G>.
- [80] Merabia, S.; Detcheverry, F.: Thermally activated creep and fluidization in flowing disordered materials. *EPL (Europhysics Letters)*, **116**, 46003 (2016). <http://doi:10.1209/0295-5075/116/46003>.
- [81] Divoux, T.; Tamarii, D.; Barentin, C.; Teitel, S.; Manneville, S.: Yielding dynamics of a Herschel–Bulkley fluid: a critical-like fluidization behaviour. *Soft Matter*, **8**, 4151 (2012). <http://doi:10.1039/c2sm06918k>.
- [82] Varga, Z.; Swan, J. W.: Large scale anisotropies in sheared colloidal gels. *Journal of Rheology*, **62**, 405–418 (2018). <http://doi:10.1122/1.5003364>.
- [83] Grenard, V.; Taberlet, N.; Manneville, S.: Shear-induced structuration of confined carbon black gels: steady-state features of vorticity-aligned flocs. *Soft Matter*, **7**, 3920 (2011). <http://doi:10.1039/c0sm01515f>.
- [84] Osuji, C. O.; Weitz, D. A.: Highly anisotropic vorticity aligned structures in a shear thickening attractive colloidal system. *Soft Matter*, **4**, 1388 (2008). <http://doi:10.1039/b716324j>.
- [85] Aime, S.; Ramos, L.; Cipelletti, L.: Microscopic dynamics and failure precursors of a gel under mechanical load. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **115**, 3587–3592 (2018). <http://doi:10.1073/pnas.1717403115>.
- [86] Mattiello, M.: Structure et dynamique de suspensions concentrées des colloïdes déformables molles avec liaisons associatives accordables. Thèse, **PSL** (2018).
- [87] Koumakis, N.; Petekidis, G.: Two step yielding in attractive colloids: transition from gels to attractive glasses. *Soft Matter*, **7**, 2456 (2011). <http://doi:10.1039/c0sm00957a>.
- [88] Radhakrishnan, R.; Divoux, T.; Manneville, S.; Fielding, S. M.: Understanding rheological hysteresis in soft glassy materials. *Soft Matter*, **13**, 1834–1852 (2017). <http://doi:10.1039/C6SM02581A>.

- [89] Allain, C.; Cloitre, M.; Wafra, M.: Aggregation and Sedimentation in Colloidal Suspensions. *Physical Review Letters*, **74**, 1478–1481 (1995).
<http://doi:10.1103/PhysRevLett.74.1478>.
- [90] Seyvet, O.; Navard, P.: In situ study of the dynamics of erosion of carbon black agglomerates. *Journal of Applied Polymer Science*, **80**, 1627–1629 (2001).
<http://doi:10.1002/app.1256>.
- [91] Bagster, D. F.; Tomi, D.: The stresses within a sphere in simple flow fields. *Chemical Engineering Science*, **29**, 1773–1783 (1974). [http://doi:10.1016/0009-2509\(74\)87036-3](http://doi:10.1016/0009-2509(74)87036-3).
- [92] Lintingre, É.; Ducouret, G.; Lequeux, F.; Olanier, L.; Périé, T.; Talini, L.: Controlling the buckling instability of drying droplets of suspensions through colloidal interactions. *Soft Matter*, **11**, 3660–3665 (2015). <http://doi:10.1039/C5SM00283D>.
- [93] Lintingre, E.; Lequeux, F.; Talini, L.; Tsapis, N.: Control of particle morphology in the spray drying of colloidal suspensions. *Soft Matter*, **12**, 7435–7444 (2016).
<http://doi:10.1039/C6SM01314G>.
- [94] Mokhtari, T.; Chakrabarti, A.; Sorensen, C. M.; Cheng, C.; Vigil, D.: The effect of shear on colloidal aggregation and gelation studied using small-angle light scattering. *Journal of Colloid and Interface Science*, **327**, 216–223 (2008).
<http://doi:10.1016/j.jcis.2008.08.017>.
- [95] Hsiao, L. C.; Kang, H.; Ahn, K. H.; Solomon, M. J.: Role of shear-induced dynamical heterogeneity in the nonlinear rheology of colloidal gels. *Soft Matter*, **10**, 9254–9259 (2014). <http://doi:10.1039/C4SM01375A>.
- [96] Xie, D.; Wu, H.; Zacccone, A.; Braun, L.; Chen, H.; Morbidelli, M.: Criticality for shear-induced gelation of charge-stabilized colloids. *Soft Matter*, **6**, 2692 (2010).
<http://doi:10.1039/c002043e>.
- [97] Lint, M. Y.; Lindsay, H. M.; Klein, R.; Ball, R. C.; Meakin, P.: Universal diffusion-limited colloid aggregation. , **22**.
- [98] Guery, J.; Bertrand, E.; Rouzeau, C.; Levitz, P.; Weitz, D. A.; Bibette, J.: Irreversible Shear-Activated Aggregation in Non-Brownian Suspensions. *Physical Review Letters*, **96**, 198301 (2006). <http://doi:10.1103/PhysRevLett.96.198301>.
- [99] de Oliveira Reis, G.; Gibaud, T.; Saint-Michel, B.; Manneville, S.; Leocmach, M.; Vaysse, L.; Bonfils, F.; Sanchez, C.; Menut, P.: Irreversible hardening of a colloidal gel under shear: The smart response of natural rubber latex gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, **539**, 287–296 (2019). <http://doi:10.1016/j.jcis.2018.12.031>.
- [100] Whitmer, J. K.; Luijten, E.: Influence of Hydrodynamics on Cluster Formation in Colloid–Polymer Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, **115**, 7294–7300 (2011).
<http://doi:10.1021/jp111388m>.
- [101] Lim, H. M.; Misni, M.: Colloidal and Rheological Properties of Natural Rubber Latex Concentrate. *Appl. Rheol.*, , **10** (2016).
- [102] Lucey, J. A.; Tamehana, M.; Singh, H.; Munro, P. A.: Rheological properties of milk gels formed by a combination of rennet and glucono- δ -lactone. *Journal of Dairy Research*, **67**, 415–427 (2000). <http://doi:10.1017/S0022029900004246>.
- [103] Tanaka, Y.; Tarachiwin, L.: Recent Advances in Structural Characterization of Natural Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, **82**, 283–314 (2009).
<http://doi:10.5254/1.3548250>.
- [104] Subramaniam, A.; Wai Suin, W.: Storage hardening of natural rubber. *Effect of Epoxide Groups* (1986), 58–63.
- [105] Burfield, D.: Storage hardening of natural rubber: an examination of current mechanistic proposals (1986), 3.
- [106] Burfield, D. R.; Gan, S. N.: Nonoxidative crosslinking reactions in natural rubber. II. Radiotracer study of the reactions of amino acids in rubber latex. *Journal of Polymer*

- Science: Polymer Chemistry Edition, **15**, 2721–2730 (1977).
<http://doi:10.1002/pol.1977.170151117>.
- [107] Nimpai boon, A.; Sriring, M.; Sakdapipanich, J. T.: Molecular structure and storage hardening of natural rubber: Insight into the reactions between hydroxylamine and phospholipids linked to natural rubber molecule. *Journal of Applied Polymer Science*, **133** (2016). <http://doi:10.1002/app.43753>.
- [108] Yunyongwattanakorn, J.; Sakdapipanich, J. T.; Kawahara, S.; Hikosaka, M.; Tanaka, Y.: Effect of gel on crystallization behavior of natural rubber after accelerated storage hardening test. *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 455–461 (2007).
<http://doi:10.1002/app.26507>.
- [109] Mott, P. H.; Roland, C. M.: Aging of Natural Rubber in Air and Seawater. *Rubber Chemistry and Technology*, **74**, 79–88 (2001). <http://doi:10.5254/1.3547641>.
- [110] Nun-anan, P.; Wisunthorn, S.; Pichaiyut, S.; Nathaworn, C. D.; Nakason, C.: Influence of nonrubber components on properties of unvulcanized natural rubber. *Polymers for Advanced Technologies*, **31**, 44–59 (2020). <http://doi:10.1002/pat.4746>.
- [111] Nimpai boon, A.; Amnuayporn Sri, S.; Sakdapipanich, J.: Role of Gel Content on the Structural Changes of Masticated Natural Rubber. *Advanced Materials Research*, **844**, 101–104 (2013). <http://doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.844.101>.
- [112] Harahap, H.; Hadinatan, K.; Hartanto, A.; Surya, I.; Ginting, M.: The effect of drying temperature on mechanical properties of natural rubber latex products with cassava peel waste powder modified alkanolamide. *Journal of Eng. Sci. and Tech.*, **11** (2015).
- [113] Amnuayporn Sri, S.: Role of phospholipids and proteins on gel formation and physical properties of NR during Accelerated Storage. (2009).
- [114] Tanaka, Y.: Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: Solve the Mystery of Natural Rubber Based on Structural Study. *Rubber Chemistry and Technology*, **74**, 355–375 (2001). <http://doi:10.5254/1.3547643>.
- [115] Xu, L.; Huang, C.; Luo, M.; Qu, W.; Liu, H.; Gu, Z.; Jing, L.; Huang, G.; Zheng, J.: A rheological study on non-rubber component networks in natural rubber. *RSC Advances*, **5**, 91742–91750 (2015). <http://doi:10.1039/C5RA07428B>.
- [116] Karino, T.; Ikeda, Y.; Yasuda, Y.; Kohjiya, S.; Shibayama, M.: Nonuniformity in Natural Rubber As Revealed by Small-Angle Neutron Scattering, Small-Angle X-ray Scattering, and Atomic Force Microscopy. *Biomacromolecules*, **8**, 693–699 (2007).
<http://doi:10.1021/bm060983d>.
- [117] Rolere, S.; Bottier, C.; Vaysse, L.; Sainte-Beuve, J.; Bonfils, F.: Characterisation of macrogel composition from industrial natural rubber samples: Influence of proteins on the macrogel crosslink density. *Express Polymer Letters*, **10**, 408–419 (2016).
<http://doi:10.3144/expresspolymlett.2016.38>.
- [118] Ngolemasango, F.; Ehabé, E.; Aymard, C.; Sainte-Beuve, J.; Nkouonkam, B.; Bonfils, F.: Role of short polyisoprene chains in storage hardening of natural rubber. *Polymer International*, **52**, 1365–1369 (2003). <http://doi:10.1002/pi.1225>.
- [119] M. Rippel, M.; A. P. Leite, C.; Lee, L.-T.; Galembeck, F.: Direct imaging and elemental mapping of microgels in natural rubber particles. *Colloid and Polymer Science*, **283**, 570–574 (2005). <http://doi:10.1007/s00396-004-1187-z>.
- [120] Nimpai boon, A.; Amnuayporn Sri, S.; Sakdapipanich, J. T.: OBSTRUCTION OF STORAGE HARDENING IN NR BY USING POLAR CHEMICALS. *Rubber Chemistry and Technology*, **89**, 358–368 (2016). <http://doi:10.5254/rct.16.84825>.
- [121] Liu, X.; Abel, B. A.; Zhao, Q.; Li, S.; Choudhury, S.; Zheng, J.; Archer, L. A.: Microscopic Origins of Caging and Equilibration of Self-Suspended Hairy Nanoparticles. *Macromolecules*, **52**, 8187–8196 (2019). <http://doi:10.1021/acs.macromol.9b01473>.

- [122] Chowdhury, M.; Freyberg, P.; Ziebert, F.; Yang, A. C.-M.; Steiner, U.; Reiter, G.: Segmental Relaxations have Macroscopic Consequences in Glassy Polymer Films. *Physical Review Letters*, **109**, 136102 (2012). <http://doi:10.1103/PhysRevLett.109.136102>.
- [123] Ho, C. C.; Khew, M. C.: Surface Free Energy Analysis of Natural and Modified Natural Rubber Latex Films by Contact Angle Method. *Langmuir*, **16**, 1407–1414 (2000). <http://doi:10.1021/la9816104>.
- [124] Ho, C. C.; Kondo, T.; Muramatsu, N.; Ohshima, H.: Surface Structure of Natural Rubber Latex Particles from Electrophoretic Mobility Data. *Journal of Colloid and Interface Science*, **178**, 442–445 (1996). <http://doi:10.1006/jcis.1996.0139>.
- [125] Ho, C. C.; Khew, M. C.: Surface Morphology of Pre-vulcanized Natural Rubber Latex Films by Atomic Force Microscopy: New Insight into the Pre-vulcanization Mechanism. *Langmuir*, **15**, 6208–6219 (1999). <http://doi:10.1021/la981601v>.
- [126] Chan, A. J.: *3D Time resolved Hetero-coagulation of soft latex and hard colloidal particles and the structuration of the resulting gel network*; Thèse.;
- [127] Abd Razak, S. B.; Hamzah, S.: Latex allergy studies: location of soluble protéins in latex examination gloves (1993), 299–307.
- [128] Priyadarshan, P. M.: *Biology of Hevea Rubber*; Springer International Publishing: Cham; ISBN 978-3-319-54504-2.
- [129] Nascimento, R. M. do; Ramos, S. M. M.; Bechtold, I. H.; Hernandes, A. C.: Wettability Study on Natural Rubber Surfaces for Applications as Biomembranes. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, **4**, 2784–2793 (2018). <http://doi:10.1021/acsbomaterials.8b00723>.
- [130] Wu, J.; Qu, W.; Huang, G.; Wang, S.; Huang, C.; Liu, H.: Super-Resolution Fluorescence Imaging of Spatial Organization of Proteins and Lipids in Natural Rubber. *Biomacromolecules*, **18**, 1705–1712 (2017). <http://doi:10.1021/acs.biomac.6b01827>.
- [131] Denesuk, M.; Smith, G. L.; Zelinski, B. J. J.; Kreidl, N. J.; Uhlmann, D. R.: Capillary Penetration of Liquid Droplets into Porous Materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, **158**, 114–120 (1993). <http://doi:10.1006/jcis.1993.1235>.
- [132] Bacri, L.; Brochard-Wyart, F.: Droplet suction on porous media. *The European Physical Journal E*, **3**, 87–97 (2000). <http://doi:10.1007/s101890070044>.
- [133] Aradian, A.; Raphaël, E.; de Gennes, P. G.: Dewetting on porous media with aspiration. *The European Physical Journal E*, **2**, 367 (2000). <http://doi:10.1007/s101890050019>.
- [134] Marmur, A.: Penetration and displacement in capillary systems of limited size. *Advances in Colloid and Interface Science*, **39**, 13–33 (1992). [http://doi:10.1016/0001-8686\(92\)80053-Z](http://doi:10.1016/0001-8686(92)80053-Z).
- [135] Bottier, C.: Biochemical composition of *Hevea brasiliensis* latex: A focus on the protein, lipid, carbohydrate and mineral contents. In *Advances in Botanical Research*; Elsevier, (2020); Vol. 93, pp. 201–237 ISBN 978-0-08-102995-4.
- [136] Arjunan, V.; Subramanian, S.; Mohan, S.: Fourier transform infrared and Raman spectral analysis of trans-1,4-polyisoprene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **57**, 2547–2554 (2001). [http://doi:10.1016/S1386-1425\(01\)00426-7](http://doi:10.1016/S1386-1425(01)00426-7).
- [137] Lu, F. J.; Hsu, S. L.: A Vibrational Spectroscopic Analysis of the Structure of Natural Rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, **60**, 647–658 (1987). <http://doi:10.5254/1.3536148>.
- [138] Li, G.-Y.; Koenig, J. L.: A Review of Rubber Oxidation. *Rubber Chemistry and Technology*, **78**, 355–390 (2005). <http://doi:10.5254/1.3547889>.
- [139] Connors, S. A.: *Chemical and Physical Characterization of the Degradation of Vulcanized Natural Rubber in the Museum Environment.*; Queen’s University, Kingston, ON, Canada,.; Vol. Master’s Thesis;

- [140] Connors, S. A.; Murray, A.; Paroli, R. M.; Delgado, A. H.; Irwin, J. D.: Spectroscopic Investigation of the Degradation of Vulcanized Natural Rubber Museum Artifacts. In *Historic Textiles, Papers, and Polymers in Museums*; Cardamone, J. M., Baker, M. T., Eds.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, (2000); Vol. 779, pp. 166–184 ISBN 978-0-8412-3652-3.
- [141] Narathichat, M.; Sahakaro, K.; Nakason, C.: Assessment degradation of natural rubber by moving die processability test and FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, **115**, 1702–1709 (2010). <http://doi:10.1002/app.31194>.
- [142] Rahmah, M.; Ahmad Khusyairi, A. R.; Nur Khairunnisya, H.; Siti Nurbalqis, M.: Oven Ageing versus UV Ageing Properties of Natural Rubber Cup Lump/EPDM Rubber Blend with Mangosteen Powder (MPP) as Natural Antioxidant. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **548**, 012014 (2019). <http://doi:10.1088/1757-899X/548/1/012014>.
- [143] Kim, I.-S.; Lee, B.-W.; Sohn, K.-S.; Yoon, J.; Lee, J.-H.: Characterization of the UV Oxidation of Raw Natural Rubber Thin Film Using Image and FT-IR Analysis. *Elastomers and Composites*, **51**, 1–9 (2016). <http://doi:10.7473/EC.2016.51.1.1>.
- [144] Perova, T. S.; Vij, J. K.; Xu, H.: Fourier transform infrared study of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) PHEMA. *Colloid & Polymer Science*, **275**, 323–332 (1997). <http://doi:10.1007/s003960050089>.
- [145] Abbott, T. P.; Nabetani, H.; Sessa, D. J.; Wolf, W. J.; Liebman, M. N.; Dukor, R. K.: Effects of Bound Water on FTIR Spectra of Glycinin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **44**, 2220–2224 (1996). <http://doi:10.1021/jf950340h>.
- [146] Ottewill, R. H.; Schofield, A. B.; Waters, J. A.; Williams, N. St. J.: Preparation of core-shell polymer colloid particles by encapsulation. *Colloid & Polymer Science*, **275**, 274–283 (1997). <http://doi:10.1007/s003960050081>.
- [147] Sasaki, H.; Tokoro, C.; Hayashi, H.: Colloidal Particle Processing Using Heterocoagulation. In *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces*; Ohshima, H., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, (2012); pp. 315–330 ISBN 978-1-118-13544-0.
- [148] Park, E. J.; Hong, S.; Park, D. W.; Shim, S. E.: Preparation of conductive PTFE nanocomposite containing multiwalled carbon nanotube via latex heterocoagulation approach. *Colloid and Polymer Science*, **288**, 47–53 (2010). <http://doi:10.1007/s00396-009-2120-2>.
- [149] Tao, S.; Yue, W.; Zhong, M.; Chen, Z.; Ren, Y.: Fabrication of Graphene-Encapsulated Porous Carbon–Metal Oxide Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 6332–6339 (2014). <http://doi:10.1021/am501551h>.
- [150] Maruyama, K.; Kawaguchi, M.; Kato, T.: Heterocoagulation behavior of poly(styrene-co-butadiene) and poly(butyl acrylate) at high particle concentrations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **189**, 211–223 (2001). [http://doi:10.1016/S0927-7757\(01\)00473-3](http://doi:10.1016/S0927-7757(01)00473-3).
- [151] Domenech, T.; Velankar, S.: Capillary-driven percolating networks in ternary blends of immiscible polymers and silica particles. *Rheologica Acta*, **53**, 593–605 (2014). <http://doi:10.1007/s00397-014-0776-0>.
- [152] Koos, E.; Willenbacher, N.: Capillary Forces in Suspension Rheology. *Science*, **331**, 897–900 (2011). <http://doi:10.1126/science.1199243>.
- [153] Tangboriboonrat, P.; Rakdee, C.: Preparation of carbon black/natural rubber latex masterbatch in bead form. *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 489–498 (2001). <http://doi:10.1002/app.1875>.
- [154] Jose, L.; Joseph, R.; Joseph, M. S.: Studies on Latex Stage Carbon Black Masterbatching of NR and its Blend with SBR. , 7.
- [155] Bowler, W. W.: Electrophoretic Mobility Study of Fresh Hevea Latex. **45**, 5.

- [156] Ho, C. C.: Changes in electrokinetic properties of natural rubber latex after surface chemical modifications. *Colloid & Polymer Science*, **267**, 643–647 (1989). <http://doi:10.1007/BF01410442>.
- [157] Martínez-Pedrero, F.; Alousque, F.; de Gaudemaris, B.; Berriot, J.; Gaboriaud, F.; Bremond, N.; Bibette, J.: Making an elastomeric composite material via the heteroaggregation of a binary colloidal dispersion. *Soft Matter*, **8**, 8752 (2012). <http://doi:10.1039/c2sm25441g>.
- [158] Minami, H.; Mizuta, Y.; Suzuki, T.: Preparation of Raspberry-like Polymer Particles by a Heterocoagulation Technique Utilizing Hydrogen Bonding Interactions between Steric Stabilizers. *Langmuir*, **29**, 554–560 (2013). <http://doi:10.1021/la3043507>.
- [159] Eggers, J.; Villermaux, E.: Physics of liquid jets. *Reports on Progress in Physics*, **71**, 036601 (2008). <http://doi:10.1088/0034-4885/71/3/036601>.
- [160] Duplat, J.; Innocenti, C.; Villermaux, E.: A nonsequential turbulent mixing process. *Physics of Fluids*, **22**, 035104 (2010). <http://doi:10.1063/1.3319821>.
- [161] Delichatsios, M. A.; Probstein, R. F.: Coagulation in turbulent flow: Theory and experiment. *Journal of Colloid and Interface Science*, **51**, 394–405 (1975). [http://doi:10.1016/0021-9797\(75\)90135-6](http://doi:10.1016/0021-9797(75)90135-6).
- [162] Kajiuchi, T.; Brock, J. R.: Coagulation of an aerosol in a laminar coaxial jet. *Journal of Colloid and Interface Science*, **83**, 66–76 (1981). [http://doi:10.1016/0021-9797\(81\)90010-2](http://doi:10.1016/0021-9797(81)90010-2).
- [163] Villermaux, E.; Duplat, J.: Coarse Grained Scale of Turbulent Mixtures. *Physical Review Letters*, **97**, 144506 (2006). <http://doi:10.1103/PhysRevLett.97.144506>.
- [164] Duplat, J.; Villermaux, E.: Mixing by random stirring in confined mixtures. *Journal of Fluid Mechanics*, **617**, 51–86 (2008). <http://doi:10.1017/S0022112008003789>.
- [165] Sugimoto, T.; Watanabe, Y.; Kobayashi, M.: Kinetics of Turbulent Hetero-Coagulation of Oppositely Charged Colloidal Particles (2015).
- [166] Richardson, L. F.: *Weather Prediction by Numerical Process*; Cambridge mathematical library; 2nd ed.; New York : Cambridge University Press: Cambridge; ISBN 978-0-521-68044-8.
- [167] Drozdov, A. D.; Dorfmann, A.: The payne effect for particle-reinforced elastomers. *Polymer Engineering & Science*, **42**, 591–604 (2002). <http://doi:10.1002/pen.10974>.
- [168] Lomholt, M. A.; Lizana, L.; Metzler, R.; Ambjörnsson, T.: Microscopic Origin of the Logarithmic Time Evolution of Aging Processes in Complex Systems. *Physical Review Letters*, **110**, 208301 (2013). <http://doi:10.1103/PhysRevLett.110.208301>.
- [169] Ngolemasango, F.; Ehabe, E.; Aymard, C.; Sainte-Beuve, J.; Nkouonkam, B.; Bonfils, F.: Role of short polyisoprene chains in storage hardening of natural rubber. *Polymer International*, **52**, 1365–1369 (2003). <http://doi:10.1002/pi.1225>.



RÉSUMÉ

Cette thèse étudie le phénomène de durcissement qui a lieu pendant le stockage des composites de latex de caoutchouc naturel et de noir de carbone fabriqués par hétérocoagulation. Ce procédé consiste à injecter à très grande vitesse une suspension aqueuse de noir de carbone dans du latex de caoutchouc naturel. Le matériau spongieux et très hydraté qui est obtenu est ensuite séché et mis en forme par malaxage ou pressage. Nous mesurons le durcissement des composites à l'aide de plusieurs méthodes rhéologiques parmi lesquelles la rhéologie de torsion et la viscosimétrie de Mooney. L'effet d'un grand nombre de paramètres est étudié : le mode de mise en forme des composites, l'environnement du stockage, la présence d'eau résiduelle, la température, la fraction massique de noir de carbone. Nous définissons des temps caractéristiques de durcissement dont la dépendance en température indique que le durcissement résulte d'un processus activé thermiquement. Les énergies d'activation sont peu dépendantes des paramètres expérimentaux et comparables à celle trouvée pour le caoutchouc naturel pur. Des expériences de gonflement en bon solvant montrent que le durcissement est associé à la formation d'un réseau de macromolécules interconnectées dont nous discutons l'origine en relation avec la microstructure du polyisoprène naturel et la présence de phospholipides et de protéines.

MOTS CLÉS

Hétérocoagulation, rhéologie de torsion, Structure/propriétés, Caoutchouc naturel, Noir de carbone

ABSTRACT

This thesis investigates the storage hardening of natural rubber and carbon black composites made by heterocoagulation. Heterocoagulation is a process that consists in injecting a carbon black slurry at high speed into a colloidal suspension of natural rubber. We obtain a squishy and highly hydrated material that is subsequently dried and processed using an internal mixer or a mechanical press. The hardening is characterized using various rheological techniques among which torsional rheology and Mooney viscosimetry. Many parameters are investigated: the processing technique, the storage environment, the presence of residual water, temperature, the carbon black content. We define characteristic times of hardening whose temperature dependence indicates that the hardening results from an activated process. The energies of activation are nearly independent of the experimental parameters and compare well to that found in natural rubber. Swelling experiments in good solvent show that hardening is associated with the buildup of an interconnected network of macromolecules. We discuss the origin of this network in relation with the microstructure of natural polyisoprene and the presence of phospholipids and proteins.

KEYWORDS

Heterocoagulation, Torsional rheology, Structure/properties, Natural Rubber, Carbon Black