

REPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de Technologie
Thèse de Doctorat LMD

Présentée par :

BOUKFESSA Hind

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT LMD** en :

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE
MATÉRIAUX COMPOSITES A MATRICES
CHARGÉES DE TYPE : NR/NBR/C ET NR/NBR/G

Devant le jury composé de :

Mr BENMOUNAH	Abdelbaki	Professeur	UMB/Boumerdès	Président
Mr BEZZAZI	Boudjema	Professeur	UMB/Boumerdès	Directeur
Mr AIT TAHAR	Kamel	Professeur	UAMO/Bouira	Examineur
Mr KHERIBET	Rabia	Professeur	UMB/Boumerdès	Examineur
Mr HEMMOUCHE	Larbi	Maitre Conférence A	EMP/Alger	Examineur

Année Universitaire 2021/2022

Dédicaces

À l'âme de mon père, à l'âme de mon frère ;

À mon adorable maman ;

À mon époux et mes filles Malak et Sirine ;

À ma famille.

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (URMPE), de l'université M'Hamed Bougara de Boumerdès et à l'entreprise de fabrication des produits en caoutchouc Technoflex, Barraki., Alger.

J'adresse mes remerciements à mon Directeur de thèse Monsieur le Professeur **BEZZAZI Boudjema** pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail.

Je remercie également Monsieur le Professeur **BENMOUNAH Abdelbaki** directeur de l'unité de recherche URMPE pour la facilitation du travail au niveau de l'unité.

Je voudrais également remercier les responsables et le staff technique de l'entreprise Technoflex de m'avoir accueilli au sein de leur entreprise et de m'avoir permis de réaliser ce travail dans de bonnes conditions.

Je remercie vivement monsieur le Professeur **BENMOUNAH Abdelbaki** pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury chargé de l'évaluation de mon travail. Un grand merci pour monsieur le professeur **AIT TAHAR Kamel** pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur. J'exprime également ma sincère gratitude envers monsieur le professeur **KHERIBET Rabia** et monsieur le docteur **HEMMOCHE Larbi** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je souhaite également remercier Madame **Houyem**, ingénieure à l'entreprise Technoflex, pour son aide quant à l'élaboration des matériaux vulcanisés et madame **Yasmine** et madame **Imane**, ingénieures à l'Académie Militaire de Cherchell pour leur implication dans la caractérisation par FTIR et ATG et qui m'ont aidé aux moments difficiles. Je tiens également à remercier toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont apporté leur aide et leur soutien.

Enfin, mes dernières pensées vont envers ma famille et mes amis, pour leurs encouragements et leur soutien tout au long de ces quatre années.

Résumé

Les élastomères chargés sont de plus en plus employés dans de nombreux domaines industriels grâce à leurs propriétés mécaniques particulières, notamment leur capacité à subir de grandes déformations d'une part, et à dissiper de l'énergie d'autre part.

Cette utilisation nécessite une bonne maîtrise de leurs propriétés mécaniques et leurs propriétés physico-chimiques.

Ce travail consiste à étudier l'effet de l'incorporation de particules carbonées, à savoir le noir de carbone N330 et la poudre de graphite à différentes tailles granulométriques (20, 40, 63 et 80 μm), sur les propriétés physico-chimiques, rhéologiques et mécaniques des matériaux élastomères NR et NBR ainsi que sur leur réponse tribologique par usure.

L'objectif est de déterminer le taux de charge optimal et la taille granulométrique qui donne le meilleur comportement mécanique et la bonne résistance à l'usure.

Mots-clés : Caoutchouc naturel, caoutchouc nitrile, Noir de carbone, graphite, propriétés mécaniques, frottement par usure.

Abstract

Filled elastomers are used in many industrial fields thanks to their particular mechanical properties, in particular their capacity to undergo large deformations and to dissipate energy.

This use requires a good mastery of their mechanical properties and their physicochemical properties.

This work studies the effect of the incorporation of carbonaceous particles, namely carbon black N330 and graphite powder with different particle size (20, 40, 63 and 80 μm), on the physicochemical, rheological and mechanical properties of NR and NBR elastomer materials as well as their tribological response by wear.

The objective is to determine the optimum load and the particle size of filler, which gives the best mechanical behavior, and good wear resistance.

Keywords: Natural rubber, nitrile rubber, Carbon black, graphite, mechanical properties, wear friction.

ملخص

تُستخدم اللدائن المملوءة في العديد من المجالات الصناعية وهذا نظرا لخصائصها الميكانيكية الخاصة، ولا سيما قدرتها على الخضوع إلى تغيرات كبيرة من ناحية وتبديد الطاقة من ناحية أخرى.

إن هذا الاستخدام يتطلب معرفة جيدة لخصائصها الميكانيكية وخصائصها الفيزيائية والكيميائية.

يهدف هذا العمل على دراسة تأثير إضافة الجسيمات الكربونية، والمتمثلة في أسود الكربون ومسحوق الجرافيت بأحجام جزيئات مختلفة على الخصائص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية والريولوجية للمطاط الطبيعي ومطاط النتريل وكذلك استجابتهم التريولوجية عن طريق التآكل بالاحتكاك.

الهدف هو تحديد كمية وحجم الحبوب الصلبة اللذان يعطي أفضل سلوك ميكانيكي ومقاومة جيدة للمواد المركبة من المطاط.

الكلمات المفتاحية: المطاط الطبيعي، مطاط النتريل، أسود الكربون، الجرافيت، الخواص الميكانيكية، احتكاك التآكل بالاحتكاك.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique.....	5
1.1 Généralités sur les élastomères.....	5
1.1.1 Structure des élastomères.....	5
1.1.2 Nécessité de la vulcanisation.....	6
1.1.3 Nécessité du renforcement.....	8
1.1.4 Formulation des élastomères.....	9
1.1.5 Élaboration et mise en forme.....	10
1.2 Mélange binaire d'élastomères.....	12
1.2.1 Miscibilité de polymères.....	12
1.2.2 Localisation de la charge.....	13
1.2.3 Ajout d'agent comptabilisant.....	14
1.3 Matériaux de l'étude.....	15
1.3.1 Caoutchouc naturel.....	15
1.3.2 Caoutchouc nitrile.....	16
1.3.3 Noir de carbone.....	17
1.3.4 Poudre de graphite.....	18
Chapitre 2 : Propriétés des élastomères chargés.....	19
2.1 Propriétés morphologiques et spectrales.....	20
2.2 Densité de réticulation.....	21
2.3 Comportement rhéologique.....	23
2.4 Stabilité thermique.....	25
2.5 Propriétés mécaniques.....	26
2.5.1 Comportement mécanique en traction.....	27
2.5.2 Comportement viscoélastique.....	31
2.6 Comportement tribologique.....	33
Chapitre 3 : Matériaux et méthodes de préparation et de caractérisation.....	36
3.1 Matériaux de l'étude.....	37
3.1.1 Matrice polymère.....	37
3.1.2 Charge renforçante.....	37
3.1.3 Système de vulcanisation.....	38
3.1.4 Aents de protection.....	38
3.2 Formulation et mise en œuvre.....	39
3.2.1 Mélanges retenus.....	39

3.2.2 Mélangeage.....	40
3.2.3 Vulcanisation et mise en forme.....	42
3.3 Tests et techniques de caractérisation..	43
3.3.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	43
3.3.2 Analyse par fluorescence X (FRX).....	43
3.3.3 Analyse granulométrique.....	43
3.3.4 Mesure de la densité.....	44
3.3.5 Analyse morphologique (MEB).....	44
3.3.6 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	45
3.3.7 Caractérisation rhéologique.....	45
3.3.8 Test de gonflement.....	46
3.3.9 Essai de dureté.....	47
3.3.10 Essai de traction.....	47
3.3.11 Essai d'abrasion.....	48
Chapitre 4 : Caractérisation des mélanges NR/NBR/Noir de carbone	49
4.1 Caractérisation morphologique	50
4.2 Comportement rhéologique.....	50
4.3 Mesure de gonflement.....	52
4.4 Masse volumique.....	54
4.5 Stabilité thermique.....	55
4.6 Essai de dureté.....	57
4.7 Essai de traction.....	58
4.8 Comportement à l'abrasion.....	60
Chapitre 5 : Caractérisation des mélanges NR/NBR/Graphite	62
5.1 Caractérisation de la charge.....	63
5.1.1 Caractérisation morphologique (MEB).....	63
5.1.2 Analyse spectrale infrarouge.....	63
5.1.3 Fluorescence des rayons X.....	64
5.1.4 Diffraction des rayons X.....	64
5.1.5 Caractérisation granulométrique.....	65
5.2 Caractérisation des mélanges NR/NBR/Graphite	66
5.2.1 Caractérisation morphologique.....	66
5.2.2 Comportement rhéologique.....	66
5.2.3 Mesure de gonflement.....	70
5.2.4 Masse volumique.....	72
5.2.5 Stabilité thermique.....	73

5.2.6 Essai de dureté.....	76
5.2.7 Essai de traction.....	76
5.2.8 Comportement à l'abrasion.....	78
Conclusion générale et perspectives	80
Références bibliographiques	83
Annexes	90
Liste des publications et communications	95

Liste des figures

Chapitre 1 :

Figure 1.1.	Élastomère non réticulé sous forme de pelote statique.....	05
Figure 1.2.	Formation d'un réseau 3D par les ponts soufrés.....	06
Figure 1.3.	Courbe rhéométrique type.....	07
Figure 1.4.	Variation des propriétés mécaniques avec la densité de réticulation.....	08
Figure 1.5.	Schéma de l'évolution de la morphologie du mélange binaire.....	13
Figure 1.6.	Localisation sélective de la charge dans un mélange binaire d'élastomères..	14
Figure 1.7.	Structure chimique du caoutchouc naturel NR.....	15
Figure 1.8.	Structure chimique du caoutchouc nitrile NBR.....	16
Figure 1.9.	Structures formées par le noir de carbone.....	17

Chapitre 2 :

Figure 2.1.	NBR chargé en graphite : (a) Gr micrométrique, (b) Gr submicrométrique, (c) Gr expansé, (d) Gr sphérique.....	20
Figure 2.2.	Spectre DRX des composites NBR/Graphène.....	21
Figure 2.3.	Schéma de gonflement du polymère par un solvant.....	22
Figure 2.4.	Influence de la température et la teneur en NC sur le taux de gonflement...	22
Figure 2.5.	Influence de la taille et la teneur en graphite sur le taux de gonflement.....	23
Figure 2.6.	Influence de la taille et de la teneur en graphite sur le couple M_H	24
Figure 2.7.	Courbes ATG des mélanges NBR/OGe.....	26
Figure 2.8.	Courbes ATG des mélanges NR/rGO.....	26
Figure 2.9.	Courbe type contrainte-déformation d'un élastomère.....	28
Figure 2.10.	Évolution (a) de la contrainte à la rupture et (b) de l'allongement à la rupture en fonction de la teneur et la taille du graphite.....	29
Figure 2.11.	Courbes de traction des nanocomposites XNRB chargés par l'OGe à différentes fractions massiques.....	30
Figure 2.12.	Evolution du module élastique en fonction de la température.....	31
Figure 2.13.	Evolution du COF et du taux d'usure en fonction de la teneur en OGe (a) Voie sèche (b) Voie humide.....	34
Figure 2.14.	Effet de la charge et de la force sur le COF et le Taux d'usure.....	35

Chapitre 3 :

Figure 3.1.	Mélangeur à deux cylindres.....	41
-------------	---------------------------------	----

Figure 3.2.	Schemas de l'élaboration et la mise en forme des composites.....	42
-------------	--	----

Chapitre 4 :

Figure 4.1.	Micrographie MEB des composites NR/NBR/50NC.....	50
Figure 4.2.	t_{s2} et t_{90} des composites NR/NBR/NC.....	51
Figure 4.3.	M_L , M_H et M_H-M_L des composites NR/NBR/NC.....	52
Figure 4.4.	Taux de gonflement des composites NR/NBR/NC en fonction de la température.....	53
Figure 4.5.	Densité des composites NR/NBR/NC.....	54
Figure 4.6.	Courbe ATG des composites NR/NBR/NC.....	55
Figure 4.7.	Courbe dTG des composites NR/NBR/NC.....	56
Figure 4.8.	Dureté Shore A des composites NR/NBR/NC.....	59
Figure 0.9.	Contrainte à la rupture des composites NR/NBR/NC.....	59
Figure 4.10.	Module d'élasticité des composites NR/NBR/NC.....	60
Figure 0.11.	Allongement à la rupture des composites NR/NBR/NC.....	60
Figure 4.12.	Résistance à l'abrasion des composites NR/NBR/NC.....	61

Chapitre 5 :

Figure 5.1.	Micrographie MEB de la poudre de graphite.....	63
Figure 5.2.	Spectre infrarouge de la poudre de graphite.....	63
Figure 5.3.	Spectre DRX de la poudre de graphite.....	64
Figure 5.4.	Distribution granulométrique de la poudre de graphite.....	65
Figure 5.5.	Micrographie MEB des composites NR/NBR/50Gr.....	66
Figure 5.6.	t_{s2} et t_{c90} des composites NR/NBR (a) Gr20 (b) ; Gr40 (c); Gr63 et (d) Gr80.....	67
Figure 5.7.	(a) t_{s2} et (b) t_{90} des composites NR/NBR/Gr.....	68
Figure 5.8.	M_L , M_H et M_H-M_L des composites NR/NBR/Gr : (a) Gr20 (b); Gr40 (c); Gr63 et (d) Gr80.....	69
Figure 5.9.	M_L , M_H et M_H-M_L des composites NR/NBR/Gr.....	70
Figure 5.10.	Taux de gonflement des composites NR/NBR/Gr.....	71
Figure 5.11.	Taux de gonflement des composites NR/NBR/Gr: (a) Gr20 (b); Gr40 (c); Gr63 et (d) Gr80.....	72
Figure 5.12.	Densité des mélanges NR/NBR/Gr.....	73
Figure 5.13.	Courbe ATG des composites NR/NBR/Gr.....	74
Figure 5.14.	Courbe dTG des composites NR/NBR/C.....	75

Figure 0.15.	Dureté des mélanges NR/NBR/Gr.....	76
Figure 5.16.	Contrainte à la rupture des mélanges NR/NBR/Gr.....	77
Figure 5.17.	Module d'élasticité des mélanges NR/NBR/Gr.....	77
Figure 5.18.	Allongement à la rupture des composites NR/NBR/Gr.....	78
Figure 5.19	Résistance à l'abrasion des composites NR/NBR/Gr.....	79

Liste des tableaux

Chapitre 2 :

Tableau 2.1.	COF et Taux d'usure des composites XNRB/GE.....	34
--------------	---	----

Chapitre 3 :

Tableau 3.1.	Caractéristiques physiques de la poudre de Noir de carbone.....	37
--------------	---	----

Tableau 0.2.	Formulation des composites élastomères.....	40
--------------	---	----

Chapitre 4 :

Tableau 0.1.	Paramètres rhéologiques des composites NR/NBR/NC.....	50
--------------	---	----

Tableau 4.2.	Taux de gonflement des composites NR/NBR/NC.....	53
--------------	--	----

Tableau 0.3.	Densité des composites NR/NBR/NC.....	54
--------------	---------------------------------------	----

Tableau 4.4.	Propriétés thermiques des composites NR/NBR/NC.....	57
--------------	---	----

Tableau 4.5.	Dureté Shore A des composites NR/NBR/NC.....	57
--------------	--	----

Tableau 4.6.	Propriétés mécaniques des composites NR/NBR/NC.....	59
--------------	---	----

Tableau 4.7.	Perte relative de volume des composites NR/NBR/NC.....	61
--------------	--	----

Chapitre 5 :

Tableau 5.1.	Composition minérale de la poudre de graphite.....	64
--------------	--	----

Tableau 5.2.	Propriétés thermiques des composites NR/NBR/Gr.....	75
--------------	---	----

Annexe I

Tableau I.1	Propriétés des composites NR/NBR/NC.....	90
-------------	--	----

Annexe II

Tableau II.1.	Propriétés rhéologiques des composites NR/NBR/Graphite.....	91
---------------	---	----

Tableau II.2.	Taux de gonflement des composites NR/NBR/Graphites.....	92
---------------	---	----

Tableau II.3.	Densité des composites NR/NBR/Graphite.....	93
---------------	---	----

Tableau II.4.	Propriétés mécaniques des composites NR/NBR/Graphite.....	94
---------------	---	----

Introduction générale

Les élastomères font partie de la grande famille des polymères et désignent aujourd'hui d'une façon générale tous les caoutchoucs, naturels ou synthétiques dont les propriétés sont étroitement liées au caractère aléatoire de la distribution et de la nature de leurs chaînes macromoléculaires.

Aujourd'hui, l'utilisation des élastomères est en pleine croissance dans plusieurs secteurs de l'industrie, en particulier dans le domaine de l'automobile, l'aéronautique ou encore l'infrastructure. De tels domaines deviennent de plus en plus exigeants en ce qui concerne les performances des pièces et leur fiabilité. Cette utilisation concerne principalement des pièces qui sont liées à la sécurité et qui sont soumises à de fortes sollicitations statiques ou dynamiques (les semelles de chaussures, les pneumatiques, les organes de suspension automobile et les joints d'étanchéité). De ce fait, une bonne connaissance des caractéristiques mécaniques et physiques de ces matériaux permettra d'améliorer la conception et d'élargir leurs domaines d'utilisation, tout en assurant leur durabilité et fiabilité.

En effet, les élastomères présentent des propriétés mécaniques uniques d'élasticité, d'extensibilité et une grande capacité à dissiper de l'énergie. Les nombreuses formulations disponibles offrent la possibilité de mettre en œuvre des matériaux très spécifiques en fonction de l'application désirée. Dans ces formulations interviennent des charges, couplées à des accélérateurs sulfureux de vulcanisation, qui pour leur majorité améliorent considérablement leurs propriétés de rigidité et de dissipation de l'énergie. En plus, le renforcement des élastomères peut également améliorer la résistance à l'usure et la résistance mécanique au vieillissement, à la traction et à l'abrasion.

Cependant, les propriétés mécaniques des élastomères chargés sont fortement influencées par l'état de dispersion de la charge au sein de la matrice polymère, par les interactions charge-charge

et charge-matrice et par l'état de réticulation de la matrice. À cet effet, pour chaque composition, la taille et le taux optimal de la charge renforçante doivent être déterminés, afin de répondre au cahier de charge exigé.

Pour cela, une dispersion homogène et un transfert efficace de contrainte interfaciale sont les principaux défis pour un renforcement efficace en raison de la différence de la chimie de surface des particules par rapport à la matrice élastomère et de l'agrégation des particules entre elles.

Ces dernières années, les mélanges d'élastomères renforcés par des particules solides attirent beaucoup l'attention des chercheurs et des industriels, et cela a pour but d'élargir leur domaine d'utilisation. Cependant, il existe plusieurs facteurs qui ont un impact potentiel sur la morphologie et les propriétés finales du matériau composite. La microstructure du mélange et la dispersion de la charge au sein des différentes phases du mélange polymères contrôlent les propriétés désirées. D'une autre part, les propriétés tribologiques des caoutchoucs sont très limitées, de ce fait des particules lubrifiantes anti-usure doivent être ajoutées à la matrice élastomère pour réduire le frottement et l'usure, dont les mécanismes où l'usage de lubrifiants conventionnels ne peut être envisagé.

Le graphite est couramment utilisé comme lubrifiant solide suite aux faibles liaisons inter-couches de type Van der Waals qui permettent leur glissement sous faible contrainte de cisaillement. Pour de nombreux élastomères, l'ajout du graphite permet de diminuer l'usure, mais avec toutefois une altération des propriétés mécaniques.

C'est dans ce contexte que le présent sujet de thèse a été lancé. L'objectif du travail est d'étudier l'influence du taux de la charge renforçante sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et tribologiques des matrices caoutchouteuses. L'étude portera sur l'élaboration de matériaux composites à matrice élastomère, de type caoutchouc naturel (NR) et caoutchouc nitrile (NBR), chargés par deux allotropes du carbone à savoir le noir de carbone et la poudre de graphite.

Le travail s'appuiera sur des essais expérimentaux portant sur la détermination des propriétés physico- chimiques et mécaniques des élastomères chargés et non chargés, et cela dans le but de **déterminer le taux optimal de charge qui donne le meilleur comportement mécanique et une bonne résistance à l'abrasion tout en ayant de bonnes propriétés physico-chimiques.**

Pour atteindre les objectifs, le travail est basé sur les éléments expérimentaux suivants :

- Une élaboration des mélanges chargés en noir de carbone et en graphite, à différentes teneurs et tailles granulométriques.
- Une caractérisation rhéologique des mélanges crus, et cela dans le but de déterminer les paramètres cinétiques de vulcanisation.
- Une caractérisation physico-chimique et mécanique des vulcanisats.
- Une étude au comportement à l'usure des composites élaborés.

Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres et sera structuré de la façon suivante :

Le premier chapitre présente quelques généralités sur les élastomères, et notamment les différentes propriétés physico-chimiques des élastomères liées à leur structure moléculaire particulière. Les caractéristiques de la matrice ainsi que le rôle de la vulcanisation et la nécessité du renforcement seront précisées. Ensuite, la microstructure et le comportement mécanique des élastomères chargés seront décrits. Dans un second lieu, une description des matériaux d'étude et leurs propriétés physico-chimiques va être établie.

Le deuxième chapitre présente une synthèse des principaux résultats issus de la littérature concernant l'influence des interactions charge-charge et charge-polymère sur les propriétés microscopiques et macroscopiques des caoutchoucs chargés par les allotropes du carbone.

Le troisième chapitre décrit en détail le protocole d'élaboration et de mise en forme des élastomères chargés. Ensuite, les essais et les techniques de caractérisation pour déterminer les propriétés microstructurales et macrostructurales.

La suite du manuscrit présente les résultats obtenus et leurs discussions.

Le quatrième chapitre présente les propriétés rhéologiques et physico-chimiques des composites NR/NB chargés en noir de carbone à différentes teneurs en charge. Ensuite, les propriétés mécaniques seront étudiées au moyen d'essais de dureté et de traction uni-axiale. De plus, le comportement à l'usure des composites sera déterminé.

Le cinquième chapitre est dédié à une caractérisation structurale et physico-chimique de la poudre de graphite. Ensuite à la caractérisation rhéologique, physico-chimique et mécanique des composites NR/NBR chargés en graphite à différentes teneurs et à différentes tailles granulométriques.

À la fin, une conclusion générale terminera ce manuscrit qui fournira une synthèse globale du travail réalisé, soulignera les résultats importants et cela dans le but de déterminer les mélanges qui donnent le meilleur comportement mécanique et tribologique. Ainsi, des perspectives de développement de ces sujets envisageables sont dressées.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Ce chapitre a pour but de décrire le contexte général dans lequel s'inscrit cette étude et donner quelques notions relatives aux matériaux élastomères, afin d'aborder dans de bonnes conditions les chapitres suivants.

Dans un premier temps, quelques généralités sur les élastomères, à savoir leur structure, leurs caractéristiques physico-chimiques et mécaniques et leur mise en œuvre sont présentées. Ensuite, les mélanges d'élastomères, leur compatibilité et leur miscibilité ainsi que leur mécanisme de renforcement sont détaillés. Enfin, les matériaux utilisés dans cette étude à savoir la matrice et le renfort sont détaillés en mettant l'accent sur leurs propriétés physico-chimiques.

1.1 Généralités sur les élastomères

1.1.1 Structure des élastomères

Les élastomères sont des polymères amorphes constitués de l'enchaînement covalent et répété d'un monomère sous forme de très longues chaînes enchevêtrées (figure 1.1). Ces matériaux désignent tous les caoutchoucs naturels ou synthétiques dont les propriétés sont étroitement liées au caractère aléatoire de la distribution et de la nature des chaînes macromoléculaires [1]. Cet enchevêtrement physique des macromolécules contribue en partie à la cohésion de l'ensemble qui, en plus, renforcée par des liaisons secondaires de type Van der Waals de faible énergie [2].



Figure 1.1. Élastomère non réticulé sous forme de pelote statique [3].

Le caoutchouc naturel possède d'excellentes caractéristiques physico-chimiques et mécaniques et une très bonne tenue à basse température. À l'inverse, il présente une mauvaise résistance aux huiles et aux solvants usuels, une relative imperméabilité aux gaz et une durée de vie assez limitée si les conditions de vieillissement sont sévères [3].

Pour remédier à ces inconvénients, les élastomères de synthèse fournissent une large palette de propriétés et d'utilisation. Les caoutchoucs synthétiques sont issus de dérivés de pétrole, à l'exception des silicones qui sont d'origine minérale [4]. Il existe environ une quinzaine de familles de caoutchouc synthétique, qui sont regroupées en trois catégories [5] :

- **Caoutchoucs à usage général** : sont utilisés dans le domaine du pneumatique, tels que le styrène-butadiène SBR, le butadiène et l'isoprène de synthèse.

- **Caoutchoucs à usage spécial** : sont employés dans l'automobile, le bâtiment, et l'électroménager, tels que le polychloroprène, le butadiène-nitrile, l'éthylène propylène EPDM et le butyle.
- **Caoutchoucs à usage très spécial** : sont utilisés dans l'automobile, l'électronique et le secteur électrique, tels que les silicones, les fluoroélastomères et les polyacrylates.

1.1.2 Nécessité de la vulcanisation

La cohésion de l'élastomère est assurée par le biais d'interactions physiques (enchevêtrement moléculaire). Aux grandes déformations et après désenchevêtrement des chaînes, il y a prédominance du caractère visqueux provenant du glissement des chaînes les unes par rapport aux autres, puisque le caoutchouc se trouve à température ambiante loin au-dessus de sa transition vitreuse [2]. Afin de pallier à ce phénomène, un agent réticulant est introduit à température élevée afin de créer des jonctions entre les différentes chaînes de l'élastomère, préalablement enchevêtrées [3]. Ce qui engendre la création de fortes liaisons covalentes entre les chaînes de l'élastomère et la formation d'un réseau tridimensionnel et l'obtention d'une seule molécule (figure 1.2). Ainsi, il est possible d'éviter l'écoulement du matériau sans supprimer la flexibilité des chaînes [6] et le matériau résultant devient plus élastique et moins plastique [7].

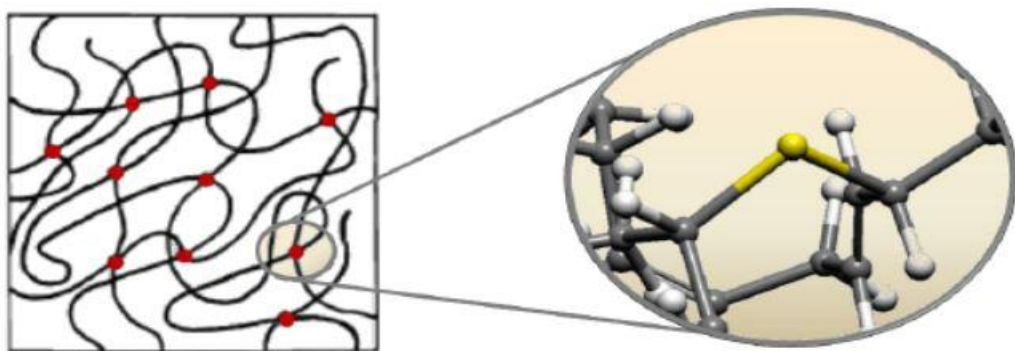


Figure 1.2. Formation d'un réseau 3D par les ponts soufrés [3].

La réticulation peut être réalisée de différentes manières selon l'élastomère : soit par ajout de peroxydes au sein des sites actifs de l'élastomère, soit par l'action d'un agent vulcanisant au niveau

des instaurations de la chaîne hydrocarbonée [4]. De plus, le temps et la température de vulcanisation sont des paramètres fondamentaux de la réticulation et peuvent influencer considérablement l'architecture du réseau élastomère, et donc les propriétés finales du matériau [8]. L'obtention des conditions optimales de réticulation des élastomères nécessite des essais rhéométriques sur des mélanges à l'état cru.

Lors d'un essai rhéologique, la courbe rhéométrique obtenue traduit le couple fourni pour maintenir l'amplitude des oscillations constante en fonction du temps (figure 1.3). Cette courbe est subdivisée en trois parties :

- La première zone d'induction donne le temps à la vulcanisation pour débiter (t_{s2}).
- La deuxième zone, où la pente est plus prononcée, représente la réaction de réticulation du mélange.
- La troisième zone est un plateau qui indique que le mélange est vulcanisé et atteint une bonne résistance à la température de vulcanisation.

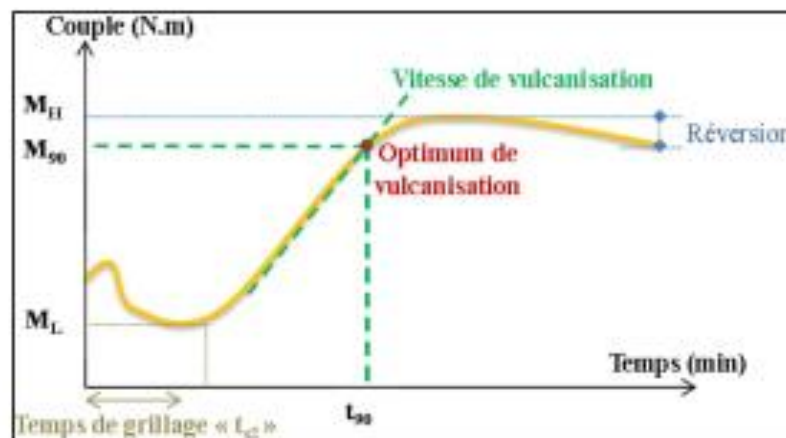


Figure 1.3. Courbe rhéométrique type[9].

Durant les premières secondes, la mise en température de l'échantillon entraîne une chute du couple jusqu'à une valeur minimale M_L qui traduit la viscosité initiale du mélange à la température

de vulcanisation. Ensuite, l'augmentation du couple jusqu'à une valeur maximale M_H correspond à la formation des ponts soufrés de réticulation.

D'un autre côté, la densité de réticulation pilote aussi le comportement global du matériau. Elle détermine les propriétés statiques et dynamiques de l'élastomère (figure 1.4).

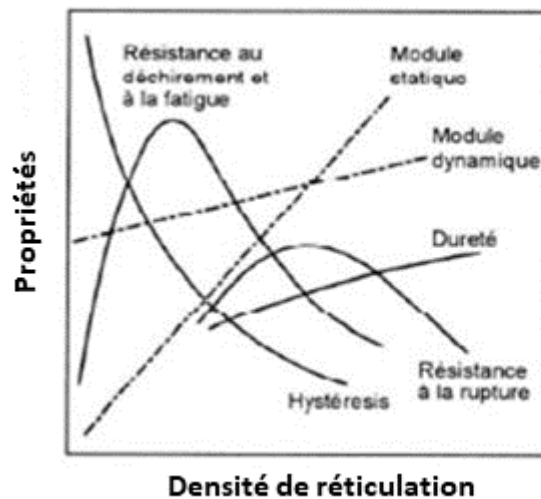


Figure 1.4. Variation des propriétés mécaniques avec la densité de réticulation [3].

En effet, certaines propriétés mécaniques sont améliorées lorsque le degré de réticulation augmente, tandis que d'autres se dégradent. Donc, il n'existe pas un caoutchouc « idéal » remplissant toutes les fonctions souhaitées, mais il existe un compromis de propriétés.

1.1.3 Nécessité du renforcement

Un élastomère vulcanisé possède des propriétés élastiques stables mais des caractéristiques mécaniques et chimiques faibles ; ce qui limite son utilisation dans une large gamme d'applications industrielles [10]. En effet, la rigidité, la résistance à l'abrasion ou à la fatigue et la conservation d'une bonne élasticité, malgré des sollicitations répétées et quelles que soient les conditions extérieures, sont des facteurs essentiels pour une pièce en élastomère [11].

Pour remédier à ces contraintes, une charge renforçante est introduite dans la matrice polymérique, afin d'élargir son domaine d'utilisation et réduire le coût du matériau fini dans certains cas. En

fonction des caractéristiques intrinsèques de la charge, les propriétés du matériau en découleront. Ces charges sont classées en deux catégories distinctes [12] :

- **Les charges renforçantes ou semi renforçantes** : ce sont essentiellement les noirs de carbone, les silices, les kaolins et les carbonates de calcium.
- **Les charges inertes ou diluantes** : telles que les craies et les talcs qui sont souvent utilisés en association avec la charge renforçante pour réduire le cout du produit fini.

De plus, l'effet renforçant est également lié à des paramètres caractérisant la charge, à savoir [13]:

- **La structure (nano ou micrométrique)** : qui résulte de la formation d'agrégats de particules individuelles associées entre elles.
- **La surface spécifique** : elle est d'autant plus élevée que la taille des particules est faible.
- **L'activité chimique (fonctions de surface)** : permettant ainsi d'améliorer la compatibilité charge/matrice et en conséquence les propriétés [14].

1.1.4 Formulation des élastomères

Afin de conférer aux élastomères des propriétés remarquables répondant aux exigences et de diminuer les coûts de revient, différents ingrédients y sont incorporés, qualifiés d'additifs. Une formulation courante en caoutchouc comprend essentiellement la *matrice polymère*, la *charge renforçante*, un *système de vulcanisation* (un agent vulcanisant, un accélérateur à effet retardé et un couple activateur), des *agents plastifiants* et des *agents protecteurs* [15].

- **La matrice** : détermine les propriétés physico-chimiques dépendant de sa structure. Elle est composée d'un seul élastomère ou un mélange d'élastomères [11].
- **La charge** : sert à augmenter le module d'élasticité et à diminuer le coût du matériau. Par exemple, la silice permet d'améliorer les propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture,

dissipation d'énergie,...) [16]. L'addition du noir de carbone permet une forte amélioration de la durée de vie en fatigue des matériaux vulcanisés [17].

- **Le système de vulcanisation** : la fixation du soufre au niveau des insaturations de la chaîne hydrocarbonée s'effectue par l'intermédiaire de réactions chimiques faisant intervenir des activateurs, tels que les oxydes métalliques, et des accélérateurs organiques afin de diminuer le temps de vulcanisation et limiter la quantité de soufre introduite [7], [15].
- **Les plastifiants** : il s'agit d'huiles paraffiniques, naphthéniques ou aromatiques. Ils facilitent la mise en œuvre du mélange en diminuant sa viscosité, ce qui permet de diminuer la température du mélange et assurer la bonne dispersion de la charge [5]. En plus, les plastifiants améliorent la tenue au froid des caoutchoucs vulcanisés.
- **Les protecteurs** : sont des dérivés aminés ou phénoliques, ajoutés pour ralentir le vieillissement de l'élastomère par la lumière, l'oxygène et l'ozone. Par exemple, l'ajout de cires paraffiniques microcristallines au mélange forme à la surface du caoutchouc une barrière physique qui assure la protection de l'élastomère [15].

1.1.5 Élaboration et mise en forme

La mise en œuvre des élastomères chargés est une étape déterminante car elle assure une bonne incorporation et une bonne dispersion des différents ingrédients. Cette opération s'effectue principalement en trois étapes : *le mélangeage, la mise en forme et/ou la vulcanisation.*

1.1.1.1 Mélangeage

L'objectif du mélangeage est d'incorporer et de bien disperser les différents ingrédients d'une formulation en caoutchouc. La qualité de cette opération dépend de plusieurs paramètres tels que la viscosité du polymère, la durée et l'ordre d'introduction des constituants [5], [18].

Le mélangeage est composé de trois phases : *la plastification* de l'élastomère, *l'incorporation* des constituants et *la finition* du mélange. Durant cette étape, les efforts de cisaillement sont

relativement élevés surtout lors de l'introduction de la charge. Cette augmentation de la viscosité est attribuée aux interactions physiques entre la matrice et le renfort. Après dés-agglomération des agrégats de la charge, la viscosité du mélange diminue [19]. Cette opération s'effectue en utilisant des mélangeurs *ouvert* ou *interne*.

- **Mélangeur ouvert (cylindres contrarotatifs) :** Ce mélangeur se compose de deux cylindres creux et horizontaux, tournants en sens inverse à des vitesses relativement faibles (10 à 20 tours/min). Le rapport des vitesses angulaires des cylindres est appelé « coefficient de friction », il varie généralement de 1.10 à 1.25 pour les élastomères qui nécessitent une plastification préliminaire comme le caoutchouc naturel [5].
- **Mélangeur interne (Banbury) :** il se compose d'une chambre dans laquelle tournent deux rotors en forme d'hélice (20 à 70 tours/min), le volume de la chambre étant limité par un obturateur ou par un piston ; qui a pour effet de tasser le mélange. A la partie supérieure du mélangeur se trouve la goulotte de chargement et à la partie inférieure, la trappe de déchargement [14]. Ce type de mélangeur est plus rapide et nécessite moins d'opérateurs et d'espace au sol.

1.1.1.2 Moulage et vulcanisation

La mise en forme des élastomères permet le moulage des mélanges selon la forme géométrique souhaitée et la formation des nœuds de réticulation par vulcanisation. [5]. Cette opération nécessite une grande pression et une haute température et elle s'effectue soit par *compression*, *extrusion* ou par *calandrage* [5].

- **Moulage par compression :** cette technique est simple moins couteuse. Elle permet la mise en forme et la vulcanisation des pièces en même temps. La pièce est vulcanisée dans un moule à l'aide d'une presse dont les plateaux sont portés à des températures comprises entre 150 et 200°C.

- **L'extrusion** : L'extrusion est un processus utilisé pour créer des objets d'un profil transversal fixe. Dans ce processus, les matériaux sont soumis à une extrusion à travers une filière sous température et pression contrôlées. Elle permet de réaliser des pièces de géométrie complexe et de pièce de grande longueur par rapport à leur section.
- **Le calandrage** : Une calandre se compose de deux ou plusieurs rouleaux mobiles opposés dans un cadre vertical. L'épaisseur du composé de caoutchouc est contrôlée en ajustant l'écart de pincement entre les rouleaux (3 mm au maximum). Cette technique est utilisée pour fabriquer des feuilles d'uniforme épaisseur et largeur.

1.2 Mélange binaire d'élastomères

Le mélange de polymères est un moyen pour développer de nouveaux matériaux en combinant deux ou plusieurs polymères, et cela afin d'avoir les caractéristiques principales de chaque polymère. Ce qui engendre une amélioration de la résistance mécanique, de la ténacité, de la stabilité thermique, de la résistance au vieillissement,... etc [20]. Cependant, la différence de structure moléculaire et d'affinité chimique de chaque polymère donne un mélange non miscible et donc des propriétés mécaniques inférieures à celle du polymère seul.

1.2.1 Miscibilité de polymères

Pour un mélange de polymères non miscibles, le contrôle de sa morphologie permet de déterminer ses propriétés finales. Selon la composition du mélange, du rapport de viscosité, du rapport d'élasticité et de la tension interfaciale, il existe plusieurs morphologies d'un mélange binaire d'élastomères (figure 1.5).

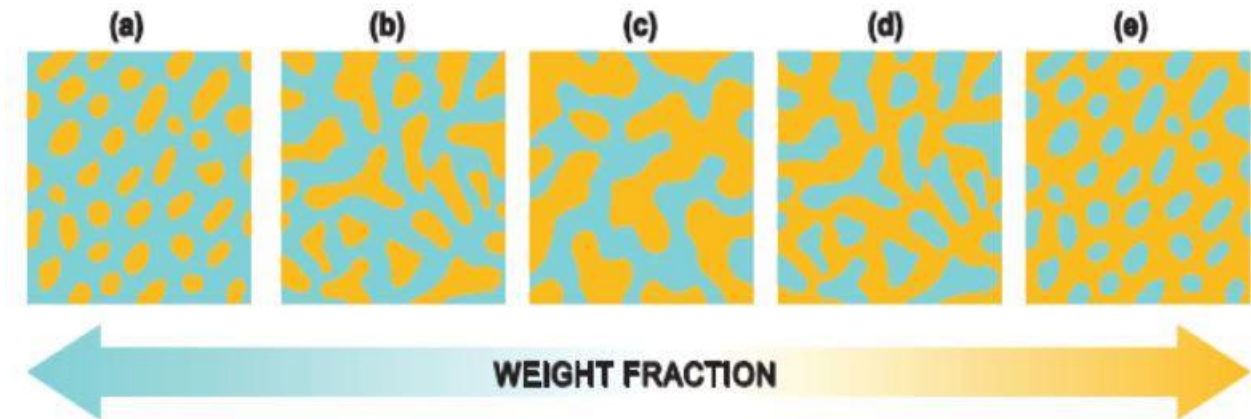


Figure 1.5. Schéma de l'évolution de la morphologie du mélange binaire [21].

À faible concentration de la phase minoritaire, une dispersion de cette phase est observée (figures 1.5 (a) et (e)). Lorsque la quantité de la phase dispersée augmente, la morphologie passe à une dispersion interconnectée (figures 1.5 (b) et (d)). L'augmentation de la phase dispersée interconnectée dans le mélange donne deux phases continues (figure 1.5 (c)).

Concernant les propriétés du mélange, elles sont dominées par celles de la phase majoritaire. Dans le cas de la co-continuité des phases, le mélange offre les propriétés de chaque phase [21].

1.2.2 Localisation de la charge

Pour un mélange d'élastomères chargés par des particules solides, la microstructure du mélange et la dispersion de la charge au sein de la matrice polymère contrôlent les propriétés désirées [22]. Dans un mélange binaire immiscible, la charge se localise soit uniformément dans les deux phases (figure 1.6 (a)), soit dans une seule phase (figure 1.6 (b)) ou à l'interface des deux polymères (figure I.6 (c)).

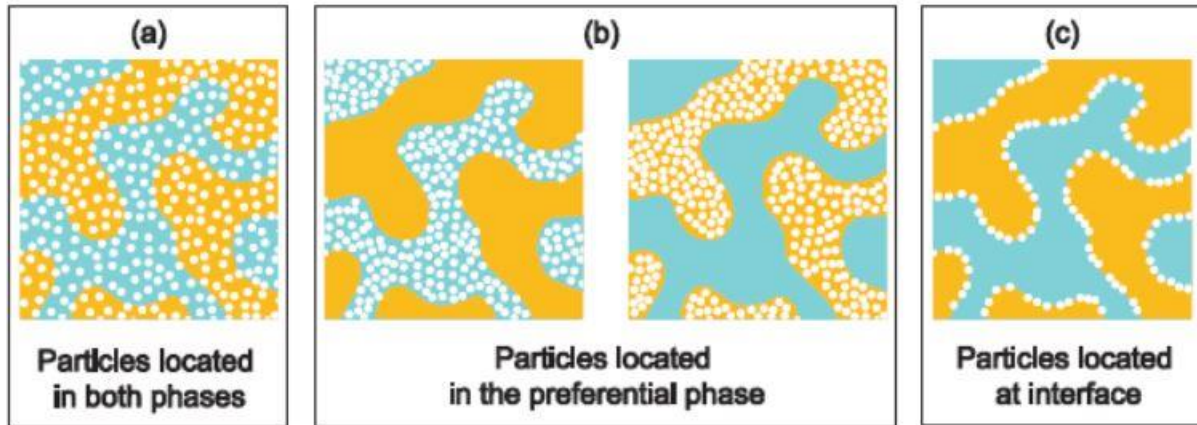


Figure 1.6. Localisation sélective de la charge dans un mélange binaire d'élastomères [20].

Cette localisation sélective de la charge est gouvernée par trois facteurs :

- **Facteur thermodynamique** : les particules solides ont tendance à migrer vers la phase qui a la meilleure affinité chimique. Cette affinité traduit la capacité de la charge à être mouillée par l'une ou l'autre phase de polymères [23].
- **Facteur cinétique** : dans certains cas, la localisation sélective de la charge dépend des propriétés physiques du polymère telles que la viscosité. La charge a tendance à se localiser préférentiellement dans la phase à faible viscosité [20], [24].
- **Facteur d'élaboration** : Durant la phase de mélangeage, la charge se localise dans un polymère par rapport à l'autre et cela selon l'ordre d'introduction des composants. Il existe trois méthodes d'incorporation des composants : soit les deux polymères et la charge ensemble ; soit les deux polymères, ensuite le renfort est ajouté ou la charge est malaxée avec un polymère et après le deuxième polymère est introduit [25].

1.2.3 Ajout d'agent comptabilisant

Dans certains cas, l'emploi d'un agent émulsifiant dans le mélange permet d'améliorer la dispersion de la charge au sein de la matrice polymère et donc avoir une bonne adhésion interfaciale [15].

Cet agent peut être un copolymère agissant comme un émulsifiant dans le mélange tel que le CTAB [26] ; ou par l'emploi des agents silanes dans le cas des caoutchoucs chargés par la silice et les silicates [15]. Ces derniers forment une liaison chimique entre la charge et la matrice permettant ainsi l'amélioration de la densité de réticulation et les propriétés mécaniques des composites [5].

De plus, l'utilisation de nanoparticules dans un mélange de polymères peut agir comme agents comptabilisant, en réduisant la taille de particules, ce qui permet une bonne adhésion interfaciale et donc une amélioration des propriétés mécaniques [11].

1.3 Matériaux de l'étude

1.3.1 Caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel (NR) provient du latex extrait de l'hévéa, arbre présent dans différentes régions du monde (Asie, Afrique, Amérique du sud) [27]. C'est un polyisoprène cis 1,4 obtenu par une polyaddition des monomères isoprènes (Figure 1.7).

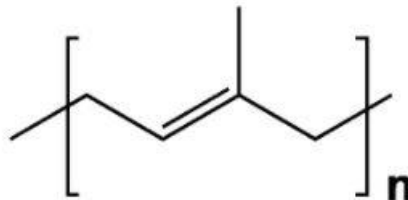


Figure 1.7. Structure chimique du caoutchouc naturel NR[28].

Il est disponible sous forme liquide concentrée de latex ou solide sous forme de feuilles fumées RSS (Rebbed Smoked Sheet). Et sous forme de granulé recompacté après séchage et spécifié techniquement TSR (Technically Specified Rubber) [29].

Le caoutchouc naturel présente d'excellentes propriétés physico-chimiques et mécaniques, notamment une bonne résilience, une bonne résistance à l'abrasion, à la déchirure et à la fatigue, une très faible accumulation de chaleur et une bonne isolation électrique [30]. Par conséquent, ce

polymère est largement utilisé dans les pneus, les adhésifs, les chaussures et les dispositifs médicaux.

À l'inverse, certaines caractéristiques font défaut, en particulier sa relative perméabilité aux gaz, une durée de vie assez limitée si les conditions de vieillissement sont sévères et un mauvais comportement vis-à-vis de la plupart des huiles et solvants usuels. Ce qui limite son utilisation dans des domaines industriels spécifiques [2].

1.3.2 Caoutchouc nitrile

Le caoutchouc nitrile (NBR) est un élastomère synthétique obtenu par la copolymérisation en émulsion du butadiène et d'acrylonitrile (Figure 1.8). Ce polymère est idéal pour les joints et les réservoirs des carburants. Mais il est désavantagé par ses faibles propriétés mécaniques et son coût relativement élevé [5]. Pour cela, le NBR est mélangé avec d'autres élastomères pour améliorer ses propriétés mécaniques [30].

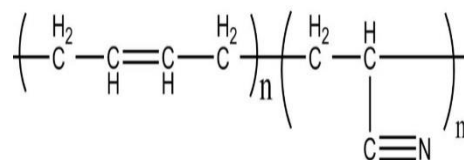


Figure 1.8. Structure chimique du caoutchouc nitrile NBR[31].

La présence d'acrylonitrile dans la chaîne macromoléculaire confère à l'élastomère une bonne résistance aux huiles et affecte les autres propriétés. Quand le taux d'acrylonitrile est élevé, la résistance aux hydrocarbures, à la température, l'imperméabilité aux gaz, la dureté, la résistance à l'abrasion et la résistance mécanique augmentent. Par contre, la plasticité et la flexibilité de l'élastomère diminuent [5].

1.3.3 Noir de carbone

Le noir de carbone est l'une des principales charges renforçantes utilisées de nos jours dans l'industrie du caoutchouc. Il permet d'augmenter le module d'élasticité et la contrainte à la rupture et donc d'étendre son domaine d'utilisation.

Le noir de carbone est obtenu par conversion des hydrocarbures liquides ou gazeux en carbone élémentaires et cela par une combustion partielle ou par une décomposition thermique en absence d'air. Il se présente sous forme de poudre dont les particules ont un diamètre moyen de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Ces dernières forment des agrégats insécables d'une taille de 100-200 nm. Ensuite ces structures primaires forment des structures secondaires sous forme d'agglomérats de plus grandes tailles (figure 1.9).

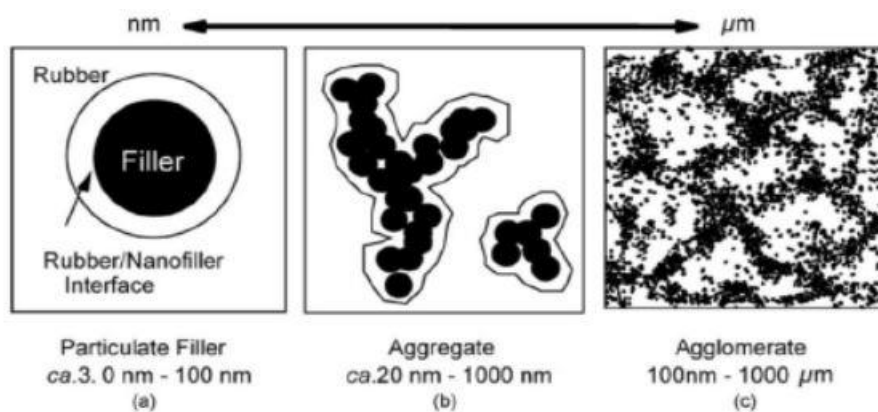


Figure 1.9. Structure formée par le noir de carbone [18].

Les nuances du noir de carbone diffèrent selon leur procédé de fabrication et sont classées en différentes familles suivant leur surface spécifique, leur structure et leur activité chimique [14]. La norme ASTM permet de classer les noirs de carbone et chaque noir est décrit par une lettre préfixe, pour indiquer si la charge de noir de carbone confère un temps de vulcanisation normal ou lent (N ou S), et de trois chiffres. Le premier représente les neuf classes de noir de carbone caractérisés par un diamètre moyen des particules élémentaires auxquelles correspond des surfaces spécifiques.

Le second correspond à l'indice de structure et le troisième est réservé à la désignation de caractéristiques particulières [18], [27].

1.3.4 Poudre de graphite

Le graphite est la forme stable du carbone à température et à pressions ordinaires. C'est un solide noir à éclat submétallique. Sa structure est constituée de feuillets hexagonaux non compacts, nommés graphène, séparés d'environ 0,336 nm le long de la direction de leur normale. Dans chaque feuillet, chaque atome de carbone est fortement lié par des liaisons covalentes de type sigma pour ses 3 électrons et des liaisons covalentes de type π pour son quatrième électron, les électrons des liaisons π sont très mobiles ce qui explique la grande conductivité électrique et thermique du graphite [32].

Le graphite possède une grande variété de propriétés et d'utilisations. Ce minéral est recherché pour sa conductivité électrique et thermique, sa tendreté, son inertie chimique, sa résistance à la chaleur et son pouvoir lubrifiant. Le graphite est un ingrédient clé dans les polymères et caoutchoucs qui servent à fabriquer des éléments pour lesquels le renforcement, la conductivité électrique ou thermique, la lubrification et la résistance à l'usure sont essentiels; tels que les joints et bagues d'étanchéité, les échangeurs de chaleur, les pièces soumises au frottement ou à des températures élevées, les câbles haute tension, etc....[33].

Chapitre 2 : Propriétés des élastomères chargés

Ce chapitre établit un bilan bibliographique sur l'effet de l'incorporation des charges sur les propriétés morphologiques, physico-chimiques et thermiques sur la densité de réticulation des caoutchoucs NR et NBR chargés par le noir de carbone et la poudre de graphite. Ensuite, l'influence de l'ajout de charge carbonée sur la densité de réticulation des composites a été analysée, et cela par des essais rhéologiques et de gonflement.

Enfin, une synthèse des travaux menés pour la caractérisation mécanique, viscoélastique et tribologique des élastomères chargés complétera ce chapitre.

2.1 Propriétés morphologiques et spectrales

L'amélioration des propriétés des composites est fortement corrélée avec l'état de dispersion des particules solides de la charge renforçante au sein de la matrice polymère. Pour cela, la caractérisation de ces composites en termes de morphologie est importante pour établir des relations structure-propriétés.

Plusieurs techniques telles que la microscopie MEB et MET, la DRX ainsi que la spectroscopie Raman et FTIR sont utilisées pour évaluer l'état de dispersion des charges dans la matrice et permettre de qualifier et de quantifier la structure du composite et la taille des agrégats.

En effet, Yang et al. [34] ont utilisé la technique MEB pour montrer que la distribution de différentes formes de particule graphitique (submicrométrique, micrométrique, sphérique et expansé) est très uniforme dans une matrice NBR et cela pour différents teneurs en charge. Et que le graphite à l'échelle submicrométrique montre la meilleure adhésion avec la matrice (figure 2.1). En plus, les techniques de microscopie électronique (MEB et MET) peuvent fournir des informations sur la forme et la taille des particules et sur la formation des agrégats au sein de la matrice polymère [35]. Ainsi, la formation de cavités dues au détachement des particules solides [36].

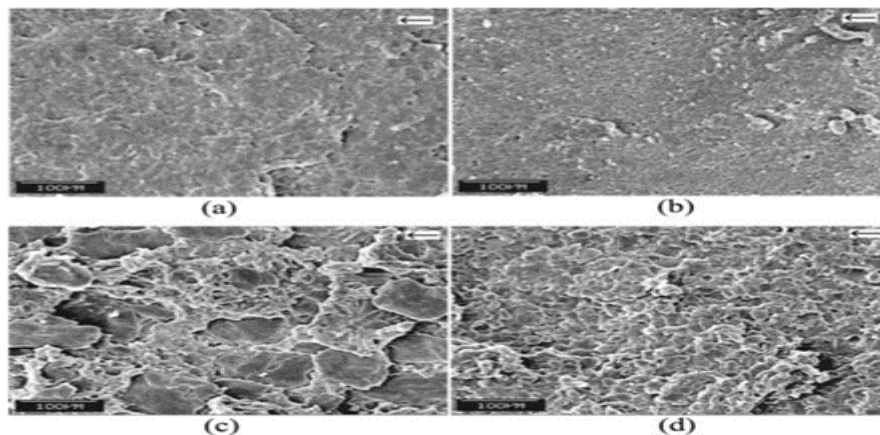


Figure 2.1. NBR chargé en graphite: (a) Gr micrométrique, (b) Gr submicrométrique, (c) Gr expansé, (d) Gr sphérique [34].

Dans le cas des élastomères chargés par des formes oxydées de graphite, la spectroscopie Raman et infra-rouge constituent des outils performants pour expliquer la nature des interactions physique et chimique entre la charge et la matrice et cela après formation de groupes fonctionnels [37].

De plus les profils DRX permettent de vérifier l'intercalation/exfoliation des nano-feuillets graphitiques à l'intérieur de la matrice élastomère et vérifier le changement de structure cristalline après traitement [38]–[40] (figure 2.2).

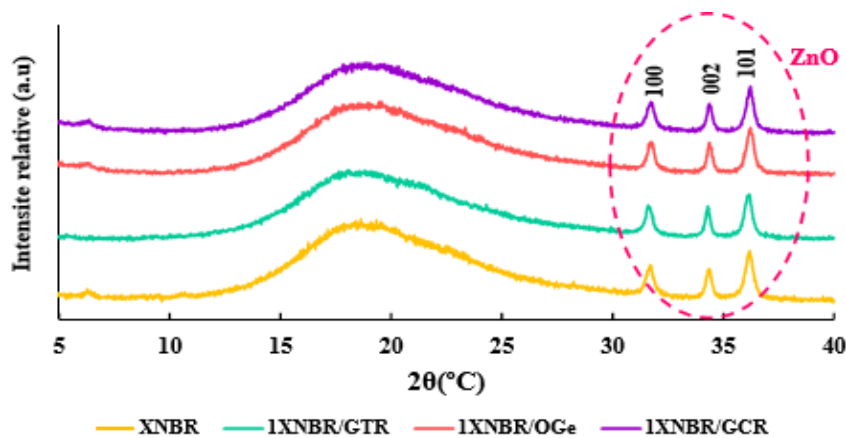


Figure 2.2. Spectre DRX des composites NBR/Graphène [39].

2.2 Densité de réticulation

Un élastomère cru est totalement soluble en présence de solvants. Cette solubilité décroît après réticulation et création des pontages, conduisant à un gonflement de l'échantillon. De nombreuses recherches ont eu pour but de quantifier la densité de réticulation d'un vulcanisat par des mesures chimiques qui appliquent la théorie statistique de l'élasticité et font intervenir le taux de gonflement à l'équilibre. Ces mesures s'appuient sur les études de Flory et Rehner [41] qui ont montré qu'il est possible de corréler la densité de réticulation au gonflement du vulcanisat à l'équilibre dans un solvant.

Le test consiste à mesurer la résistance d'un polymère à un solvant en mesurant le taux de gonflement maximal qu'atteindra ce matériau après immersion dans le solvant en question (figure 2.3). Plus le taux de gonflement est élevé, moins le polymère est considéré comme résistant [42].

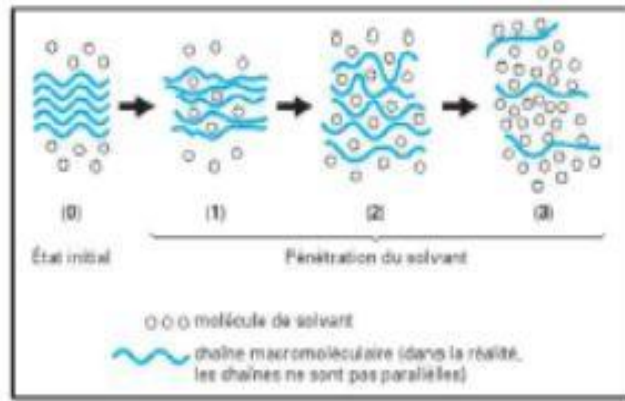


Figure 2.3. Schéma de gonflement du polymère par un solvant [42].

Ce gonflement dépend des interactions avec le solvant et de la longueur des chaînes entre les nœuds de réticulation et de la nature et la teneur en charge pour les élastomères chargés [43]. Mostapha et al. [44] ont étudié l'influence de la teneur en noir de carbone sur le gonflement des composites NBR et SBR et ils ont constaté que l'ajout de charge améliore la résistance des composites aux solvants, ce qui explique qu'il existe une bonne adhésion entre la charge et la matrice. Par contre, cette résistance est altérée en augmentant le temps et la température d'exposition (figure 2.4).

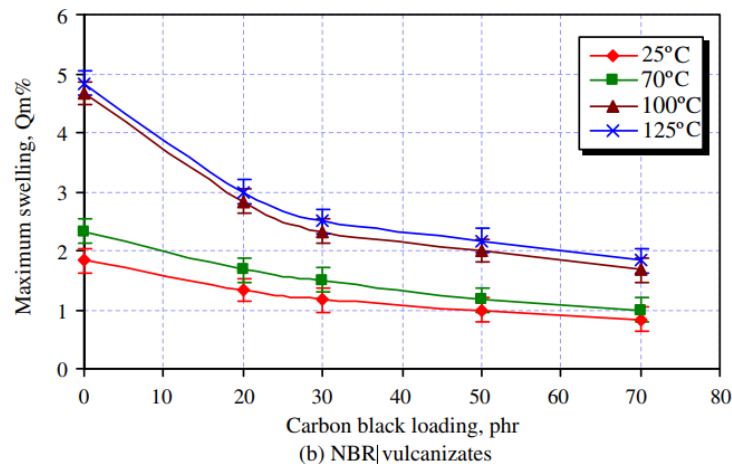


Figure 2.4. Influence de la température et la teneur en NC sur le taux de gonflement [44].

Ismail et khalaf [45] ont aussi montré que la résistance au solvant du SBR augmente avec l'ajout de particules de graphite à cause de la bonne dispersion de particules solides et la forte interaction entre la charge et la matrice (figure 2.5).

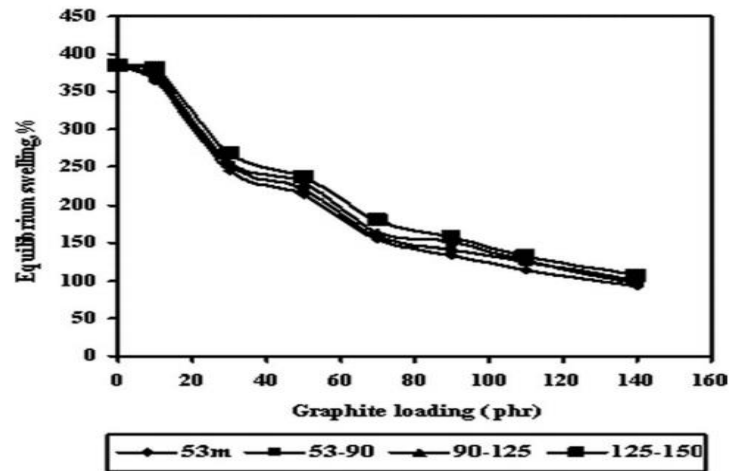


Figure 2.5. Influence de la taille et la teneur en graphite sur le taux de gonflement [45].

2.3 Comportement rhéologique

La cinétique de vulcanisation des matériaux élastomères est assez complexe, puisqu'elle dépend de plusieurs facteurs, notamment de la composition des mélanges élastomères, de la température et de la technique de préparation adoptée.

L'addition de charges dans la matrice provoque une variation de la rigidité et du temps de vulcanisation. L'effet de la dispersion de la charge dans les composites peut être expliqué à l'aide des couples minimums M_L et maximum M_H mesurés au cours de la réticulation [46]. Par conséquent, les études cinétiques de réticulation sont utiles pour caractériser les diverses réactions ayant lieu au cours des processus de vulcanisation des composites en caoutchouc.

Plusieurs études ont montré que l'incorporation des charges carbonées augmente les couples rhéométriques M_L et M_H , ce qui explique l'existence d'une forte interaction interfaciale entre la charge et la matrice.

Ismail et Khalaf [45] ont observé une augmentation de la rigidité des composites, représentée par M_H , avec l'augmentation de la teneur en graphite et la diminution de la taille des particules (figure 2.6). Ce qui indique une amélioration de l'adhésion à l'interface SBR/Graphite [45], [47]. En plus, l'ajout du graphite dans le caoutchouc SBR accélère la cinétique de réticulation des composites

[37]. Cela est dû à l'augmentation de la transition thermique en présence de particules solides. Par contre, l'ajout de charge a peu d'influence sur la densité de réticulation des mélanges [48].

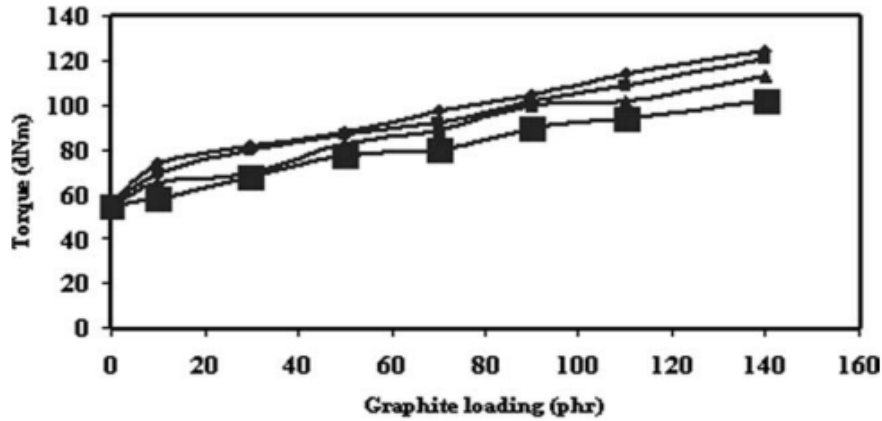


Figure 2.6. Influence de la taille et de la teneur en graphite sur le couple M_H [45].

Par contre, Jiang et al ont constaté que l'ajout du graphite dans une matrice NBR influence légèrement la cinétique de vulcanisation des composites. Cela est dû à l'inertie chimique des particules graphitiques [34].

Le temps de grillage (t_{s2}) et le temps de durcissement (t_{90}) du caoutchouc naturel chargé en graphite expansé en présence et en l'absence du noir de carbone sont plus courts que ceux du caoutchouc non chargé [38], [49]. En raison de la transition thermique des particules solides au sein de la matrice NR. Les composites chargés par du graphite modifié présentent une densité de réticulation meilleure, ce qui indique une bonne adhérence entre la charge et la matrice [38].

Ravikumar et al [50] ont constaté que la réaction de vulcanisation du caoutchouc naturel s'accélère avec l'ajout du noir de carbone ou du graphite et elle est plus prononcée pour les composites chargés en graphite. La densité de réticulation du caoutchouc naturel chargé en NC augmente avec l'ajout de charge. Pour les caoutchoucs chargés en graphite, cette propriété augmente jusqu'à une valeur optimale. Ensuite, la densité de réticulation diminue avec l'ajout de la charge. Ceci peut être attribué à l'effet lubrifiant du graphite. En plus, les composites chargés en noir de carbone présentent une densité de réticulation supérieure à celle des composites chargés en graphite.

2.4 Stabilité thermique

L'étude de la stabilité thermique des polymères composites est importante du fait qu'elle détermine la température de travail à laquelle le matériau peut être utilisé tout en évitant sa dégradation [51], [52]. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer la perte de masse avec l'augmentation de la température. Cette technique est largement employée pour caractériser les composites élastomères, afin d'observer l'effet de la charge sur la stabilité thermique des matrices polymères.

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de l'addition de charges graphitiques sur la stabilité thermique des élastomères. Wang et al [53] ont constaté que l'ajout de l'oxyde de graphène dans le caoutchouc NBR augmente la température de dégradation des composites (figure 2.7). Cette amélioration peut être attribuée à l'effet de barrière physique de la charge, qui inhibe l'émission des molécules gazeuses produites à partir de la pyrolyse du matériau et du confinement auxquels les chaînes macromoléculaires sont soumises, dont le mouvement peut être limité par la dispersion homogène de graphène, ce qui retarde la dégradation de la matrice.

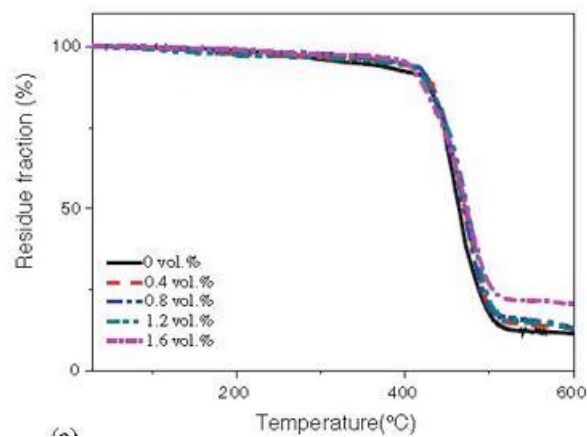


Figure 2.7. Courbes ATG des mélanges NBR/OGe [53].

En revanche, d'autres auteurs ont constaté une diminution de la stabilité thermique des composites induite par la présence d'intercalant organique lorsque les feuillets sont exfoliés. Ainsi, Matos et

al [26] rapportent que la présence du surfactant CTAB pour la dispersion des feuillets de graphène dans le caoutchouc naturel abaisse la température initiale de dégradation (figure 2.8).

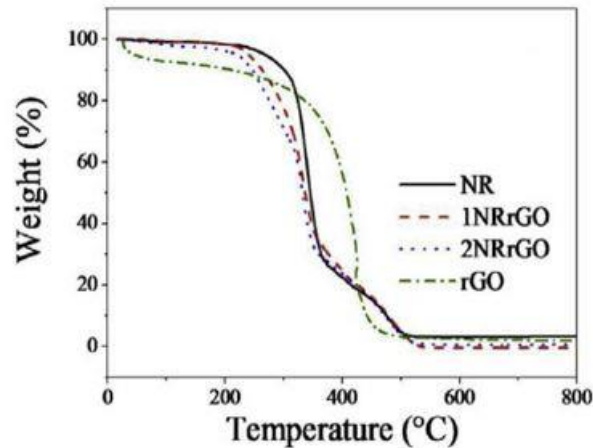


Figure 2.8. Courbes ATG des mélanges NR/rGO [26].

En plus, Malas et al. [31] ont montré que la température maximale de dégradation des composites était presque la même que celle de la matrice NR. Les vulcanisats NR chargés par des charges doubles CB/EG et CB/MEG présentent une meilleure stabilité thermique que celle des NR chargés en EG et MEG seuls. Cela peut être dû au meilleur effet de protection thermique des charges doubles par rapport à la charge simple dans la matrice NR.

D'une manière générale, la présence de la charge renforçante ne semble pas changer la voie de dégradation de l'élastomère de manière significative, mais les résultats de la littérature sont légèrement ambigus et dépendent, dans chaque cas, de certains facteurs.

2.5 Propriétés mécaniques

L'introduction de charges dans la matrice conduit à la modification des propriétés mécaniques du matériau. La présence d'une anisotropie de forme, les morphologies développées ainsi que l'interface charge/matrice générée sont les principaux facteurs qui affectent les caractéristiques du matériau développé.

2.5.1 Comportement mécanique en traction

Le comportement mécanique des élastomères vulcanisés est basé sur la grande déformabilité des macromolécules, les points d'ancrage et de l'enchevêtrement des chaînes [18]. Cette déformabilité est due à l'extension des chaînes et par la capacité d'un retour instantané à l'état initial après suppression de la sollicitation. Le comportement mécanique de la plupart des élastomères vulcanisés est non linéaire et quasi-incompressible.

Lors d'un essai de traction, la courbe contrainte-déformation ne présente pas une limite d'élasticité nette (point d'écoulement) mais elle est subdivisée en trois zones (figure 2.9) [54]:

- La première zone de faibles déformations, les chaînes se déplacent les unes par rapport aux autres à partir d'un allongement critique. La réponse est linéaire et le module est indépendant de la déformation (ou de la contrainte appliquée).
- La deuxième zone de déformation intermédiaire, les chaînes entre les nœuds s'orientent dans le sens de la sollicitation, augmentant légèrement la contrainte.
- La zone de plus grandes déformations, les segments de chaînes alignés peuvent se cristalliser et un durcissement est observé. La réponse devient fortement non linéaire et la contrainte augmente fortement jusqu'à la rupture.

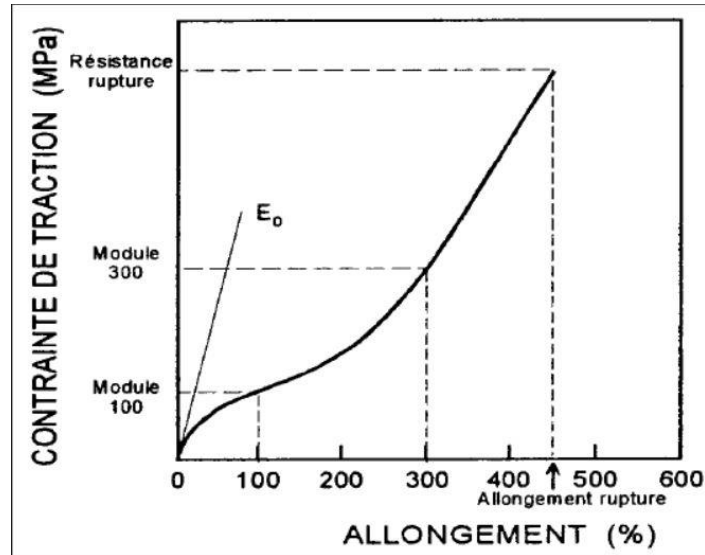


Figure 2.9. Courbe type contrainte –déformation d'un élastomère [53].

Dans la majorité des applications, l'élastomère travaille dans son état caoutchouteux et dans un domaine de faible sollicitation, c'est-à-dire dans son domaine linéaire. Pour des déformations plus grandes, le comportement devient hyper-élastique et des modules tangents à des niveaux de déformation donnée (100%, 200%, 300%...) sont déterminés.

L'incorporation de particules solides dans la matrice élastomère augmente considérablement le module d'élasticité et cela par la création d'une forte interface élastomère/charge[55]. Cependant, une diminution de la résistance à la rupture est souvent observée. En effet, il a été révélé que le comportement mécanique des composites présente une dépendance vis-à-vis de la nature et de la taille des charges, du mode de dispersion et de la méthode de fabrication [56].

Yang et al [34] ont étudié le comportement mécanique en traction du caoutchouc NBR renforcé par différentes fractions massiques de graphite de tailles et formes différentes (micrométrique, sub-micrométrique, graphite expansé et sphérique). Ils ont observé, pour tous les composites, une amélioration de la contrainte à la rupture, de la contrainte M100 et de la dureté avec l'augmentation de la teneur en particules. En outre, ils ont noté que, pour une même teneur, l'échantillon chargé en GE présente le module d'Young le plus élevé. Les mêmes résultats ont été obtenus pour des

composites NR chargés en GCR[46], des caoutchoucs HXNBR chargés par l'OGe [57] et des élastomères XNBR chargés par le GE [35].

Dans le cas des composites SBR chargés par le graphite, Ismail et Khalaf ont constaté une augmentation progressive et significative de la contrainte à la rupture, ce qui confirme l'effet renforçant des particules graphitiques. Par contre, les propriétés mécaniques ultimes diminuent avec l'augmentation de la taille des particules de graphite, puisque la surface spécifique diminue avec l'augmentation de la taille des particules (figures 2.10 (a) et (b)) [45].

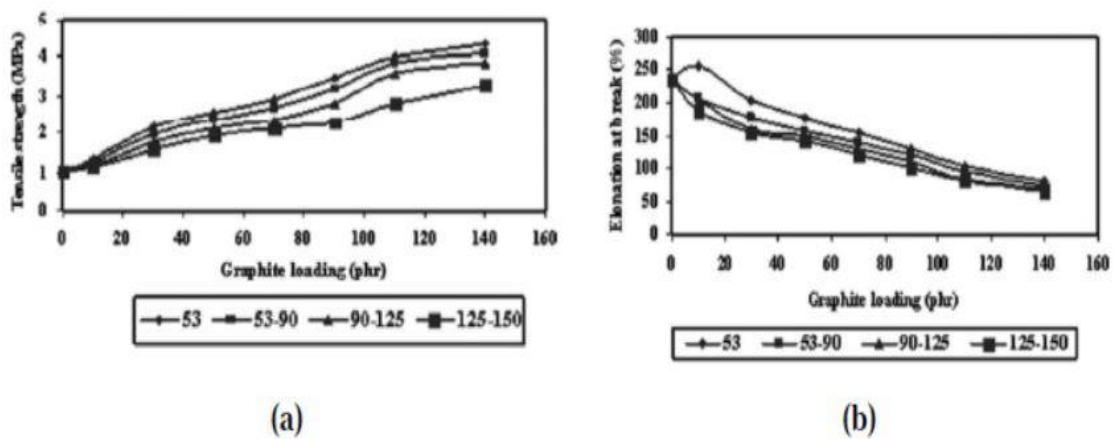


Figure 2.10. Évolution (a) de la contrainte à la rupture et (b) de l'allongement à la rupture en fonction de la teneur et la taille du graphite [45].

En plus, la quantité de la charge introduite a également un impact sur l'amélioration des propriétés mécaniques des composites. Les auteurs rapportent une augmentation progressive et significative du module jusqu'à une valeur optimale. Au-delà de cette teneur, la contrainte à la rupture des nanocomposites diminue à cause de la formation d'agrégats (figure 2.11)[58], [59].

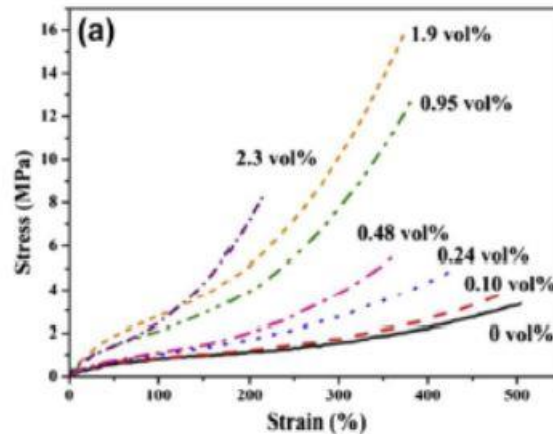


Figure 2.11. Courbes de traction des nanocomposites XNRB chargés par l'OGe à différentes fractions massiques [57].

D'autre part, l'état de dispersion des charges dans la matrice est directement lié aux procédés de fabrication des composites; ainsi les propriétés mécaniques sont fortement influencées par ces procédés. Kim et al ont étudié l'influence de la technique de mélangeage sur les performances des nanocomposites en polyuréthane thermoplastique (TPU) chargé de graphène fonctionnalisé (GF), en utilisant différentes méthodes de préparation. Ils ont constaté que l'amélioration du comportement mécanique des composites obtenus par voie latex est plus prononcée. Par contre ceux obtenus par voie fondue présentent des propriétés mécaniques médiocres [60].

Les propriétés mécaniques du caoutchouc NBR (dureté, résistance à la traction, module, allongement à la rupture) ont été améliorées avec l'ajout de charges graphitiques [35], [49]. Cette amélioration est plus prononcée avec l'emploi d'agent de couplage, puisque la surface spécifique est plus élevée et l'interaction physico-chimique entre le graphite et le polymère est donc meilleure [48].

Les propriétés mécaniques (résistance à la traction, module, allongement à la rupture, résistance à la déchirure, résistance à l'abrasion et dureté) du caoutchouc naturel chargé en EG et MEG en présence et en absence du noir de carbone augmentent par rapport au caoutchouc naturel seul [36], [38]. Ceci confirme une bonne dispersion de la charge dans l'élastomère. En plus, le noir de

carbone joue un rôle de renforcement plus dominant que le graphite même si la dispersion et l'exfoliation du graphite sont très bonnes[61] .

L'ajout de charge graphitique augmente la dureté des composites, ce qui confirme une bonne dispersion de la charge au sein de la matrice [62] et indique que le graphite améliore la densité de réticulation des chaînes d'élastomère [63].

2.5.2 Comportement viscoélastique

La réponse des élastomères vulcanisés chargés à une sollicitation mécanique n'est pas purement élastique. En effet, sous l'action d'une contrainte, la mobilité des chaînes macromoléculaires est freinée par frottement visqueux au niveau des jonctions de faible énergie et des enchevêtrements, aussi bien dans les régions de matrice loin des charges qu'au niveau de l'interphase charge/matrice [9]. Ce mécanisme visqueux associé à l'élasticité caoutchoutique induit un caractère viscoélastique dans le comportement macroscopique des élastomères. Ce caractère viscoélastique dépend notamment de la température et de la vitesse de sollicitation.

Lors d'un chargement dynamique aux faibles déformations, l'évolution des propriétés mécaniques présente trois zones de comportement (figure 2.12).

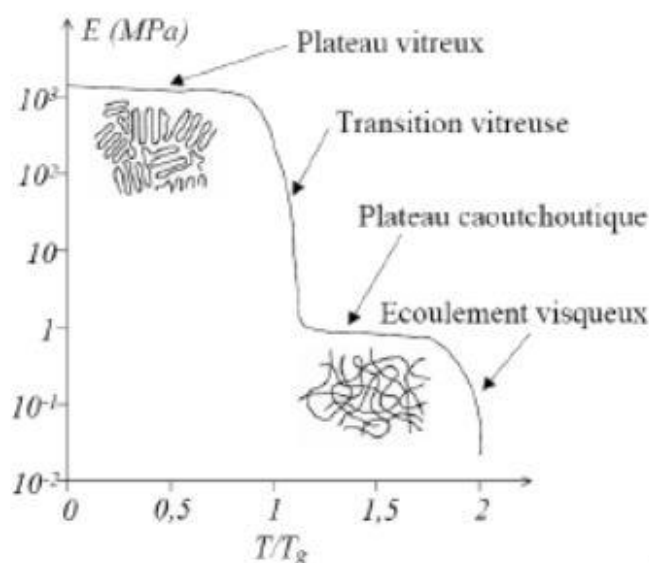


Figure 2.12. Evolution du module élastique en fonction de la température [2].

- **Zone vitreuse à basse température** : L'immobilité des mouvements de grande amplitude des chaînes macromoléculaires se traduit par une rigidité importante du polymère due au grand nombre d'interactions de type Van der Waals entre les chaînes. L'énergie mise en jeu dans ces interactions est supérieure à celle de l'agitation thermique. Le module d'élasticité est de quelques GPa.
- **Transition vitreuse/caoutchoutique** : quand la température augmente, l'agitation thermique devient prédominante sur les interactions des chaînes et le polymère passe à un état ductile de grande déformabilité, où le module chute brutalement (entre 0.1 et 1 MPa). La température de passage entre les deux états s'appelle la température de transition vitreuse T_g . Pour les élastomères, cette température est très basse (entre -100°C et -50°C), ce qui explique que ces matériaux sont toujours utilisés à l'état amorphe dans un environnement ambiant [2].
- **Zone caoutchoutique** : Les élastomères possèdent une grande déformabilité et un comportement visqueux. Le module des élastomères non chargés est compris entre 0,1 et 1 MPa à haute température. À ces températures, l'agitation thermique prédomine devant les interactions entre chaînes. Le module de l'élastomère est un module composite dû à la contribution simultanée des enchevêtrements des chaînes (interactions physiques), de la réticulation (liaisons covalentes) et des charges qu'il contient éventuellement. Les propriétés mécaniques sont généralement exploitées dans cette zone, car le module élastique varie légèrement et le facteur de perte d'énergie $\tan\delta$ est minimum [9].

L'analyse DMA montre que le module de stockage des caoutchoucs chargés par le graphite en présence et en l'absence du noir de carbone augmente par rapport au NR pur. Ceci indique une bonne dispersion de la charge dans l'élastomère [38].

Le facteur de perte $\tan\delta$ des composites a été abaissé par rapport à la matrice pure, ce qui peut être attribué à la restriction de la mobilité de la chaîne due à l'adsorption physique et chimique des molécules de caoutchouc sur la surface de la charge. L'aire du pic sous la courbe $\tan\delta$ à la transition

vitreuse est une mesure de l'énergie qui s'est dissipée au cours de l'expérience dynamique et donne des informations sur les parties visqueuses des composites il y avait une forte diminution de l'aire du pic sous la courbe $\tan\delta$ pour tous les remplis systèmes par rapport à la matrice pure [35].

Les températures de transition vitreuse (t_g) des composites de caoutchouc chargés n'ont pas été modifiées de manière significative par rapport au NR pur [36], [61].

2.6 Comportement tribologique

L'usure est le principal mode de dégradation des structures en élastomère notamment les joints d'étanchéité, les bandes transporteuses, les pneumatiques, les semelles...etc. Limiter l'usure des caoutchoucs représente donc un enjeu important d'un point de vue économique et même écologique. Du fait de leur résistance à l'usure très limitée, le renforcement des élastomères est rendu nécessaire dans la plupart des applications courantes, et cela par l'incorporation de particules solides lubrifiantes dans la matrice polymère [64].

L'effet anti-usure de plusieurs matrices élastomères chargées a été exploité par plusieurs auteurs. Les résultats ont montré une diminution remarquable du taux d'usure de plusieurs matrices élastomères telles que le NR, BR et le SBR chargées par le NC [64], [65]. L'amélioration de la résistance à l'usure est lié à l'amélioration des propriétés mécaniques des composites [65], [66].

D'une autre part, l'ajout de graphite à l'échelle micrométrique permet de diminuer le frottement et l'usure avec toutefois une altération des propriétés mécaniques ultimes [67].

L'ajout du Graphite expansé (GE), à différentes fractions massiques dans une matrice NBR, permet de réduire le taux d'usure ainsi une légère diminution du coefficient de frottement COF (tableau 2.1). La meilleure réponse tribologique est obtenue pour le composite chargé de 20 phr de GE [35].

Tableau 2.1. COF et Taux d'usure des composites XNRB/GE [33].

Graphite (phr)	COF	Taux de frottement ($\text{mm}^3/\text{N.m}$)
0	1.5 ± 0.06	4.6×10^2
5	1.4 ± 0.07	1.3×10^2
10	1.3 ± 0.02	2.5×10^2
20	1.1 ± 0.03	6.1×10^2

Li et *al* ont étudié l'impact de l'ajout d'oxyde de graphène (OGe) sur la réponse tribologique de l'élastomère NBR sous un glissement à sec ou à l'eau [68]. L'étude met l'accent sur le rôle des films de transfert sur la réponse tribologique de l'élastomère. En effet, L'ajout d'OGe contribue à la modification de la forme du film de transfert qui devient uniforme et adhérent à la surface de l'antagoniste pour une teneur en charge inférieure à 0.5 wt%. Pour des fractions supérieures, le COF et le taux d'usure augmentent avec l'ajout des particules graphitiques. Ceci est dû probablement au détachement du film (figure 2.13 (a)).

Dans des conditions de lubrification à l'eau, le COF et le taux d'usure spécifiques des nanocomposites diminuent avec l'augmentation de la teneur d'OGe. Cela pourrait être attribué aux groupes hydrophiles de GO, qui pourraient former de fortes liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, conduisant à la formation d'un film plus épais entre le caoutchouc et la contre-surface (figure 2.13 (b)).

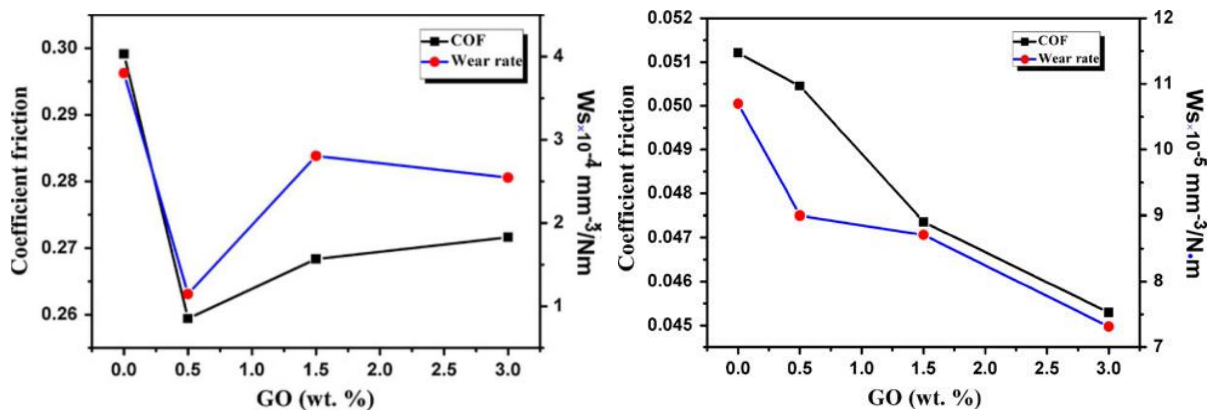


Figure 2.13. Evolution du COF et du taux d'usure en fonction de la teneur en OGe (a) Voie sèche (b) Voie humide [68].

Wang et al [69] ont révélé que l'efficacité du GE dans la réduction de l'usure du caoutchouc NBR résulte de la formation d'un film de transfert compact et adhérent à la surface de l'antagoniste ce qui évite donc l'abrasion de la matrice élastomère. De plus, il a été signalé que pour des efforts normaux élevés (allant jusqu'à 160N), les particules de graphite ont un effet bénéfique sur la formation d'un film de transfert uniforme et continu dont le rôle est de réduire de manière notable le COF (figure 2.14(a)) et le taux d'usure (figure 2.14(b)).

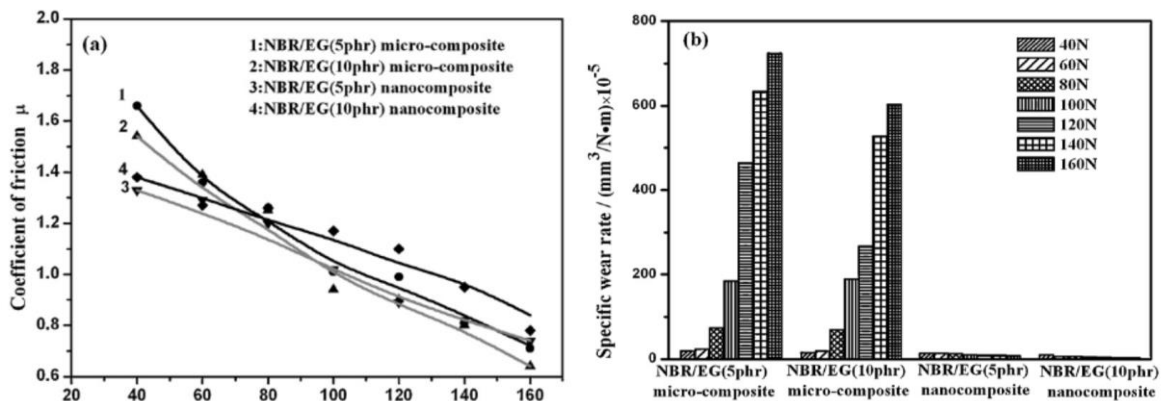


Figure 2.14. Effet de la charge et de la force sur le COF et le Taux d'usure [69].

Jian Yang et al avaient étudié l'influence de la teneur et de la taille des particules de graphite (micrométrique, sub-micrométrique, graphite expansé et sphérique) sur les propriétés mécaniques et tribologiques du caoutchouc (NBR). Le COF et le taux d'usure diminuent avec l'ajout de charge. Les composites chargés par le graphite micrométrique montrent le meilleur COF et ceux chargés par le graphite submicrométrique présentent le meilleur comportement à l'usure [34].

Agrawal et al ont constaté que les paramètres d'usure des composites NBR sont considérablement améliorés par l'ajout du graphite ou du graphène et que les nanocomposites chargés en graphène étudié l'effet du graphite et du graphène sur les propriétés tribologiques du NBR sont plus résistants à l'usure [62]. Pour l'usure par glissement à sec, les auteurs ont montré que l'ajout d'une quantité d'EG pourrait réduire efficacement le COF et le W_s des composites NBR/CB en raison du film lubrifiant en graphite [61].

Chapitre 3 : Matériaux et méthodes de préparation et de caractérisation

Ce chapitre est consacré à présenter les matériaux de l'étude en l'occurrence les matrices et les charges renforçantes, ainsi que la méthodologie de la mise en œuvre des différents types de composites NR/NBR/NC et NR/NBR/Gr.

La caractérisation porte sur l'étude de la cinétique et l'état de réticulation des composites élaborés grâce aux essais rhéologiques et de gonflement. Elle comprend aussi des outils d'analyse de la microstructure par diffraction des rayons X, fluorescence X et par spectroscopie Infrarouge FTIR.

Le comportement mécanique des divers composites élaborés comporte des essais de traction uni-axiale et des essais de dureté. Le comportement tribologique est évalué par des essais d'abrasion sur un cylindre rotatif.

3.1 Matériaux de l'étude

Les gommés de caoutchouc et les différents produits chimiques utilisés dans la présente étude ont été fournis par l'entreprise **Technoflex** pour les produits en caoutchouc (Berraki, Alger).

L'élaboration des mélanges et la mise en forme des plaques ont lieu au sein de cette entreprise.

Par contre, la poudre de graphite a été fournie par l'entreprise nationale des services aux puits **ENSP**, ex **ALDIM** (Reghaia, Alger).

Une formulation classique en caoutchouc est composée d'une *matrice polymère*, d'une *charge renforçante*, d'un *système de vulcanisation* et des *agents protecteurs d'oxydation*.

3.1.1 Matrice polymère

Dans le cadre de cette étude, la matrice est un mélange binaire de deux élastomères commerciaux.

À savoir, le caoutchouc naturel (NR), de grade RSS3 (Ribbed Smoked Sheets), fourni en bale ; et le caoutchouc nitrile (NBR) avec un taux d'acrylonitrile de 33%.

3.1.2 Charge renforçante

Deux types de charge carbonée ont été employés : à savoir le noir de carbone N330 (High abrasive furnace) et la poudre de graphite (Gr) à différentes tailles granulométriques.

Le tableau 3.1 présente quelques caractéristiques de la poudre du noir de carbone.

Tableau 0.1. Caractéristiques physiques de la poudre de Noir de carbone.

Noir de carbone	Diamètre (nm)	Adsorption d'Iode (mg/g)	Surface spécifique (m ² /g)	DBP adsorption (cm ³ /100g)
HAF	26-30	82	80	102

Le graphite a été récupéré à partir des résidus d'usinage des moules pour outils de forage, sous forme de poudre fine de couleur gris-noir et comprenant différentes tailles granulométriques.

Après caractérisation de la poudre de graphite, cette dernière a été tamisée, afin de séparer ses différentes tailles granulométriques. Le tamisage consiste à mesurer le poids de sédiment retenu par les toiles de maille de tamis calibrés. Chaque tamis est superposé par taille de maille

décroissante selon une suite géométrique de raison égale à 1.25. Une tamiseuse modèle RETCH 300 (Annexe 1) a été utilisée pour faire vibrer l'ensemble de la colonne, conformément à la norme ISO 3310. L'accélération est de 1.5 mm/g et le temps de chaque opération est de 10 minutes. Les tailles granulométriques obtenues sont : **20, 25, 32,40, 50, 63 et 80** μm .

3.1.3 Système de vulcanisation

Dans la présente étude, les matériaux élaborés adoptent un système de vulcanisation composé d'un agent vulcanisant qui est le soufre, de deux activateurs, à savoir l'acide stéarique et l'oxyde de Zinc, et de deux accélérateurs qui sont le CBS et le TMTM.

La vulcanisation nécessite l'emploi d'un agent activateur, tel que les oxydes métalliques. Aujourd'hui, l'oxyde de zinc ZnO reste l'activateur le plus utilisé [15].

La réticulation avec le soufre seul ne permet pas de répondre aux exigences de productivité actuelles. Pour cela, un accélérateur organique tel que le CBS est ajouté afin de diminuer le temps de vulcanisation et limiter la quantité du soufre introduit.

Le CBS doit être employé en présence d'un acide gras comme l'acide stéarique AS. Cet agent permet de solubiliser le zinc issu de l'oxyde de zinc, et le stéarate de zinc produit peut ensuite former un complexe réactif avec le soufre et les amines du CBS [5].

Le nombre final de ponts de soufre est contrôlé par la quantité de soufre, mais aussi par la quantité de CBS. En effet, la présence de cet accélérateur en quantité réduit la longueur moyenne des ponts soufrés [54].

3.1.4 Agents de protection

En plus du système de vulcanisation, une cire paraffinique microcristalline telle que le TMQ est ajoutée au mélange pour former à la surface du caoutchouc une barrière physique et assurer la protection des liaisons carbonées doubles constituant les chaînes macromoléculaires contre les attaques de l'ozone et de l'oxygène.

3.2 Formulation et mise en œuvre

La mise en œuvre des élastomères chargés a été effectuée en trois étapes : *le mélangeage*, *la mise en forme* et la vulcanisation par *moulage en compression*. Les formulations choisies sont similaires aux formulations industrielles en termes de composition et paramètres de mélangeage et mise en forme. La différence réside dans le type et la fraction de la charge renforçante employée.

3.2.1 Mélanges retenus

Ce travail consiste à étudier l'influence de la taille granulométrique et la teneur en masse de la poudre de graphite et le noir de carbone sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques d'un mélange binaire de deux gommes, à savoir le caoutchouc naturel (NR) et le caoutchouc nitrile (NBR) avec un rapport de 65/35 en masse.

La charge a été introduite avec un pas croissant de 20 phr (de 0 jusqu'à 110 phr). Et cela pour le noir de carbone N330 et les quatre tailles granulométriques de la poudre de graphite : 20, 40, 63 et 80 μm .

Les ingrédients autres que le noir de carbone et le graphite sont à quantité constante et dont les teneurs sont reportées dans le tableau 3.2. La masse de chaque ingrédient de la formulation a été déterminée et exprimée en phr (parts per hundred concerning with rubber) ; c'est-à-dire en nombre de parties d'ingrédient pour 100 parties de gomme.

Tableau 3.2. Formulation des composites élastomères.

Ingrédient	Teneur (phr)	
	Gomme/NC	Gomme/Gr
NR	65	65
NBR	35	35
NC	10, 30, 50, 70, 90, 110	/
Gr (20, 40, 63 ou 80 μm)	/	10,30,50,70,90,110
ZnO	5.0	5.0
Acide Stéarique	2	2
Soufre	1.8	1.8
CBS	2.15	2.15
TMTM	0.17	0.17
TMQ	0.17	0.17

Remarque :

- Pour la suite de l'étude, 31 mélanges vont être étudiés (01 mélange non chargé + 06 mélanges chargés en noir de carbone + 24 mélanges chargés en poudre de graphite à 20, 40, 63 et 80 μm).
- Pour les mélanges NR/NBR/Gr, les tailles granulométriques retenues pour la suite de cette étude sont : **20, 40, 63 et 80 μm** . Puisqu'elles donnent des résultats distincts.
- Les échantillons seront nommés comme suit : NR/NBR/NC pour les mélanges chargés en noir de carbone et NR/NBR/Gr pour les mélanges chargés en poudre de graphite.

3.2.2 Mélangeage

L'objectif du mélangeage dans une formulation en caoutchouc est de disperser la charge et les autres constituants d'une manière homogène dans la gomme crue, et d'assurer le développement des interactions charge/matrice. La durée du malaxage ainsi que l'ordre d'incorporation des différents ingrédients sont des paramètres importants qui assure la bonne distribution de la charge, ce qui influe les propriétés finales des élastomères chargés [16], [70]. Dans cette étude, Le mélangeage s'effectue en deux étapes : la première dans un *mélangeur interne* et la deuxième dans un *mélangeur externe* (annexe 1).

- **Première étape :** La première étape du mélangeage se fait dans un mélangeur interne type Banbury à rotors tangentiels. Elle consiste à malaxer la matrice et incorporer la charge (le noir de carbone ou le graphite), l'acide stéarique et le TMQ.

L'introduction de la charge augmente considérablement l'intensité du cisaillement et la température du mélange, ce qui permet une bonne mastication de la gomme. Pour cela, l'ajout des agents de vulcanisation aura lieu dans le mélangeur externe, afin d'éviter toute vulcanisation précoce du mélange. Après avoir une bande homogène, l'oxyde de zinc a été introduit dans le mélange.

- **Deuxième étape :** Après avoir formé une bande lisse, le mélange est transféré vers un mélangeur externe (à deux cylindres), et cela dans le but d'incorporer et bien disperser le soufre et les accélérateurs (le CBS et le TMTM) dans le mélange.

Le mélangeur externe est composé de deux cylindres de 200 mm de diamètre et 360 mm de longueur (figure 3.1). La vitesse de rotation du cylindre avant est de 20 tr/min et celle du cylindre arrière est de 18 tr/min. Cette différence de vitesse maintient un coefficient de friction lors de l'accélération et favorise la dispersion des ingrédients ajoutés (norme ASTM D3184).

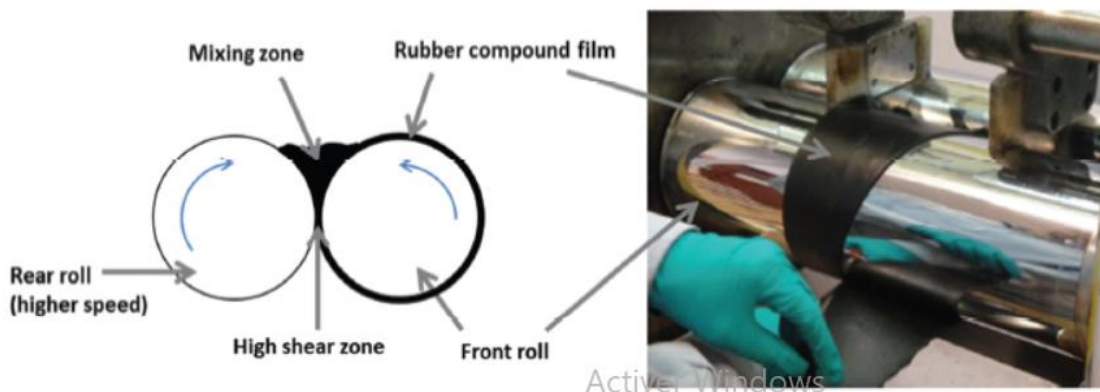


Figure 3.1. Mélangeur à deux cylindres [12].

La température dans le mélangeur externe est plus faible que dans le mélangeur interne. Ce qui permet de prévenir contre toute réaction du soufre impliquant une vulcanisation précoce.

3.2.3 Vulcanisation et mise en forme

La vulcanisation et la mise en forme des mélanges crus ont été réalisées par compression, dans un moule à chaud avec une presse électrique munie d'un système de dégazage automatique, avec contrôle de temps et de température.

Des plaques de 5 mm d'épaisseur ont été mises en forme. Et cela sous une pression de 200 bars et durant le temps de cuisson optimal (t_{c90}) prédéterminé avec le rhéomètre à disque oscillant (paragraphe 3.3.9). Durant cette étape, la vulcanisation se produit à 160°C. Au-delà de cette température, le caoutchouc risque d'être endommagé.

La figure 3.2 résume les différentes étapes citées précédemment. À savoir la formulation, le mélangeage et la mise en forme.

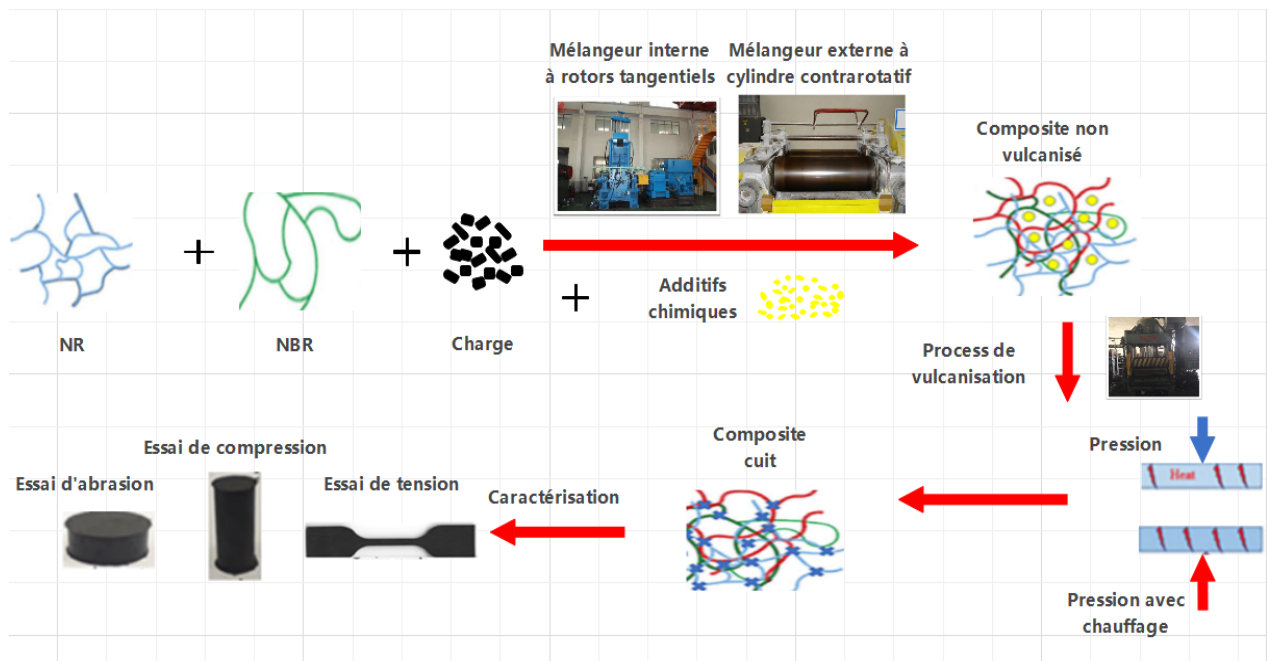


Figure 3.2. Schémas de l'élaboration et la mise en forme des composites.

3.3 Tests et techniques de caractérisation

3.3.1 Diffraction des rayons X

L'analyse par DRX est utilisée pour déterminer essentiellement la structure cristallographique du graphite. Cette technique est basée sur l'interaction électron-matière, et elle n'a lieu que sur une matière cristalline ou semi-cristalline.

Dans cette étude, les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre PAnalytical XPERT-PRO équipé d'une source de rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ nm}$). La plage angulaire 2θ a été numérisée à partir de 3.004° jusqu'à 69.984° avec un pas d'accélération de 0.017 . La tension d'accélération et le courant utilisé sont de 45 kV et 40 mA respectivement.

3.3.2 Analyse par fluorescence X

La composition élémentaire de la poudre de graphite a été déterminée par analyse par fluorescence X, à l'aide d'un spectromètre HORIBA XGT5000 et suivant la norme EN15309.

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse élémentaire non destructive qui permet d'analyser quantitativement la teneur totale en certains éléments. Le principe consiste à exciter l'échantillon par des rayons X primaires. Les intensités des raies énergiques du rayonnement fluorescent secondaire spécifique de chaque élément sont mesurées et la composition chimique de l'échantillon est déterminée par référence aux courbes ou aux équations d'étalonnage déterminées au préalable.

3.3.3 Analyse granulométrique

La distribution granulométrique des particules de graphite a été déterminée par granulométrie laser, en utilisant un granulomètre laser modèle Malvern Mastersizer 2000.

L'analyse granulométrique est l'étude de la distribution de la taille des particules des échantillons secs ou liquides. Cette technique est basée sur le principe de la diffraction et la diffusion d'un

faisceau laser frappant une particule. La taille des particules modifie la répartition spatiale de la lumière et la proportion de chaque classe dimensionnelle est alors déterminée.

Le résultat est une distribution de particules en volume (diamètre d'une sphère de volume équivalent) et illustré sous forme de courbe semi-logarithmique.

3.3.4 Mesure de la densité

La densité des composites élastomères a été déterminée avec une balance hydrostatique. La mesure est basée sur le principe d'Archimède en utilisant un dispositif de mesure permettant de donner directement la masse volumique de l'échantillon, en introduisant sa masse à l'air libre m_0 et celle après immersion m_1 . Ainsi la masse volumique est déterminée par la relation :

$$\rho_{ech} \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{m_0 \times \rho_{eau}}{m_1 - m_0} \quad (3.1)$$

3.3.5 Analyse morphologique par MEB

Pour avoir des informations concernant la structure interne des vulcanisats et détecter la possibilité de présence de micro défauts, les échantillons ont été examinés avec un microscope électronique à balayage de type Jeol JSM 6360, en utilisant un détecteur de type SE2 (Les électrons secondaires proviennent d'interactions inélastiques avec le matériau).

Pour cela, les échantillons ont été cryo-fracturés après immersion dans l'azote liquide. Ensuite, la surface fracturée du composite a été métallisée avec une fine couche en palladium, et cela dans le but de rendre la surface conductrice et éliminer toute charge électrostatique. Il est également recommandé de travailler à faible tension d'accélération (entre 1 et 10 kV) et à faibles intensités pour éviter de charger la surface ou d'altérer les échantillons [13]. Cette tension est de 15 Kv et l'observation se fait avec un grossissement de X3000 et cela pour bien visualiser la dispersion de la charge à l'échelle de l'agglomérat.

3.3.6 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La large gamme d'applications des caoutchoucs dépend fortement de ses propriétés thermiques.

Une dégradation précoce peut entraîner une détérioration des propriétés mécaniques.

L'analyse thermogravimétrique permet d'évaluer la variation de masse sous l'action d'une variation contrôlée de température, sous une atmosphère contrôlée, afin de mettre en avant la cinétique de dégradation des constituants de la matière chauffée. Dans cette étude, l'objectif de cette analyse est d'étudier l'impact des particules d'addition sur la stabilité et la dégradation thermique des matrices élastomères.

La dégradation thermique a été réalisée sur un analyseur thermogravimétrique de type TA Q600. Pour cela, des échantillons ont été pesés à 10 ± 3 mg et déposés dans des nacelles en aluminium et maintenues à une suspente métallique. Ensuite, les échantillons ont été chauffés, en présence de l'azote, de 20 à 700°C à une vitesse de chauffe de 5°C/min sous atmosphère inerte afin d'éviter les réactions secondaires.

3.3.7 Caractérisation rhéologique

Les mesures rhéométriques permettent un suivi de la viscosité et la cinétique de réticulation des caoutchoucs non vulcanisés. Elles ont pour objectif de déterminer le temps nécessaire à la vulcanisation avant la mise en forme des mélanges et donner des interprétations sur la modification de la cinétique de réticulation des différents vulcanisats en comparant les allures des courbes obtenues.

Dans cette étude, les mesures ont été effectuées en utilisant un rhéomètre à plateau oscillant MDR100S et suivant la norme ASTM D2084. Pour cela, des pastilles (environ 4 g) sont prélevées à partir des mélanges élaborés crus et sont placées dans la chambre du rhéomètre réglée thermiquement à 160°C. Cette température correspond à la température choisie pour la vulcanisation des mélanges. Un rotor oscillant enregistre le couple résultant de la déformation

imposée en fonction du temps. L'amplitude d'oscillation est de $\pm 3^\circ$ correspondant à une déformation en cisaillement d'environ 40% [16] et le temps du test est de 8 minutes.

Les paramètres de vulcanisation à déterminer sont : le temps de vulcanisation optimal t_{90} , le temps de grillage t_{s2} , les couples maximaux M_H et minimal M_L et la différence ($M_H - M_L$) qui traduit la densité de réticulation du mélange après vulcanisation sont déterminées. Le temps t_{s2} est le temps nécessaire pour que le couple augmente de 2 daN.m au-dessus du couple minimal et considéré comme le temps de début de vulcanisation. Le t_{90} est le temps nécessaire pour atteindre 90% du couple maximal.

3.3.8 Test de gonflement

L'essai de gonflement est utilisé pour caractériser la densité de réticulation du réseau dans un élastomère. Les vulcanisats découpés sous forme de parallélépipède ont été immergés dans le toluène, à différentes températures, dans un récipient fermé et à l'abri de la lumière, et cela pour éviter l'activation de la dégradation par rayons UV (norme ASTM D471). Les températures choisies sont 25, 70, 100 et 125°C [44].

Après 72 h d'immersion, les échantillons ont été retirés du solvant et séchés sous vide pendant 24 h. La masse finale a également été pesée, car elle permet d'éliminer toutes les espèces extractibles des calculs de la fraction de caoutchouc à l'état gonflé. Ces substances extractibles peuvent être des chaînes qui n'ont été pas réticulées au réseau global ou encore des additifs présents dans le matériau tel que le noir de carbone, les plastifiants ou encore les résidus issus de la polymérisation du caoutchouc.

Ainsi le taux de gonflement G , correspond au rapport du volume gonflé du polymère réticulé après extraction des chaînes libres et du volume sec. est calculé comme suit [16]:

$$Q (\%) = \left(\frac{v_1 - v_0}{v_0} \right) \quad (3.2)$$

Afin d'observer la reproductibilité des résultats, trois échantillons de chaque composition ont été lancés simultanément, mais la cinétique de gonflement n'est pas étudiée.

3.3.9 Essai de dureté

La dureté d'un matériau est une mesure de la résistance qu'oppose une surface du matériau à la pénétration d'un corps plus dur. La méthode d'essai consiste à forcer un pénétrateur, par l'intermédiaire d'un ressort étalonné, dans le matériau à essayer. La dureté d'indentation est inversement proportionnelle à la pénétration et dépend du module d'élasticité et le comportement viscoélastique du matériau.

Dans l'industrie du caoutchouc, la mesure de la dureté s'effectue suivant une échelle appelée Shore A. La force appliquée au pénétrateur est liée à la dureté par la relation suivante :

Méthode A :

$$F = 550 + 75 HA \text{ et } F = 9.8 \text{ Newtons (masse de 1Kg)} \quad (3.3)$$

L'essai a été effectué sur des éprouvettes d'au moins 6 mm d'épaisseur, à température ambiante et en utilisant un duromètre type Zwick modèle. La dureté mesurée pour chaque échantillon est la moyenne de cinq mesures à différentes positions (ASTM 2240).

3.3.10 Essai de traction

Pour les caoutchoucs vulcanisés, les caractéristiques susceptibles d'être déterminées lors d'un essai de traction sont la résistance à la traction (σ) qui est la force par unité de surface de la section transversale nécessaire pour étirer l'éprouvette jusqu'à son point de rupture. Le module d'élasticité (E) qui représente la force par unité de surface pour étirer l'éprouvette pour un allongement donné. Et l'allongement à la rupture (ϵ) qui décrit la capacité du matériau à s'étirer sans se casser. Ce test permet de suivre en temps réel la contrainte ainsi que la déformation et pouvoir tracer la courbe contrainte-déformation jusqu'à la rupture.

Le test de traction est effectué sur des éprouvettes normalisées et découpées en forme d'haltère à partir des plaques vulcanisées, selon la norme ISO37. Les essais ont été menés sur une machine électromécanique de type Zwick 2.5 et à une vitesse d'allongement constante égale à 500mm/min.

Au cours du chargement, l'épaisseur et la largeur diminuent pour satisfaire la condition d'incompressibilité de l'élastomère. De ce fait, l'utilisation des mors pour la fixation des éprouvettes haltères était nécessaire, évitant ainsi le glissement de leurs extrémités au cours de l'essai. Les tests sont réalisés dans les conditions normales de température et d'humidité et pour chaque formulation, cinq éprouvettes ont été testées et la valeur moyenne a été rapportée.

3.3.11 Essai d'abrasion

Cette méthode permet de déterminer l'usure par frottement ou par abrasion d'une pièce en caoutchouc dans les conditions de service. Elle consiste à déterminer la perte de volume d'une éprouvette en caoutchouc soumise à l'action d'une toile abrasive montée sur un tambour tournant. Le résultat est exprimé soit par perte de volume relative (ΔV_{rel}) ou par un indice de résistance à l'abrasion (I_{AR}) par rapport à un caoutchouc de référence (norme ISO 4649) :

$$\Delta V_{rel} = \frac{\Delta m_t \times \Delta m_{const}}{\rho \times \Delta m_r} \quad (3.4)$$

Et :

$$I_{AR} = \frac{\Delta m_r \times \rho \times t}{\Delta m_t \times \rho \times r} * 10 \quad (3.5)$$

L'essai consiste à maintenir une éprouvette cylindrique contre une toile abrasive (à base d'oxyde d'aluminium de grain 60) sur la surface d'un tambour cylindrique tournant, et sur lequel elle se déplace, sous une force de contact spécifiée de 2.5 N et une course de 40 mètres, soit 84 tours. La perte de masse est déterminée et la perte de volume est calculée d'après la masse volumique du matériau.

Chapitre 4 : Caractérisation des mélanges NR/NBR/Noir de carbone

Ce quatrième chapitre est dédié à la présentation et la discussion des résultats relatifs aux composites NR/NBR chargés en noir de carbone.

Dans un premier temps, les résultats rhéologiques permettent de déterminer l'influence de l'ajout de noir de carbone sur l'état de vulcanisation des composites. Après réticulation, des mesures de gonflement nous renseignent également sur l'état de réticulation de chaque mélange.

Ensuite, les mesures thermiques permettent d'évaluer la stabilité thermique des mélanges élaborés.

Dans un deuxième temps, le comportement mécanique est évalué par des essais aux grandes déformations et des essais de dureté. Par contre, le comportement tribologique est évalué par des essais d'abrasion.

4.1 Caractérisation morphologique

La morphologie des caoutchoucs NR/NBR chargé en noir de carbone, avec une fraction massique de 50 phr, a été déterminée par microscopie électronique à balayage et donnée sur la figure 4.1.

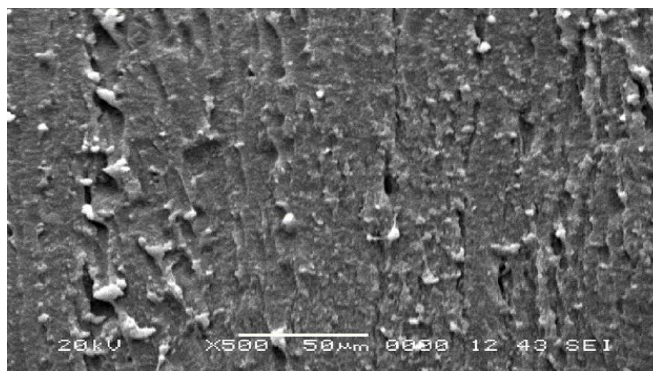


Figure 4.1. Micrographie des composites NR/NBR chargé en 50 phr en NC.

L'échantillon montre une structure homogène avec quelques cavités, qui sont dues probablement aux bulles d'air.

4.2 Comportement rhéologique

Ce paragraphe est dédié à la caractérisation rhéo-cinétique de la gomme non chargée NR/NBR et de ses mélanges chargés, à différentes teneurs, en noir de carbone N330 [71], [72]. Les paramètres de vulcanisation de la matrice NR/NBR non chargée et chargée sont donnés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 Paramètres rhéologiques des composites NR/NBR/NC.

Paramètre	NC (phr)						
	0	10	30	50	70	90	110
t_{s2} (min)	5.50	4.26	3.56	3.38	2.87	2.38	2.07
t_{90} (min)	6.47	5.16	4.31	4.26	3.85	3.52	3.11
CRI (min^{-1})	103.09	111.11	133.33	113.64	102.04	87.71	96.15
M_L (dN.m)	2.54	3.60	3.38	3.70	4.50	9.50	9.44
M_H (dN.m)	13.64	15.89	17.49	19.74	23.48	43.57	27.81
$M_H - M_L$ (dN.m)	11.10	12.29	14.11	16.04	18.98	34.07	18.37

À partir de ces résultats, le temps de grillage t_{s2} et celui de vulcanisation t_{90} diminuent continuellement avec l'augmentation de la teneur en noir de carbone (figure 4.2). Cela est attribué

à la grande surface de la charge, ce qui génère plus de chaleur durant le processus de vulcanisation et la réaction démarre plus rapidement [50]. En plus, ces particules favorisent la conduction de la chaleur au sein de la matrice élastomère réduisant ainsi le t_{c90} .

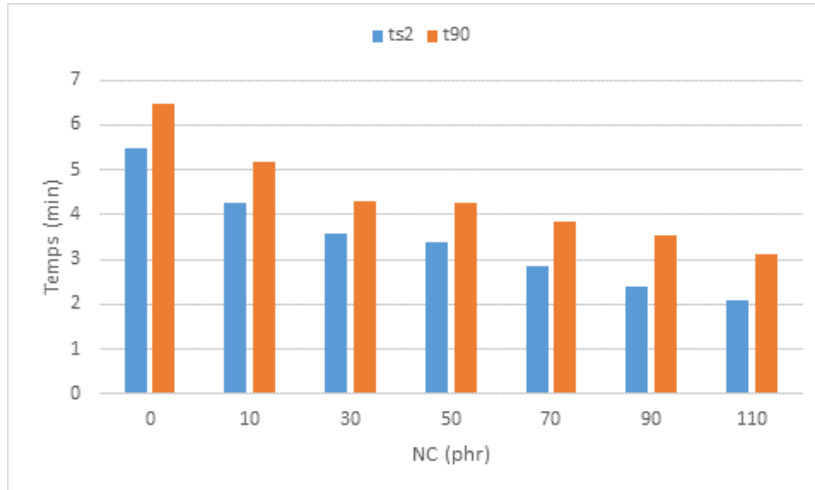


Figure 4.2. t_{s2} et t_{90} des composites NR/NBR/NC.

Le CRI est l'indice du taux de réticulation (en anglais cure rate index). Il définit la vitesse du processus de vulcanisation et donné par l'équation :

$$\text{CRI} = \frac{100}{t_{c90} - t_{s2}} \quad \text{Équation 4.1}$$

Un taux de réticulation élevé traduit une vitesse élevée du processus de vulcanisation. Ce paramètre augmente avec l'ajout des particules du noir de carbone, ce qui confirme que les particules du noir de carbone accélèrent le processus de vulcanisation [45]. Cet indice diminue pour un taux de charge supérieure à 50 phr, ce qui peut être attribué à la saturation de la matrice par les particules renforçantes et l'aspect cassant des composites chargés pour des teneurs en charge de 90 et 110 phr.

Pour les élastomères chargés, les couples M_L et M_H dépendent généralement de l'état de dispersion des charges au sein de la matrice, des interactions charge-élastomère et élastomère-élastomère [73]. Le couple M_L des élastomères augmente après ajout de particules du noir de carbone. Cette

grandeur traduit la viscosité du mélange non vulcanisé[30], ce qui indique qu'il existe des interactions physique entre la matrice et la charge (figure 4.3).

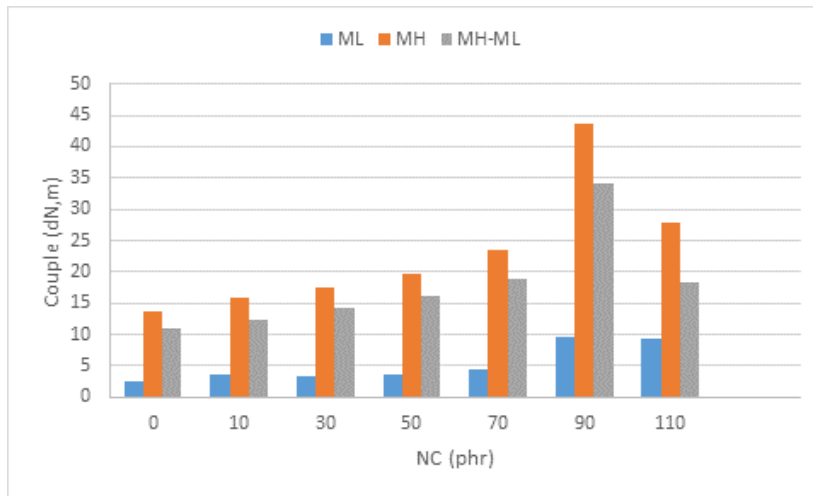


Figure 4.3. M_L , M_H et M_H-M_L des composites NR/NBR/NC.

Le couple M_H et la différence M_H-M_L montrent une augmentation graduelle de leurs valeurs avec l'ajout du noir de carbone. En effet, une bonne dispersion des particules solides au sein de la matrice se traduit par une forte interaction interfaciale et une augmentation de la rigidité des composites, ce qui se traduit par une forte augmentation des valeurs du couple M_H [66]. En outre, l'augmentation de la différence des couples est considérée comme une mesure de la densité de réticulation et elle constitue un indice supplémentaire de l'efficacité du renforcement des particules du noir de carbone [74].

Pour un taux de charge en noir de carbone égale à 110 phr, le composite devient cassant, ce qui explique la diminution de la rigidité M_H et la densité de réticulation représentée par la différence M_H-M_L .

4.3 Mesure de gonflement

Les mesures de gonflement sont généralement utilisées pour caractériser la réticulation des élastomères. Dans le cas des élastomères non chargés, la concentration en nœud réticulés est

aisément déterminée. Par contre, dans le cas des élastomères chargés, le gonflement de la matrice s'accompagne aussi d'une possible décohésion de l'interface charge-matrice [16].

Les masses des composites chargés et non chargés avant et après immersion dans le toluène ont été mesurées et le taux de gonflement a été calculé et donné dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2. Taux de gonflement des composites NR/NBR/NC.

Temperature (°C)	NC (phr)						
	0	10	30	50	70	90	110
25	5.99	5.82	5.75	4.75	4.01	4.24	4.75
70	6.45	6.00	5.89	4.97	4.37	4.57	4.98
100	7.11	7.00	6.75	5.92	5.36	5.99	6.10
125	7.76	7.32	6.82	6.10	5.98	6.28	6.55

Les courbes montrent l'évolution du taux de gonflement en fonction de la teneur en noir de carbone incorporé et en fonction de la température d'immersion (figure 4.4). Chaque point de la courbe est une moyenne des résultats obtenus avec trois échantillons différents préparés et analysés dans les mêmes conditions [75].

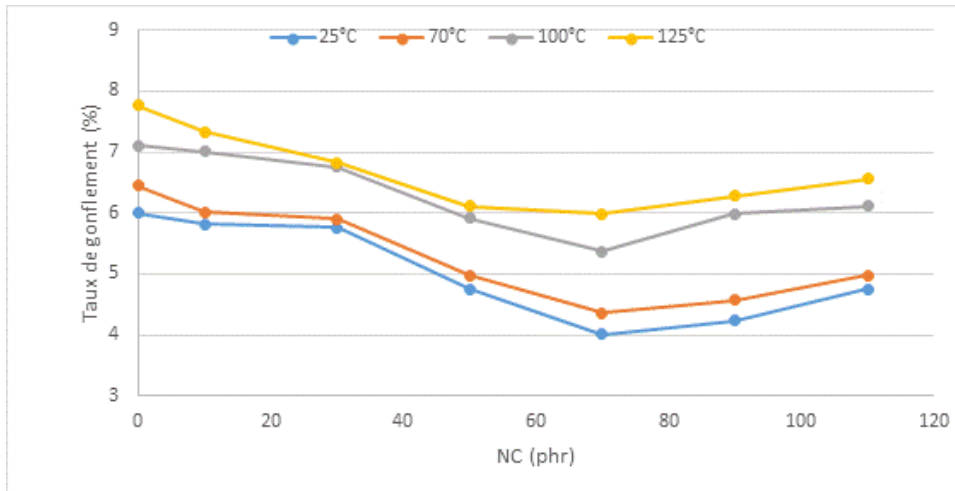


Figure 4.4. Taux de gonflement des composites NR/NBR/NC en fonction de la température.

Les résultats obtenus montrent une diminution du taux de gonflement avec l'ajout du noir de carbone. Cette diminution suggère une réticulation de plus en plus importante de la matrice élastomère. Ceci est en cohérence avec la littérature qui a rapporté que le taux de gonflement des

composites est toujours inférieur à celui de l'échantillon non chargé à cause de la restriction de la mobilité des chaînes autour des particules [76].

Pour des taux en noir de carbone de 90 phr et 110 phr, le taux de gonflement augmente. Ce qui indique que la densité de réticulation a été dégradée par l'excès de la charge.

D'une autre part, la résistance au solvant diminue avec l'augmentation de la température, et la variation du taux de gonflement montre les mêmes allures en fonction de la température. En effet, quand la température augmente, la mobilité des chaînes augmente et le caoutchouc devient mou. Ce qui facilite la diffusion du solvant et la résistance du composite au gonflement devient faible.

4.4 Masse volumique

Les mesures de la masse volumique des différents échantillons sont regroupées dans le tableau 4.2 et illustrées sur la figure 4.5.

Tableau 4.3. Densité des composites NR/NBR/NC.

Propriété	NC (phr)						
	0	10	30	50	70	90	110
Densité	0.941	0.996	1.068	1.115	1.145	1.189	1.243

Pour les différents composites, la masse volumique augmente avec l'ajout des particules du noir de carbone.

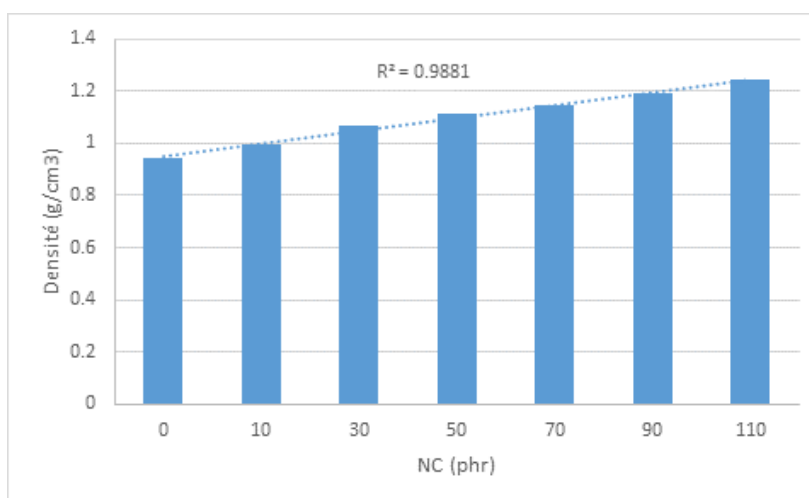


Figure 4.5. Densité des composites NR/NBR/NC.

La densité des composites évolue d'une façon quasi-linéaire en fonction de la teneur en noir de carbone.

4.5 Stabilité thermique

La perte de masse des composites NR/NBR/NC chargés et non chargé est évaluée au cours de la montée en température sous une atmosphère inerte (N_2) et rapportée sur la figure 4.6. Cette évolution permet de montrer l'influence de l'ajout du noir de carbone sur la stabilité thermique des composites. En atmosphère inerte, le résidu (%) correspond à la totalité des charges (organiques et minérales).

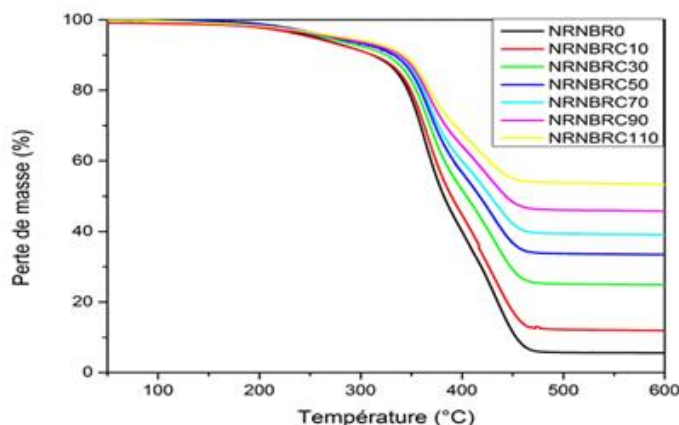


Figure 4.6. Courbe ATG des composites NR/NBR/NC.

Les essais thermogravimétriques montrent que la dégradation thermique (sous azote) des caoutchoucs est une réaction en une seule étape. Cette dégradation se produit de façon quasi-similaire pour tous les composites. De plus, le domaine de la stabilité thermique s'étend jusqu'à environ 360°C.

La principale perte de masse des différents échantillons se produit entre 350 et 450 °C. Cette perte de masse correspond à la décomposition de la matrice organique et elle est moins prononcée pour les échantillons chargés. Plus le taux du noir de carbone est élevé, moins la perte de masse est observée.

La température de début de dégradation thermique augmente légèrement avec l'ajout du noir de carbone. Pour des températures inférieures à 250°C. Une légère perte de masse est constatée, ce qui peut être attribué à la vaporisation d'eau. Cette perte de masse est presque la même pour les composites non chargés et chargés.

La figure 4.7 représente les courbes des ATG des composites non chargés et chargés en noir de carbone. Pour l'ensemble des échantillons, la température de dégradation augmente légèrement après ajout de charge. Ce qui montre que l'ajout du noir de carbone dans la matrice NR/NBR influence légèrement la stabilité thermique de la matrice.

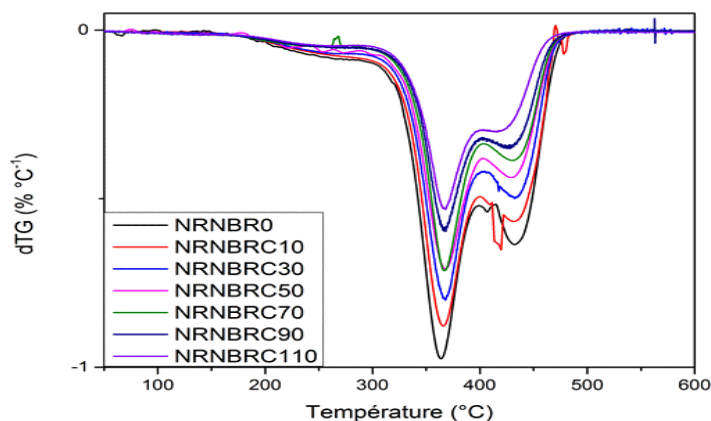


Figure 4.7. Courbes dTG des composites NR/NBR/C.

Les propriétés thermiques obtenues pour les différents composites en termes de température de début de dégradation correspondant à une perte de masse de 5% (T_{onset}), la température correspondant à la perte de masse maximale (T_{offset}) et la température de décomposition, déterminée à partir du pic obtenu par la courbe de l'ATG, ont été extraites et récapitulées dans le Tableau 4.4.

Tableau 0.4. Propriétés thermiques des composites NR/NBR/NC.

NC (phr)	T _{onset} (C°)	T _{offset} (°C)	T _{décomposition} (°C)	Perte de masse (wt%)
0	172	489	363.6	94
10	170	485	363.5	86
30	169	484	363.7	75
50	167	482	367.3	66
70	165	480	367.5	60
90	164	481	368	54
110	167	490	368	47

Pour la matrice NR/NBR, la température de début de dégradation T_{onset} diminue légèrement suite à l'incorporation des particules de noir de carbone. Ces particules favorisent la transition thermique, ce qui accélère la réaction de décomposition.

En revanche, l'ajout du noir de carbone engendre une légère augmentation de la température de dégradation et une diminution des résidus de la décomposition, ce qui montre que cette charge renforçante améliore légèrement la stabilité thermique des composites. Ceci est un facteur important pour des applications impliquant l'utilisation du caoutchouc NR/NBR.

4.6 Essai de dureté

Les valeurs de dureté des élastomères NR/NBR brute et chargés avec différents taux en noir de carbone sont données dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5. Dureté Shore A des composites NR/NBR/NC.

NC (phr)	0	10	30	50	70	90	110
Dureté (Shore A)	42	49	61	73	81	88	92

La dureté augmente avec l'augmentation de la teneur en noir de carbone, ce qui confirme que le noir de carbone est une charge renforçante pour les mélanges NR/NBR (figure 4.8).

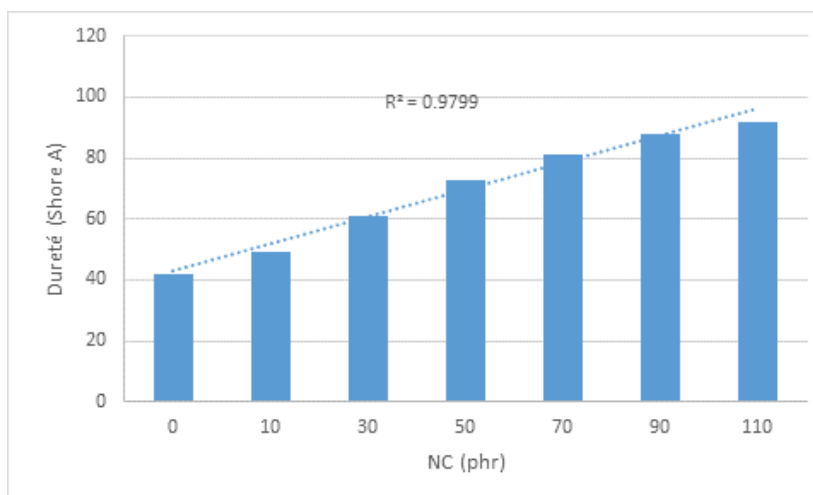


Figure 4.8. Dureté Shore A des composites NR/NBR/NC.

En plus, une relation quasi-linéaire entre la dureté et la teneur en charge est observée [72].

4.7 Essai de traction

Le présent paragraphe s'intéresse au comportement en traction uniaxiale en fonction de l'ajout de différents taux de nanoparticules de renfort à savoir le noir de carbone [72].

L'introduction de charges au sein de la matrice élastomère NR/NBR modifie la courbe contrainte-déformation obtenue lors d'un essai de traction. Pour des déformations élevées, le caoutchouc chargé montre une augmentation plus rapide de la contrainte, à même taux de déformation en comparaison avec la matrice seule. Ce renforcement important est lié à l'extensibilité limite des chaînes de réseau et à la non-déformabilité des charges. Il est d'autant plus rapide que le taux de charge introduit est élevé. Le renforcement se manifeste par une augmentation de la contrainte à une déformation donnée et une amélioration des propriétés à la rupture.

Les propriétés mécaniques obtenues notamment le module d'élasticité, la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture ont été extraites des courbes de traction et récapitulées dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6. Propriétés mécaniques des composites NR/NBR/NC.

Propriété	NC (phr)						
	0	10	30	50	70	90	110
Contrainte à la rupture (MPa)	11	13	16	17	15	11	08
Module d'élasticité (MPa)	01	02	04	09	13	24	23
Allongement à la rupture (%)	1058	1030	795	782	390	193	109

La résistance à la traction augmente avec l'ajout de charge jusqu'à une concentration de 50 phr. Après, cette propriété diminue à 70, 90 et 110 phr en noir de carbone (figure 4.9). Cela peut être attribué à l'agglomération des particules de noir de carbone en raison de la quantité insuffisante de caoutchouc pour contenir la charge [77].

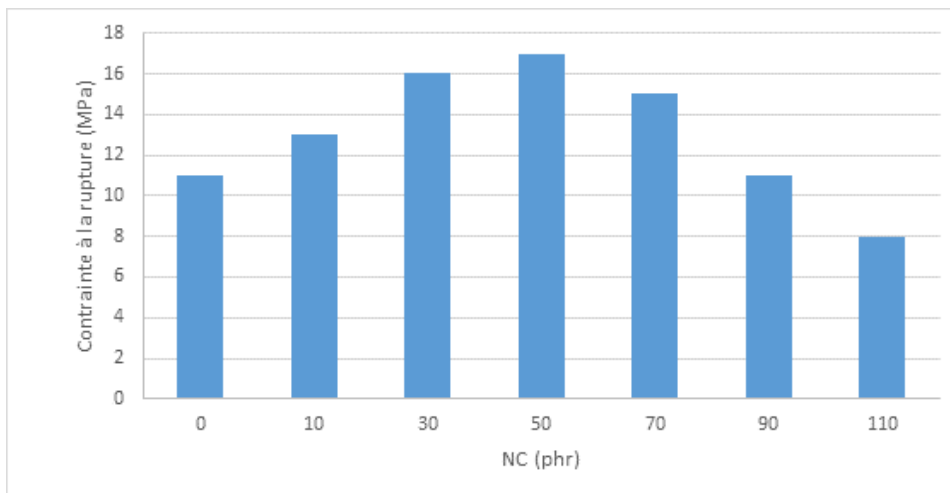


Figure 0.9. Contrainte à la rupture des composites NR/NBR/NC.

De plus, le module d'élasticité (E) augmente d'une façon remarquable avec l'augmentation de la teneur en charge (figure 4.10), ce qui confirme que le noir de carbone est une charge renforçante dans la matrice de caoutchouc. À 110 phr de noir de carbone, le module d'Young diminue puisque le caoutchouc devient plus cassant.

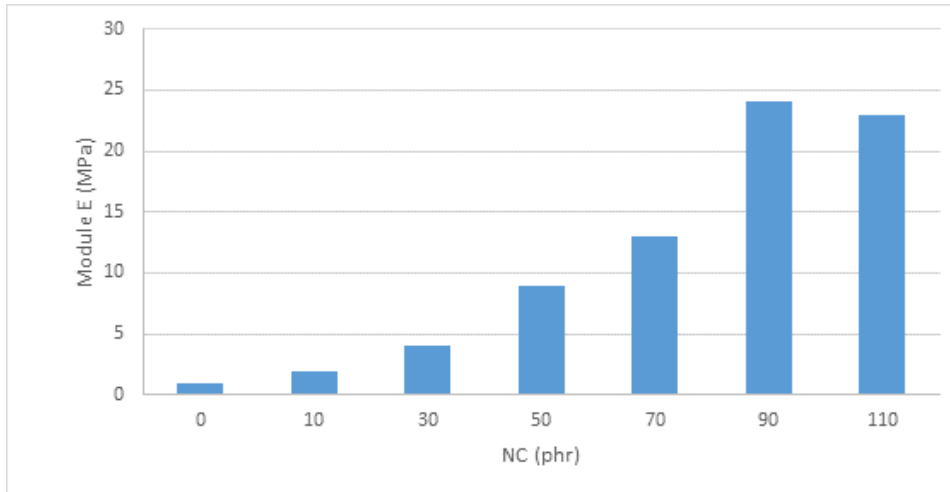


Figure 4.10. Module d'élasticité des composites NR/NBR/NC.

En revanche, l'allongement à la rupture (%) diminue avec l'augmentation de la teneur en noir de carbone (figure 4.11).

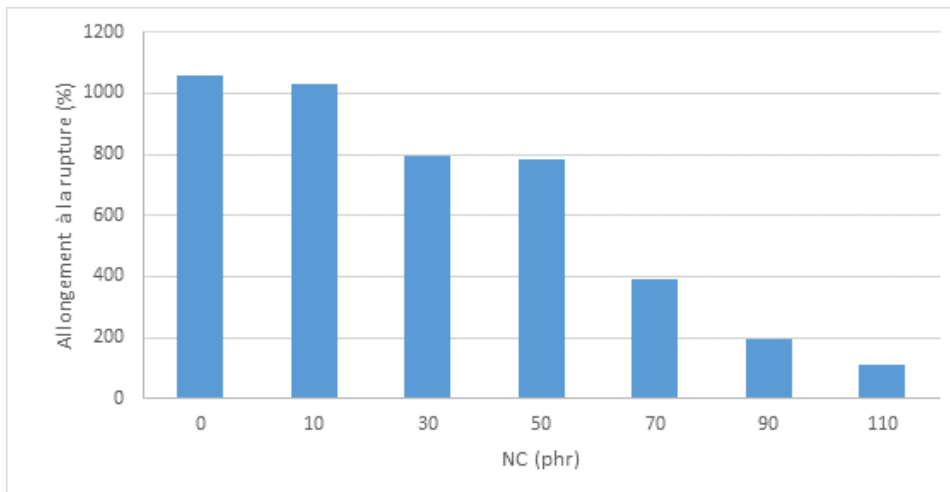


Figure 4.11. Allongement à la rupture des composites NR/NBR/NC.

Cette diminution est due à l'adhérence de la charge sur la phase polymère conduisant à l'augmentation de la rigidité de la chaîne polymère et donc limitant son allongement [78].

4.8 Comportement à l'abrasion

La résistance à l'abrasion du caoutchouc est principalement affectée par la présence de particules renforçantes. Cette propriété est plus importante lorsque la perte de masse est moins observée. Les

valeurs de la perte de volume relative des mélanges NR/NBR (65/35) chargés avec différentes teneurs en noir de carbone sont résumées dans le tableau 4.7.

Tableau 0.7. Perte relative de volume des composites NR/NBR/NC.

Propriété	NC (phr)						
	0	10	30	50	70	90	110
Perte de volume relative ΔV_{rel}	168	146	51	49	82	90	117

La figure 4.12 représente la perte de volume des composites chargés en noir de carbone, en valeur relatives par rapport à l'échantillon de référence qui est le NR/NBR non chargé.

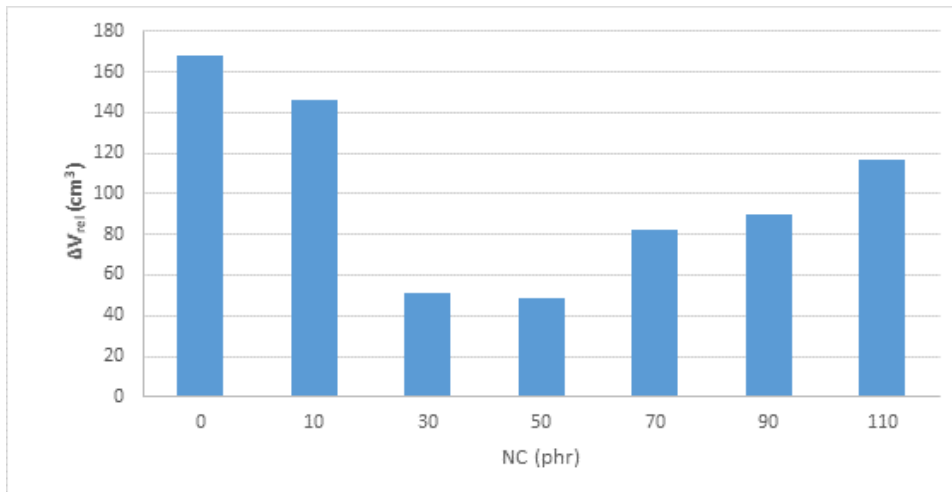


Figure 4.12. Résistance à l'abrasion des composite NR/NBR/NC.

Lorsque le noir de carbone est ajouté au mélange de caoutchoucs NR/NBR, la perte de volume diminue jusqu'à une concentration de 50 phr de charge. Cela indique une bonne interaction entre la charge et le polymère, et la résistance à l'abrasion est plus grande [72].

Après, la résistance à l'abrasion diminue à 70, 90 et 110 phr de noir de carbone. Cela peut être attribué à l'agglomération de particules de noir de carbone en raison de la quantité insuffisante de caoutchouc pour contenir la charge [78].

Chapitre 5 : Caractérisation des mélanges NR/NBR/Graphite

Dans ce chapitre, nous nous intéressons dans un premier temps aux propriétés structurales et physico-chimiques de la poudre de graphite. Ensuite, les résultats relatifs au composites NR/NBR chargés en graphite à différentes fractions massiques et différentes tailles granulométriques sont discutés.

La caractérisation de la poudre de graphite permet de déterminer sa composition et sa structure. Ensuite, les essais rhéologiques et les mesures de gonflement permettent de déterminer l'influence de l'ajout du graphite sur l'état de réticulation des matériaux composites élaborés.

Les mesures thermiques nous renseignent sur la stabilité thermique des mélanges élaborés.

Le comportement mécanique est évalué par des essais aux grandes déformations et des essais de dureté. Par contre, le comportement tribologique est évalué par des essais d'abrasion.

5.1 Caractérisation de la charge

Cette partie est consacrée aux résultats relatifs à la caractérisation structurale et physico-chimique de la poudre de graphite.

5.1.1 Caractérisation morphologique (MEB)

Le graphite utilisé pour la préparation des composites élastomères est une poudre fine de couleur gris-noir et il était utilisé comme reçu sans traitement supplémentaire (Figure 5.1).

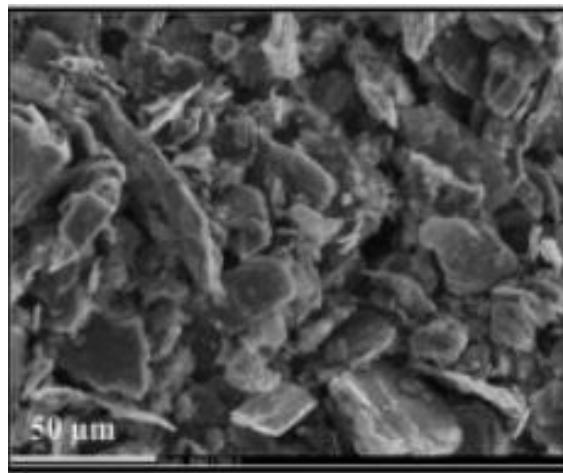


Figure 5.1. Micrographie MEB de la poudre de graphite.

5.1.2 Analyse spectrale infrarouge

Le spectre d'absorption infrarouge des particules infrarouge est enregistré et représenté sur la figure 5.2.

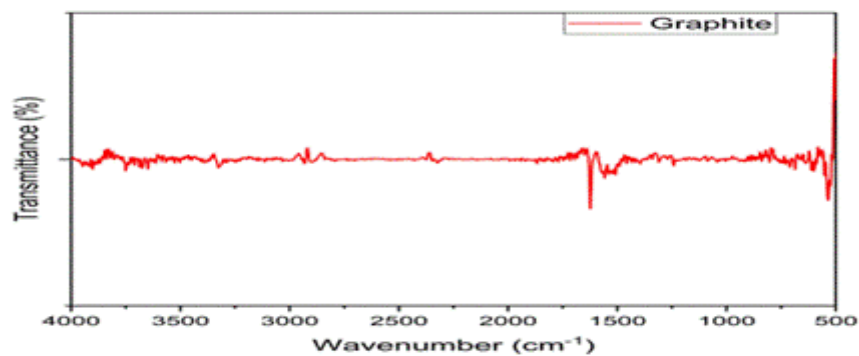


Figure 5.2. Spectre infrarouge de la poudre de graphite.

En effet, le spectre ne présente pas de bandes d'absorption. Ce qui montre l'absence de groupes fonctionnels sur les molécules de cette poudre. Un pic est détecté autour de 1620 cm^{-1} est attribué à la vibration des domaines graphitiques sp^2 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$. Deux faibles pics sont observés à 2920 cm^{-1} et 2840 cm^{-1} qui sont associés au mode d'élongation du groupe alcane $\nu_{\text{C-H}}$.

5.1.3 Fluorescence des rayons X

Le tableau ci-dessous donne la composition minérale de la poudre de graphite déterminée par fluorescence des rayons X.

Tableau 5.1. Composition minérale de la poudre de graphite.

Composition	MnO	SiO₂	P₂O₅	S	Cl	K₂O	CaO
Taux (%masse)	0.020	3.905	0.127	0.844	0.079	0.023	0.098
Composition	TiO₂	Fe₂O₃	Ni	Zn	As	Ba	Ce
Taux (%masse)	0.222	0.436	0.011	0.043	0.323	0.146	0.067

La teneur totale en substances inorganiques est de 6,344 % en masse, le reste est du carbone.

5.1.4 Diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre de graphite est représenté sur la figure 5.3.

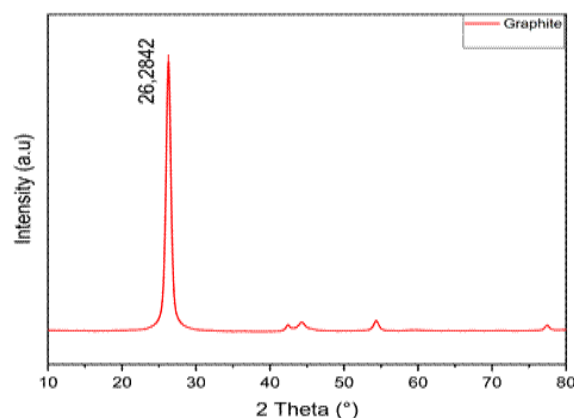


Figure 5.3. Spectre DRX de la poudre de graphite.

Ce spectre montre une structure hexagonale selon l'orientation (002) et (004). Ce spectre est caractérisé par un pic de forte intensité à $2\theta = 26.28^\circ$, qui correspond à un espacement interfoliaire de 3.42 \AA entre les plans du graphite, et un pic de faible intensité à $2\theta = 54.34$ [79]. Ces deux pics sont caractéristiques du carbone graphite hautement structuré [1]. De plus, deux autres épaulements ont été observés à $2\theta = 42,43$ et $2\theta = 44,28$, correspondant aux couches de graphène (1 0 0) et (1 0 1) [2].

5.1.5 Caractérisation granulométrique

La distribution granulométrique des particules de graphite brut est comprise entre $0.1 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$. Ces particules ont un diamètre moyen de $41.43 \mu\text{m}$ (figure 5.4).

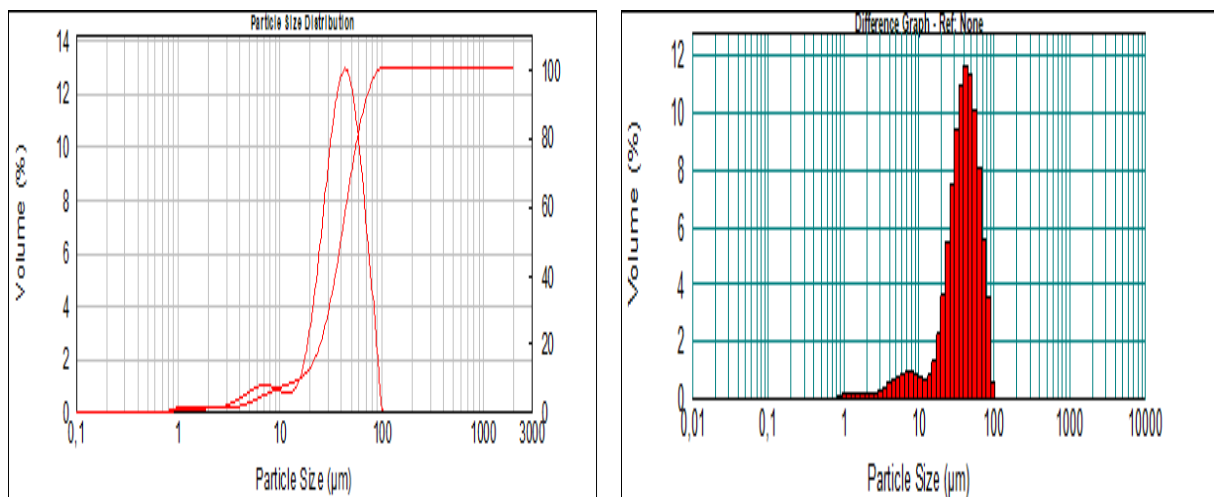


Figure 0.4. Distribution granulométrique de la poudre de graphite.

Après tamisage de la poudre, chaque coupe granulométrique (20, 40, 63 et $80 \mu\text{m}$) a été analysée par granulométrie laser afin de voir sa répartition et confirmer que le tamisage a été effectué d'une façon adéquate.

5.2 Caractérisation des mélanges NR/NBR/Graphite

5.2.1 Caractérisation morphologique

La morphologie du caoutchouc NR/NBR chargé avec 50 phr en poudre de graphite de taille granulométrique égale à 20 μm , a été déterminée par microscopie électronique à balayage et donnée sur la figure 5.5.

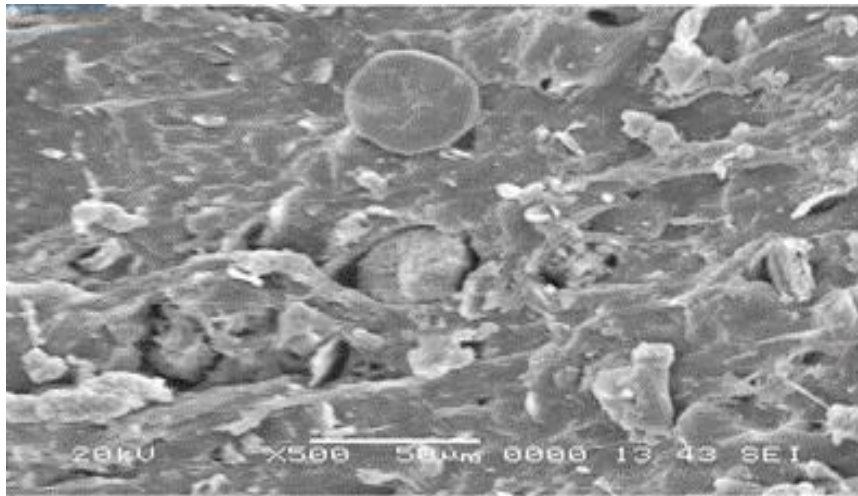


Figure 0.5. Micrographie MEB des composites NR/NBR/Gr20 à 50phr.

L'échantillon montre une structure non homogène avec plusieurs défauts et cavités. Les particules sphériques représentent les particules de graphite, ce qui indique une mauvaise adhésion entre les particules graphitiques et la matrice élastomère.

5.2.2 Comportement rhéologique

Ce paragraphe est dédié à la caractérisation rhéologique de la gomme non chargée NR/NBR et de ses mélanges chargés, à différentes teneurs et à différentes tailles granulométriques en poudre de graphite [80]. Les paramètres de vulcanisation des composites sont donnés dans l'annexe II et représentés sur les figures ci-dessous.

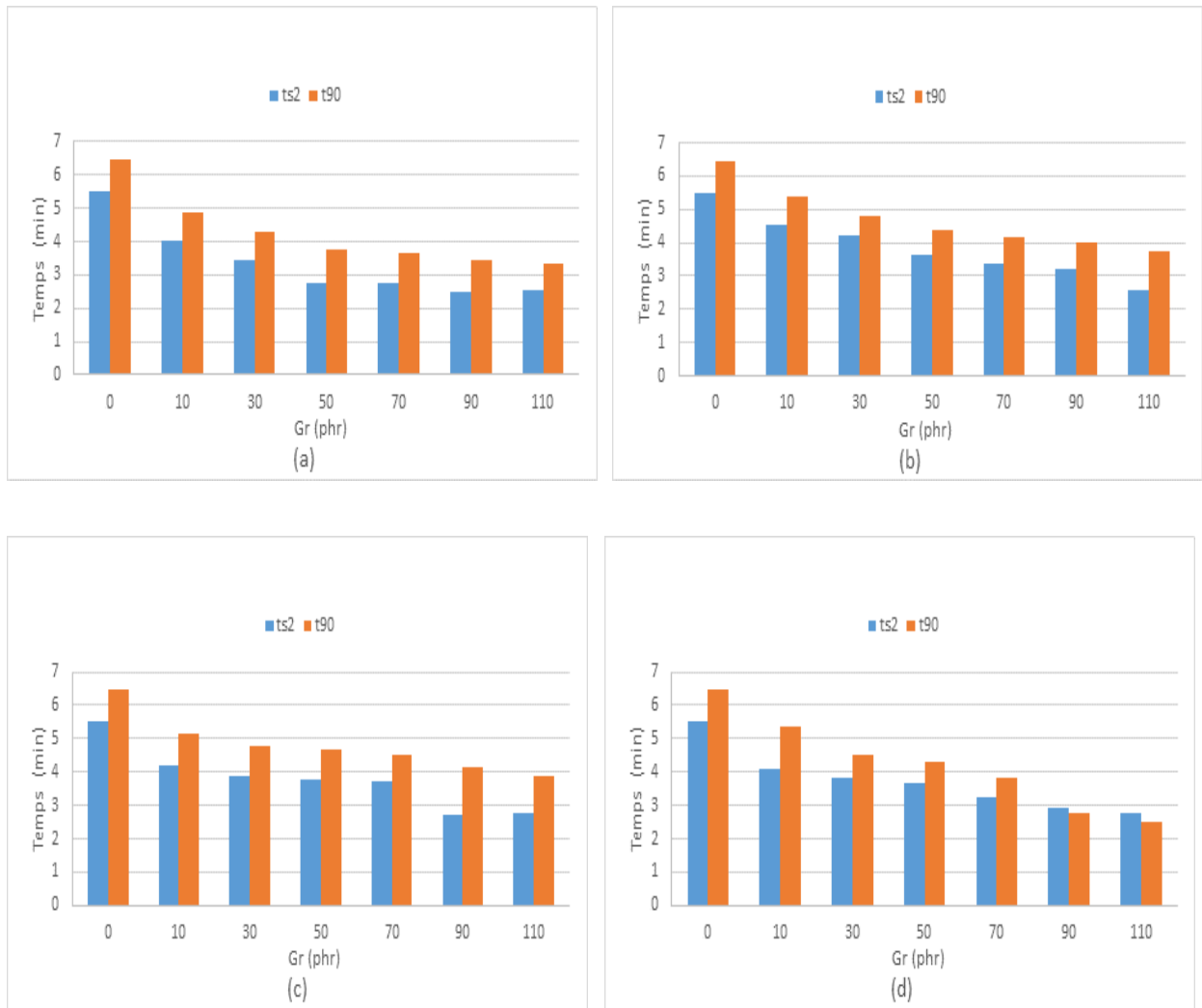


Figure 0.6. t_{s2} et t_{c90} des composites NR/NBR/ (a) Gr20 (b); Gr40 (c); Gr63 et (d) Gr80.

À partir de ces résultats, le temps de grillage t_{s2} et celui de vulcanisation t_{90} diminuent continuellement avec l'augmentation de la teneur en graphite (figures 5.6 (a), (b), (c) et (d)) et cela pour les quatre tailles granulométriques. Cela est attribué à la grande surface de la charge, ce qui génère plus de chaleur durant le processus de vulcanisation et la réaction démarre plus rapidement [50]. En plus, ces particules favorisent la conduction de la chaleur au sein de la matrice élastomère réduisant ainsi le t_{c90} .

Pour les quatre tailles granulométriques, les temps de grillage et le temps de vulcanisation diminuent d'une façon quasi-similaire (figures 5.7 (a) et (b)). Ce qui signifie que la taille granulométrique n'a pas d'influence sur le processus de vulcanisation.

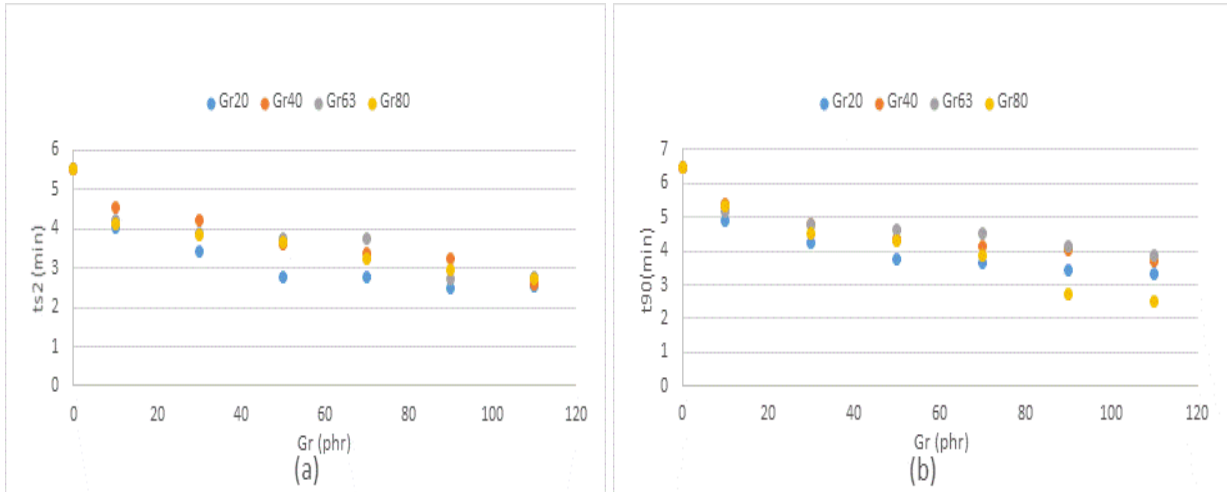


Figure 0.7. (a) t_{s2} et (b) t_{90} des composites NR/NBR/Gr.

Les figures 5.8 (a), (b), (c) et (d) représentent la viscosité M_L , la rigidité M_H et la densité de réticulation M_H-M_L des élastomères chargés en poudre de graphite à différentes teneurs et à différentes tailles granulométriques.

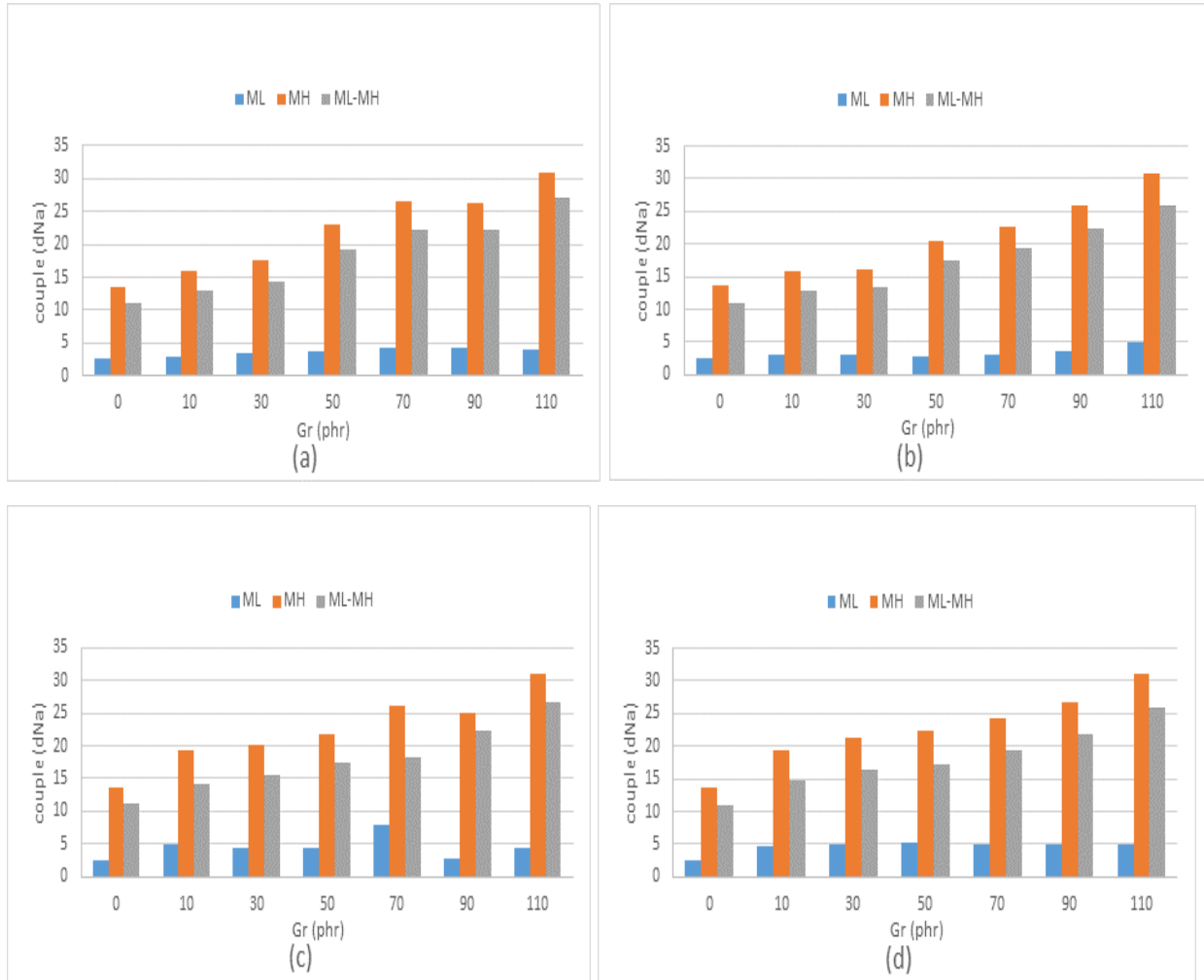


Figure 5.8. M_L , M_H et M_H-M_L des composites NR/NBR/Gr : (a) Gr20 (b) ; Gr40 (c) ; Gr63 et (d) Gr80.

Pour l'ensemble des matériaux composites, l'ajout de graphite n'influence pas la viscosité des mélanges. Cela est expliqué par la nature lubrifiante des particules de graphite. Par contre, la rigidité et la densité de réticulation des matériaux NR/NBR/Gr augmente avec l'ajout des particules de graphite et cela pour les quatre tailles granulométriques.

Les figures 5.9 (a), (b) et (c) représentent l'influence de la taille granulométrique sur chaque propriété, à savoir M_L , M_H et la différence M_H-M_L .

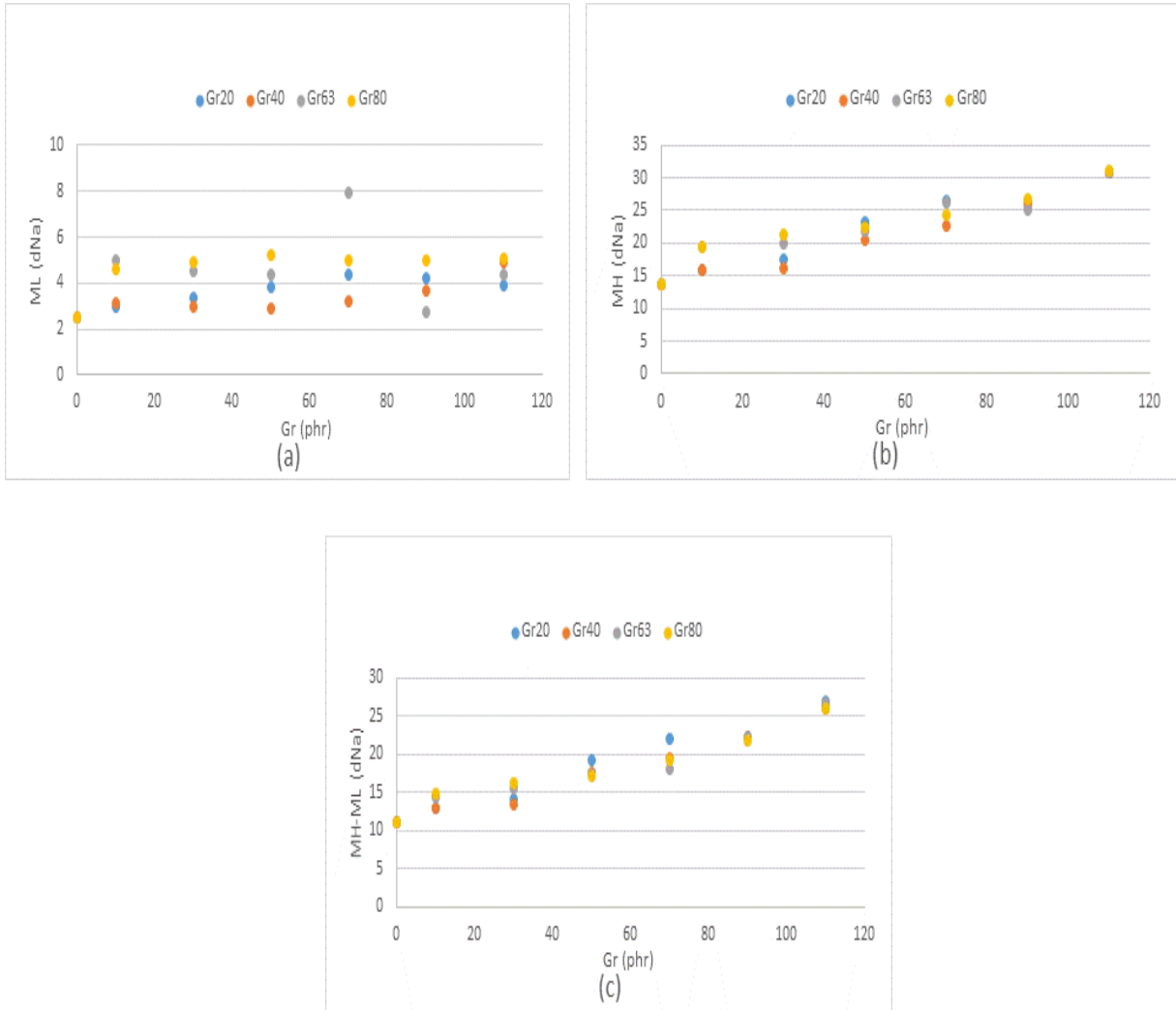


Figure 5.9. M_L , M_H et M_H-M_L des composites NR/NBR/Gr.

La taille granulométrique des particules graphitiques n'a pas d'influence significative sur la viscosité ainsi la rigidité et la densité de réticulation des vulcanisats.

5.2.3 Mesure du gonflement

Les courbes ci-dessous montrent l'évolution du taux de gonflement des élastomères en fonction de la teneur et la taille granulométrique du graphite incorporé et en fonction de la température d'immersion (figures 5.10 et 5.11). Chaque point de la courbe est une moyenne des résultats obtenus avec trois échantillons différents préparés et analysés dans les mêmes conditions (Annexe II).

Les résultats montrent que la résistance au solvant du caoutchouc chargé est meilleure que celle de la gomme brute. Cette propriété est meilleure avec l'augmentation de la teneur en poudre de graphite et cela pour les quatre tailles granulométriques. Ce qui indique qu'il existe une bonne dispersion et une forte interaction entre la charge et la matrice. De plus, le taux de gonflement diminue avec la diminution de la taille granulométrique de la charge, et cela quelle que soit la teneur en graphite. Ceci est en cohérence avec la littérature qui a rapporté que la résistance au solvant des élastomères chargés en graphite est toujours meilleure à celle de la gomme brute, à cause de la restriction de la mobilité des chaînes autour des particules [45].

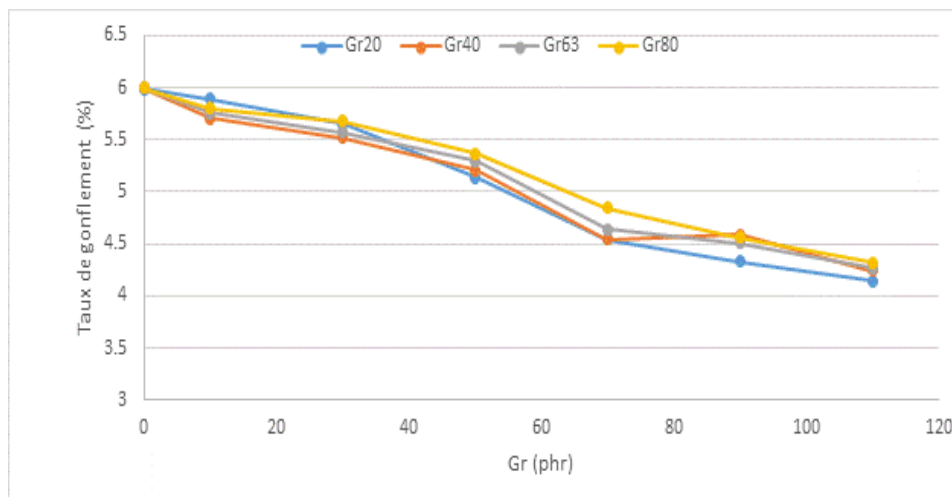


Figure 0.10 Taux de gonflement des composites NR/NBR/Gr.

D'un autre part, la résistance au solvant diminue avec l'augmentation de la température, et la variation du taux de gonflement en fonction de la température montre les mêmes allures et cela pour les quatre tailles de particules (figures 5.11 (a), (b), (c) et (d)).

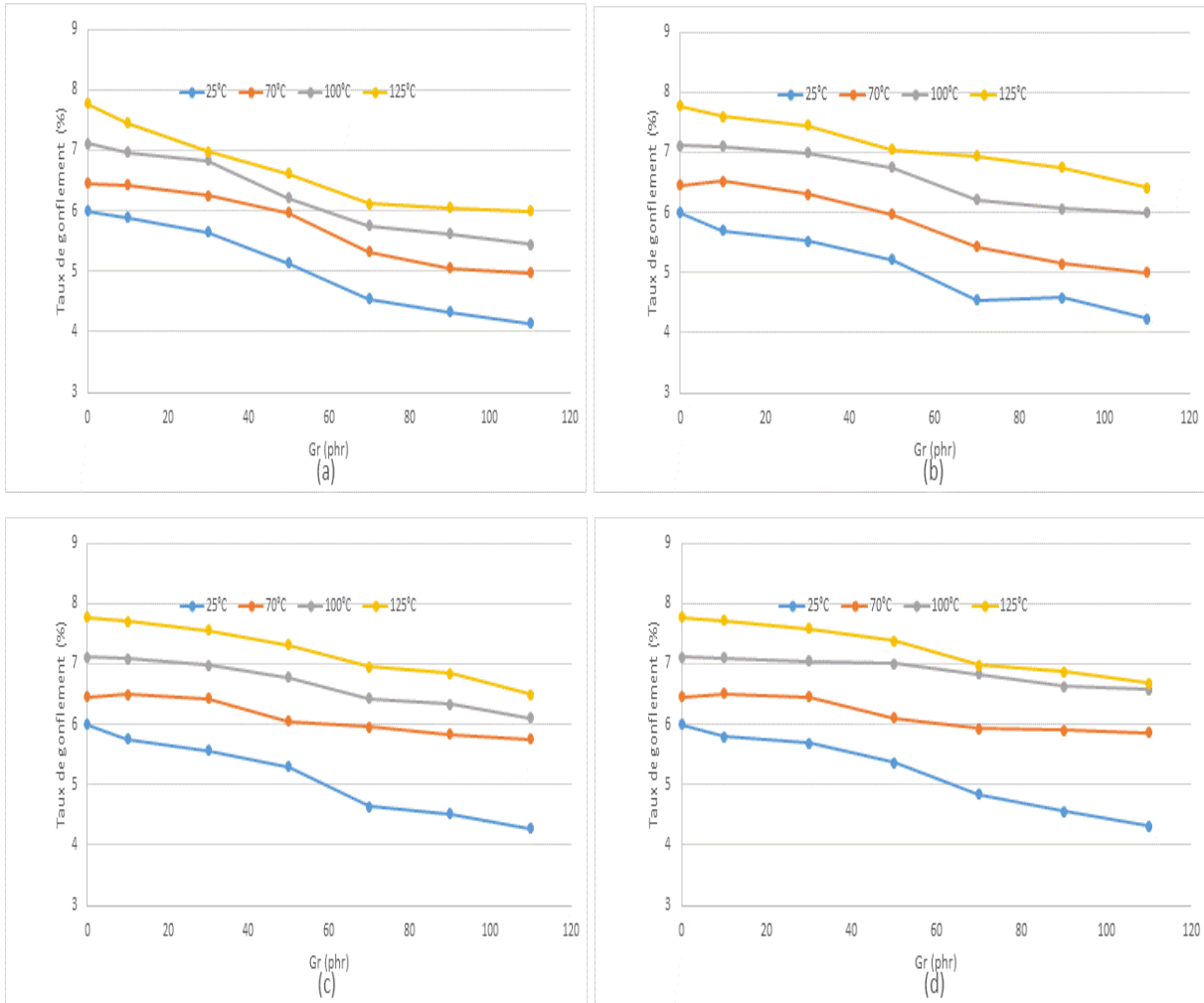


Figure 5.11. Taux de gonflement des composites NR/NBR/Gr: (a) Gr20 (b); Gr40 (c); Gr63 et (d) Gr80.

En effet, quand la température augmente, la mobilité des chaînes augmente et le caoutchouc devient mou. Ce qui facilite la diffusion du solvant et la résistance du composite au gonflement devient faible.

5.2.4 Masse volumique

Les valeurs densité des élastomères chargés avec les quatre tailles granulométriques et à différentes teneurs en poudre graphite sont regroupées dans l'annexe II et illustrées sur la figure 5.12. Chaque point est la moyenne de trois mesures.

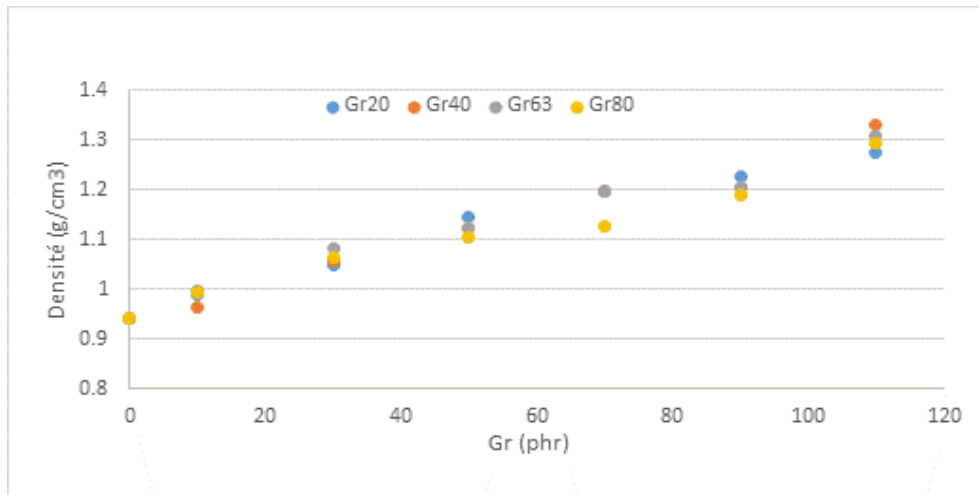


Figure 5.12. Densité des mélanges NR/NBR/Gr.

Pour les différents composites, la masse volumique augmente avec l'ajout de particules de graphite. Cette propriété évolue d'une façon quasi-linéaire en fonction de la teneur en graphite et cela pour les quatre tailles granulométriques. La taille des particules n'a pas d'influence sur l'évolution de la densité des matériaux composites.

5.2.5 Stabilité thermique

La perte de masse des élastomères NR/NBR non chargés et chargés en poudre de graphite de taille granulométrique égale à 20 μm est évaluée au cours de la montée en température sous une atmosphère inerte (N_2) et rapportée sur la figure 5.13. Cette évolution permet de montrer l'influence de l'ajout des particules de graphite sur la stabilité thermique des vulcanisats. En atmosphère inerte, le résidu (%) correspond à la totalité des charges (organiques et minérales).

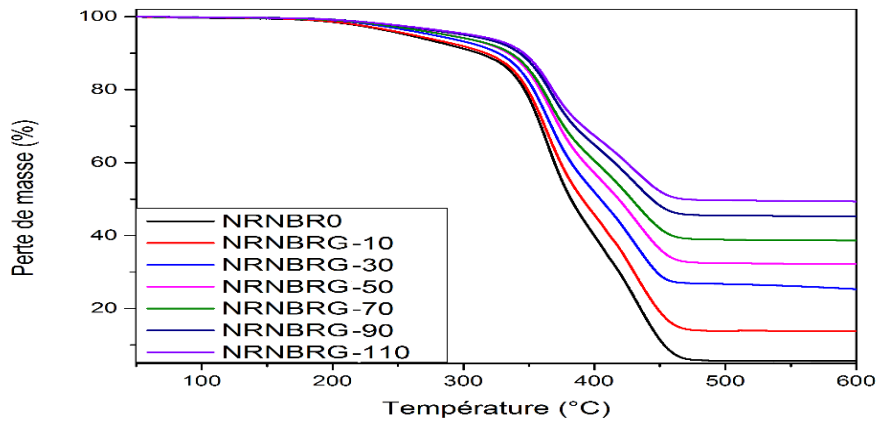


Figure 5.13. Courbe ATG des composites NR/NBR/Gr.

Les courbes thermogravimétriques montrent que la dégradation thermique des caoutchoucs est une réaction en une seule étape. Cette dégradation se produit de façon quasi-similaire pour tous les composites. De plus, le domaine de la stabilité thermique s'étend jusqu'à environ 340°C.

La principale perte de masse des différents échantillons se produit entre 340 et 450 °C. Elle correspond à la décomposition de la matrice organique et elle est moins prononcée pour les échantillons chargés. Plus la teneur en graphite est élevée, moins la perte de masse est observée.

La température de début de dégradation thermique n'est pas influencée par l'ajout du graphite. Pour des températures inférieures à 250°C. Une légère perte de masse est constatée, ce qui peut être attribué à la vaporisation d'eau. Cette perte de masse est presque la même pour les composites non chargés et chargés.

La figure 5.14 représente les courbes dTG des élastomères chargés en poudre de graphite. Pour l'ensemble des échantillons, la température de dégradation reste presque inchangée après ajout de graphite. Ce qui montre que l'ajout du graphite dans la matrice NR/NBR influence légèrement la stabilité thermique de la matrice.

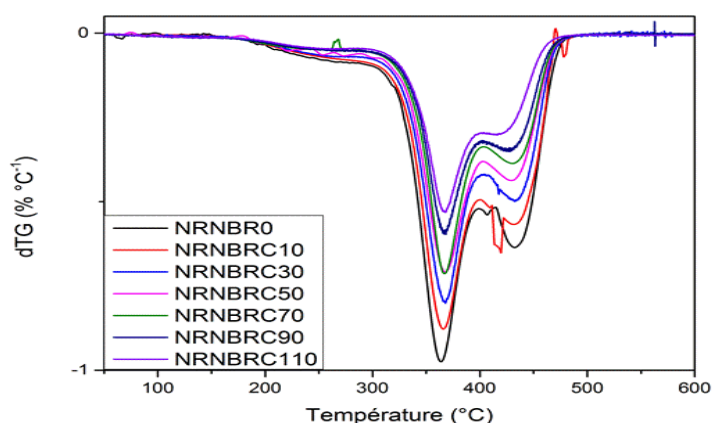


Figure 5.14. Courbe dTG des composites NR/NBR/Gr.

Les propriétés thermiques obtenues pour les différents composites en termes de température de début de dégradation correspondant à une perte de masse de 5% (T_{onset}), la température correspondant à la perte de masse maximale (T_{offset}) et la température de décomposition, déterminée à partir du pic obtenu par la courbe dTG, ont été extraites et récapitulées dans le Tableau 4.3.

Tableau 5.2. Propriétés thermiques des composites NR/NBR/Gr.

Gr (phr)	T_{onset} (C°)	T_{offset} (°C)	$T_{décomposition}$ (°C)	Perte de masse (wt%)
0	172	489	364	94
10	174	487	366	86
30	172	486	367	73
50	172	485	366.5	67.5
70	170	485	367.5	61
90	170	484	367	54.5
110	170	484	368	50

Pour la matrice NR/NBR, la température de début de dégradation T_{onset} diminue légèrement suite à l'incorporation des particules du graphite. Ces particules favorisent la transition thermique, ce qui accélère la réaction de décomposition.

En revanche, l'ajout de la poudre de graphite engendre une légère augmentation de la température de dégradation et une diminution des résidus de la décomposition, ce qui montre que cette charge améliore légèrement la stabilité thermique des composites. Ceci est un facteur important pour des applications impliquant l'utilisation du caoutchouc NR/NBR.

5.2.6 Essai de dureté

Les valeurs de la dureté shore A des élastomères NR/NBR brute et chargés avec différentes tailles et teneurs en graphite sont donnés dans l'annexe II et représentées sur la figure 5.15.

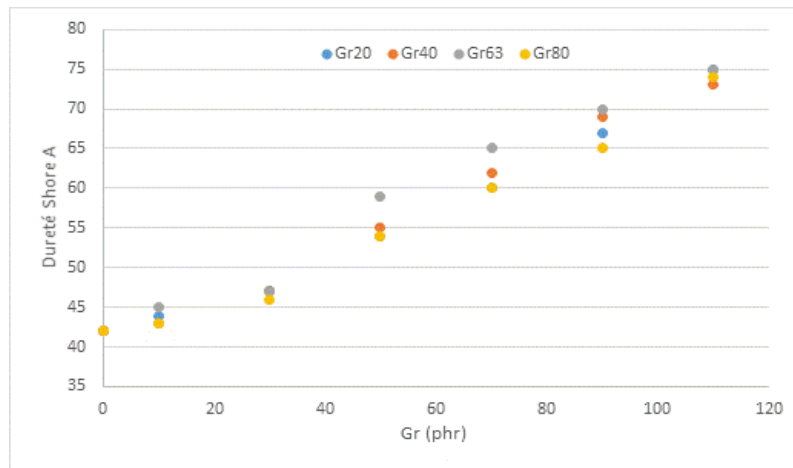


Figure 5.15. Dureté des mélanges NR/NBR/Gr.

La dureté des composites NR/NBR/Graphite augmente avec l'augmentation de la teneur en graphite, ce qui indique que la poudre de graphite est une charge renforçante pour les mélanges NR/NBR. Cette propriété évolue d'une manière quasi-linéaire avec la teneur en charge, et cela pour les différentes tailles granulométriques. En plus, la taille des particules n'a pas d'influence sur l'évolution de la dureté des composites.

5.2.7 Essai de traction

Les propriétés mécaniques notamment le module d'élasticité, la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture ont été extraites des courbes de traction et récapitulées dans l'annexe II et représentées sur les figures ci-dessous.

L'introduction de charges au sein de la matrice élastomère NR/NBR modifie la courbe contrainte-déformation obtenue lors d'un essai de traction. Contrairement aux élastomères chargés en noir de carbone, le caoutchouc chargé par la poudre de graphite montre une diminution de la contrainte à la rupture avec l'augmentation de la teneur en charge. Cela peut être attribué à la nature lubrifiante du graphite et à la déformabilité de ses particules (figure 5.16).

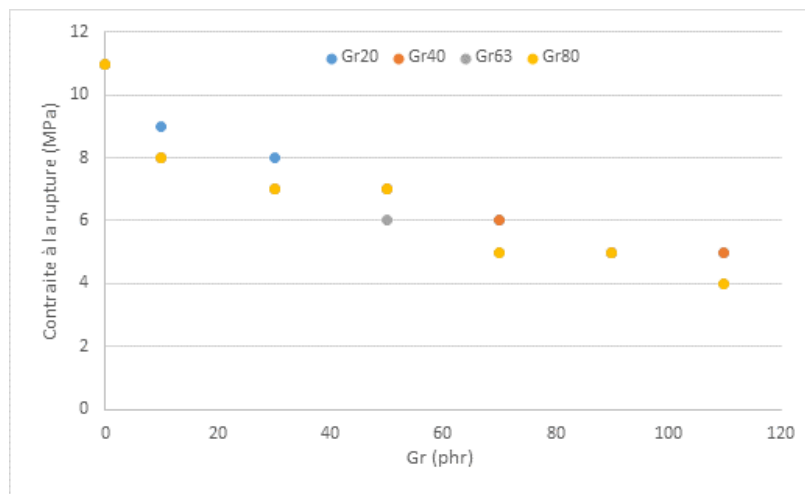


Figure 0.16. Contrainte à la rupture des mélanges NR/NBR/Gr.

Pour les différentes tailles granulométriques, la contrainte à la rupture évolue de la même manière. Ce qui montre que la taille des particules n'a pas d'influence sur l'évolution de cette propriété. La figure 5.17 représente la variation du module d'élasticité (E) avec l'ajout des particules graphitiques et cela pour les quatre tailles granulométriques.

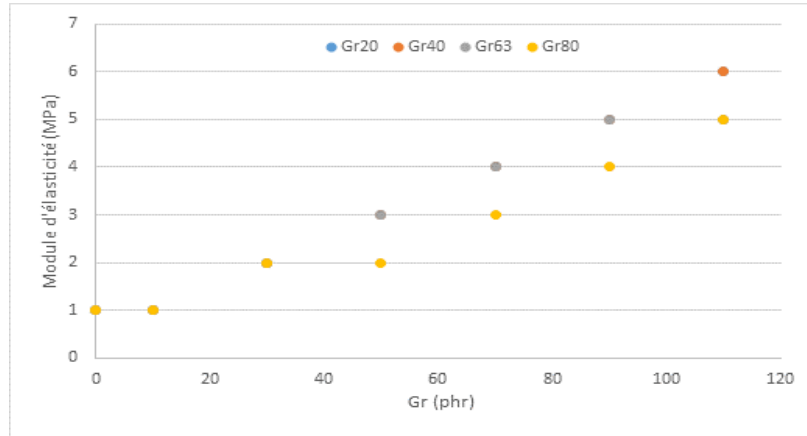


Figure 5.17. Module d'élasticité des mélanges NR/NBR/Gr.

Le module d'élasticité (E) augmente avec l'augmentation de la teneur en charge, ce qui montre que la poudre de graphite est une charge renforçante dans la matrice caoutchouc. Cette augmentation est similaire pour les quatre tailles granulométriques, ce qui montre que la taille n'a pas d'influence sur l'évolution de cette propriété. Par contre, les mélanges chargés en poudre de graphite de taille 80 μm montrent un module d'élasticité moins élevé par rapport aux autres mélanges et cela pour des teneurs en charge de 50, 70, 90 et 110 phr.

La figure 5.18 montre la variation de l'allongement à la rupture des caoutchoucs chargés à différentes fractions en graphite et cela pour les quatre tailles granulométriques.

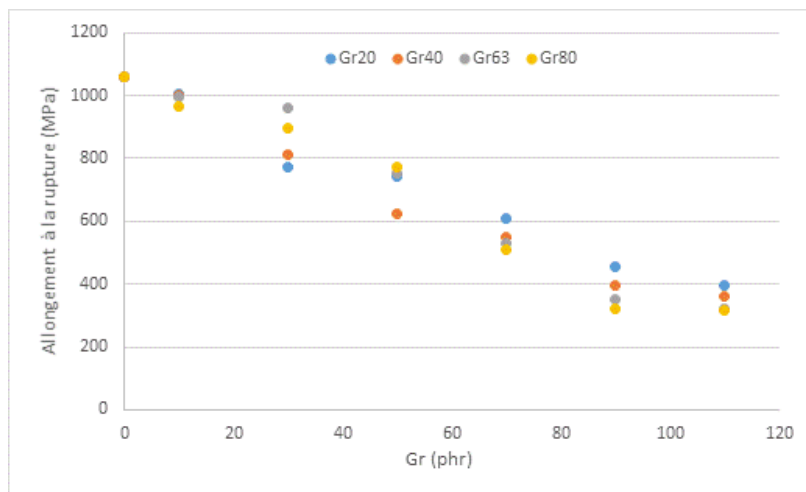


Figure 5.18. Allongement à la rupture des composites NR/NBR/Gr.

L'allongement à la rupture (%) diminue avec l'augmentation de la teneur en charge. Cette diminution est due à l'adhérence de la charge sur la phase polymère conduisant à l'augmentation de la rigidité de la chaîne polymère et donc limitant son allongement [78].

5.2.8 Comportement à l'abrasion

La résistance à l'abrasion du caoutchouc est principalement affectée par la présence de particules renforçantes. Cette propriété est plus importante lorsque la perte de masse est moins observée. Les valeurs de la perte de volume relative, des mélanges NR/NBR (65/35) chargés avec différentes tailles et teneurs en poudre de graphite, sont données dans l'Annexe II et représentées sur la figure 5.19 [81].

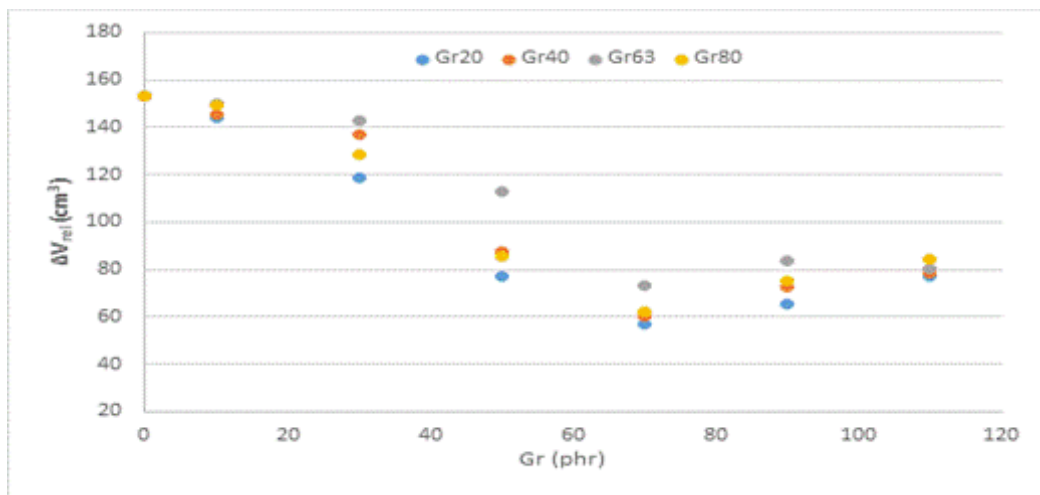


Figure 5.19. Résistance à l'abrasion des composites NR/NBR/Gr.

La perte de volume diminue avec l'ajout de particules graphitiques au mélange NR/NBR. Jusqu'à une teneur de 70 phr en charge. Ce qui indique qu'il existe une bonne interaction entre la charge et le polymère, et la résistance à l'abrasion est meilleur.

Après, cette caractéristique diminue à 90 et 110 phr en poudre de graphite. Cela peut être attribué à l'agglomération de particules renforçantes, en raison de la quantité insuffisante du caoutchouc pour contenir la charge [78].

Pour les quatre tailles granulométriques, la résistance à l'abrasion évolue de la même manière. Ceci indique que la taille granulométrique n'a pas d'influence sur l'allure de cette variation. Par contre, les mélanges chargés en poudre de graphite de taille 20 μm montrent la meilleure résistance à l'abrasion.

Conclusion générale et perspectives

L'utilisation des élastomères occupe une place grandissante dans de nombreux secteurs (semelles, automobile, pneumatique,) pour lesquels la grande élasticité de ces matériaux devient un atout primordial. Les contacts directs des pièces en élastomère avec des contre-faces rigides provoquent en conséquence de graves dégradations et une usure sévère. Ainsi, une utilisation plus répandue des élastomères dans des applications tribologiques exige leur renforcement par des nanoparticules permettant de réduire le frottement et d'assurer leur protection contre l'usure.

➤ Démarche expérimentale

Pour la concrétisation des objectifs visés à travers ces travaux de recherche, la démarche scientifique retenue s'articule autour de deux parties.

Dans une première partie, des composites NR/NBR chargés en noir de carbone avec différentes teneurs allant de 0 jusqu'à 110 phr ont été élaborés. Par la suite, des tests rhéologiques et de gonflement ont été effectués afin de mieux comprendre l'influence de l'ajout de cette charge sur la vulcanisation et la densité de réticulation de ses mélanges. Par la suite, une analyse des propriétés physico-chimiques et thermiques des composites a été présentée, pour déterminer la stabilité thermique des mélanges, après ajout de charge.

Le comportement mécanique des vulcanisats a été caractérisé par des essais de traction monotone et des essais de dureté Shore A. La caractérisation tribologique des vulcanisats a été conduite via un abrasimètre à mouvement rotatif qui permet de déterminer la perte de masse et donc la résistance des composites à l'usure par abrasion.

La deuxième partie s'attachera à l'étude des propriétés rhéologiques, physico-chimiques et mécaniques des mélanges NR/NBR chargés en poudre de graphite à différentes teneurs allant de 0 jusqu'à 110 phr et à différentes tailles granulométriques à savoir 20, 40,63 et 80 μm . Et cela, dans l'objectif de déterminer l'influence de l'ajout de particules lubrifiantes tel que le graphite sur

la densité de réticulation et le comportement mécanique et tribologiques des mélanges NR/NBR.

Principaux résultats

En résumé, ce travail de thèse a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- **Mélanges NR/NBR/Noir de carbone**
 - L'addition de différentes teneurs de noir de carbone accélère la cinétique de réticulation des mélanges et augmente leur rigidité et leur densité de réticulation.
 - La résistance au gonflement est améliorée par l'incorporation du noir de carbone dans la matrice polymère, jusqu'à une teneur de 70 phr en charge. Au-delà de cette concentration, cette propriété se dégrade. De plus, l'augmentation de la température d'utilisation favorise la mobilité des chaînes polymères ce qui diminue la résistance au solvant des composites.
 - L'ajout du noir de carbone n'influence pas la stabilité thermique des mélanges NR/NBR. La température de dégradation des élastomères chargés est autour de 360°C.
 - L'incorporation du noir de carbone augmente notablement la contrainte à la rupture pour atteindre une valeur maximale de 17 MPa, valeur élevée à celle de la matrice NR/NBR pur (11 MPa). Néanmoins, on a une régression de l'allongement à la rupture qui passe de 1058 % de l'échantillon pur, à 390 % pour la matrice chargée de 70 phr en noir de carbone.
 - L'addition des nanoparticules de Noir de carbone améliore la résistance à l'usure de la gomme de 70% par rapport à la matrice NR/NBR pure ; et cela pour une teneur de 50 phr de charge. Au-delà de cette concentration, cette propriété se dégrade pour atteindre une valeur de 30% par rapport à la matrice non chargée.

- **Mélanges NR/NBR/Graphite**

- L'addition de la poudre de graphite accélère la cinétique de vulcanisation des mélanges et augmente leur rigidité et leur densité de réticulation. Cette propriété n'est pas influencée par la taille granulométrique de la poudre.
- L'addition de différents teneurs de particules graphitiques améliore notablement la résistance au gonflement de l'élastomère et cela pour les différents teneurs et les différentes tailles granulométriques. De plus, l'augmentation de la température favorise l'attaque des vulcanisats par le solvant.
- La stabilité thermique des élastomères chargés est peu influencée par la teneur et la taille granulométrique de particules graphitiques. La température de dégradation est de 360°C.
- En termes de renforcement mécanique, le graphite présente des résultats moins satisfaisants que ceux observés avec le Noir de carbone.
- L'incorporation du graphite diminue notablement la contrainte à la rupture pour atteindre des valeurs de 4 MPA, valeur inférieure à celle de la matrice NR/NBR pur (11 MPa). De plus, l'allongement à la rupture passe de 1058 % de l'échantillon pur, à des valeurs de 300 % pour les matrices chargées de 110 phr en graphite.
- L'addition des particules graphitiques améliore la résistance à l'usure de la gomme de 63% par rapport à la matrice NR/NBR pure et cela pour une teneur de 70 phr de charge. Au-delà de cette concentration, cette propriété se dégrade pour atteindre une valeur de 49% moins de la matrice pure.

Par ailleurs, pour continuer cette étude, il serait intéressant de compléter le travail par d'autres caractérisations telles que : l'étude des propriétés diélectriques et thermiques des composites ainsi que la détermination de la durée de vie du matériau composite par les tests de fatigue.

De plus, il serait pertinent d'étudier les propriétés physico-chimiques, mécaniques, rhéologiques et tribologiques des élastomères chargés par le mélange binaire Noir de carbone/Graphite.

Références bibliographiques

- [1] D. Roucou, ‘Caractérisation et modélisation du comportement à la déchirure de matériaux élastomères endommagés par chargements multiaxiaux’, Thèse de doctorat, université de Lille, Centrale Lille, 2020. Accessed: Feb. 12, 2021. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03123299>
- [2] A. Zine, ‘Fatigue multiaxiale des élastomères : vers un critère de dimensionnement unifié’, Thèse de doctorat, université de Lille, Lille, 2006. Accessed: Jan. 17, 2022. [Online]. Available: <http://www.theses.fr/2006LIL10057>
- [3] M. Ramezani and Z. M. Ripin, ‘Characteristics of elastomer materials’, in *Rubber-Pad Forming Processes*, Elsevier, 2012, pp. 43–64. doi: 10.1533/9780857095497.43.
- [4] S. Choua *et al.*, ‘Etude spectroscopique de la réaction de vulcanisation et du vieillissement thermique de matériaux caoutchoutiques’, Thèse de doctorat, université de Lille, Lille, 2018. Accessed: Oct. 22, 2019. [Online]. Available: <https://ori-nuxeo.univ-lille1.fr/nuxeo/site/esupversions/bdfea444-51c6-44f0-9d8a-b314f977fadf>
- [5] K. S. Sisanth, M. G. Thomas, J. Abraham, and S. Thomas, ‘General introduction to rubber compounding’, in *Progress in Rubber Nanocomposites*, Elsevier, 2017, pp. 1–39. doi: 10.1016/B978-0-08-100409-8.00001-2.
- [6] J. Marchal, ‘Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : Effet sur les chaînes amorphes’, Thèse de doctorat, Université Paris Sud, Paris XI, 2006. Accessed: Feb. 12, 2021. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00105646>
- [7] G. Mertz, ‘Evolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques de composites à base caoutchoucs lors du photo-vieillissement’, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Lorraine, 2011. Accessed: Feb. 12, 2021. [Online]. Available: <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749520>
- [8] S. Dupres, ‘DYNAMIQUE, DÉFORMATIONS LOCALES ET IRRÉVERSIBILITÉS DANS DES ÉLASTOMÈRES RENFORCÉS PAR DU NOIR DE CARBONE.’, Thèse de doctorat, Université Paris Sud, Paris XI, 2006. Accessed: Dec. 24, 2021. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00154875>
- [9] I. Frikha, ‘Elaboration et caractérisation de nano-composites XNBR / graphène pour des applications tribologiques’, Thèse de doctorat, Université de Sfax, Sfax, 2017. Accessed: Jul. 30, 2021. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03227407>
- [10] R. Caborgan, ‘Contribution à l’analyse expérimentale du comportement thermomécanique du caoutchouc naturel’, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, Montpellier, 2011. Accessed: Feb. 12, 2021. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00677252>
- [11] G. Markovic and P. M. Visakh, ‘Polymer blends’, in *Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends*, Elsevier, 2017, pp. 1–15. doi: 10.1016/B978-0-08-100408-1.00001-7.
- [12] D. Laouchedi, ‘Elaboration et caractérisation d’un matériau composite à matrice thermodurcissable et charges argileuses’, Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, Boumerdes, 2018.

- [13] A. Vieyres, 'Influence of filler /polymer interface on reinforcement, strain-induced crystallization and tear resistance in reinforced natural rubber', Thèse de doctorat, Université de Lyon, Lyon, 2013. Accessed: Feb. 12, 2021. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01170268>
- [14] J. L. Leblanc, 'Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds', *Progress in Polymer Science.*, no. 27, pp. 627–687, 2002.
- [15] A. Bennani, 'Elaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice', Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, Paris, 2006. Accessed: Apr. 18, 2021. [Online]. Available: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00136825>
- [16] R. Julien, 'Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge-polymère, influence de la morphologie', Thèse de doctorat, Université de Lyon, Lyon, 2004. Accessed: Apr. 18, 2021. [Online]. Available: <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2004ISAL0028/these.pdf>
- [17] A. Gros, 'Modélisation de la cristallisation sous tension du caoutchouc naturel', Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, Paris, 2001. Accessed: Feb. 12, 2021. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/profile/Nicolas-Saintier-2/publication/200093133f>
- [18] B. Omnes, 'Modélisation micromécanique du comportement d'élastomères chargés', Thèse de doctorat, Université de Bretagne-Sud, Bretagne, 2007. Accessed: Feb. 12, 2021. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr>
- [19] J. Clarke and P. K. Freakley, 'reduction in viscosity of an SBR compound caused by mastication and disagglomeration during mixing', *Mastication and Viscosity*, no. 67, pp. 700–714, 1993.
- [20] V. Mittal, *Advances in Polyolefin Nanocomposites*. CRC Press, 2010.
- [21] S. Salaeh, 'Processing of natural rubber composites and blends: relation between structure and properties', Thèse de doctorat, Université de Lyon I, Lyon, 2014. Accessed: Feb. 12, 2021. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127232>
- [22] L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majesté, P. Alcouffe, and P. Cassagnau, 'Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles: Rheology and effective interfacial tension', *Polymer*, vol. 49, no. 20, pp. 4378–4385, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2008.07.018.
- [23] M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, and H. Nakagawa, 'Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black', *Polymer Bulletin*, vol. 25, no. 2, pp. 265–271, Jun. 1991, doi: 10.1007/BF00310802.
- [24] F. Fenouillot, P. Cassagnau, and J.-C. Majesté, 'Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends', *Polymer*, vol. 50, no. 6, pp. 1333–1350, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.polymer.2008.12.029.
- [25] Y. Shi, J. Yang, T. Huang, N. Zhang, C. Chen, and Y. Wang, 'Selective localization of carbon nanotubes at the interface of Poly(L-lactide)/Ethylene-co-vinyl Acetate resulting in lowered electrical resistivity', *Composites Part B: Engineering*, vol. 55, pp. 463–469, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.07.012.

- [26] C. F. Matos, F. Galembeck, and A. J. G. Zarbin, 'Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between natural rubber and graphene or graphene oxide', *Carbon*, vol. 78, pp. 469–479, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.07.028.
- [27] C. M. Blow, *Rubber Technology and Manufacture Second Edition*. Butterworths, 1987.
- [28] 'Isoprène - Société Chimique de France'. <https://www.societechimiquedefrance.fr/isoprene?lang=fr> (accessed May 31, 2021).
- [29] 'www.lecaoutchouc.com'. <http://lecaoutchouc.com> (accessed Apr. 30, 2021).
- [30] A. A. Abdelsalam, S. Araby, S. H. El-Sabbagh, A. Abdelmoneim, and M. A. Hassan, 'A comparative study on mechanical and rheological properties of ternary rubber blends', *Polymers and Polymer Composites*, pp. 1–14, Jan. 2020, doi: 10.1177/0967391119897177.
- [31] Klever, *English: Structure of nitrile-butadiene-rubber (NBR)*. 2009. Accessed: May 31, 2021. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nitrile_Butadiene_Rubber.png
- [32] 'Graphite', *Wikipedia*. Aug. 05, 2021. Accessed: Aug. 10, 2021. [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Graphite&oldid=1037324791>
- [33] 'Définition | Graphite | Futura Sciences', Accessed: Aug. 10, 2021. [Online]. Available: <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/matiere-graphite-3870/>
- [34] J. Yang, M. Tian, Q.-X. Jia, L.-Q. Zhang, and X.-L. Li, 'Influence of graphite particle size and shape on the properties of NBR', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 4, pp. 4007–4015, Nov. 2006, doi: 10.1002/app.24844.
- [35] J. Yang, L.-Q. Zhang, J.-H. Shi, Y.-N. Quan, L.-L. Wang, and M. Tian, 'Mechanical and functional properties of composites based on graphite and carboxylated acrylonitrile butadiene rubber', *J. Appl. Polym. Sci.*, pp. 2706–2713, 2010, doi: 10.1002/app.31792.
- [36] A. Malas and C. K. Das, 'Influence of modified graphite flakes on the physical, thermo-mechanical and barrier properties of butyl rubber', *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 699, pp. 38–46, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.232.
- [37] S. H. Song, H. K. Jeong, Y. G. Kang, and C. T. Cho, 'Physical and thermal properties of acid-graphite/styrene-butadiene-rubber nanocomposites', *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 27, no. 4, pp. 1296–1300, Jul. 2010, doi: 10.1007/s11814-010-0178-7.
- [38] A. Malas, C. K. Das, A. Das, and G. Heinrich, 'Development of expanded graphite filled natural rubber vulcanizates in presence and absence of carbon black: Mechanical, thermal and morphological properties', *Materials & Design*, vol. 39, pp. 410–417, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2012.03.007.
- [39] H. Kim and C. W. Macosko, 'Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites', *Polymer*, vol. 50, no. 15, pp. 3797–3809, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.polymer.2009.05.038.
- [40] X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen, and P. Lu, 'Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites', *Macromolecules*, vol. 43, no. 5, pp. 2357–2363, Mar. 2010, doi: 10.1021/ma902862u.

- [41] P. J. Flory and J. Rehner, 'Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity', *The Journal of Chemical Physics*, vol. 11, no. 11, pp. 512–520, Nov. 1943, doi: 10.1063/1.1723791.
- [42] C. Nohlé, 'Etude de l'effet du gonflement par les solvants sur les propriétés du caoutchouc butyle', Thèse de doctorat, Université du Québec, réal, 2010. Accessed: Jan. 08, 2021. [Online]. Available: https://espace.etsmtl.ca/id/eprint/310/1/NOHIL%C3%89_C%C3%A9drick.pdf
- [43] L. Bokobza, 'The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers', *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 289, no. 7, pp. 607–621, Jul. 2004, doi: 10.1002/mame.200400034.
- [44] A. Mostafa, A. Abouel-Kasem, M. R. Bayoumi, and M. G. El-Sebaie, 'Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds', *Materials and Design*, vol. 30, pp. 1561–1568, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.matdes.2008.07.043.
- [45] M. N. Ismail and A. I. Khalaf, 'Styrene-butadiene rubber/graphite powder composites: Rheometrical, physicomechanical, and morphological properties', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 120, no. 1, pp. 298–304, Apr. 2011, doi: 10.1002/app.33101.
- [46] Y. Zhan, J. Wu, H. Xia, N. Yan, G. Fei, and G. Yuan, 'Dispersion and Exfoliation of Graphene in Rubber by an Ultrasonically-Assisted Latex Mixing and In situ Reduction Process: Dispersion and Exfoliation of Graphene in Rubber...', *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 296, no. 7, pp. 590–602, Jul. 2011, doi: 10.1002/mame.201000358.
- [47] K. M. Swapan and K. B. Dipak, 'Reactive compounds for effective utilization of silica', *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 67, pp. 672–686, Apr. 1994.
- [48] S. H. Song, H. K. Jeong, and Y. G. Kang, 'Preparation and characterization of exfoliated graphite and its styrene butadiene rubber nanocomposites', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 16, no. 6, pp. 1059–1065, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.jiec.2010.07.004.
- [49] J. Song, L. Ma, Y. He, H. Yan, Z. Wu, and W. Li, 'Modified graphite filled natural rubber composites with good thermal conductivity', *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 23, no. 5, pp. 853–859, May 2015, doi: 10.1016/j.cjche.2014.05.022.
- [50] K. Ravikumar, K. Palanivelu, and K. Ravichandran, 'Dielectric Properties of Natural Rubber Composites filled with Graphite', *Materials Today: Proceedings*, vol. 16, pp. 1338–1343, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.05.233.
- [51] B. Mensah, S. Kim, S. Arepalli, and C. Nah, 'A study of graphene oxide-reinforced rubber nanocomposite', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 16, p. n/a-n/a, Aug. 2014, doi: 10.1002/app.40640.
- [52] X. Xiong, J. Wang, H. Jia, E. Fang, and L. Ding, 'Structure, thermal conductivity, and thermal stability of bromobutyl rubber nanocomposites with ionic liquid modified graphene oxide', *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 11, pp. 2208–2214, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.polyimdeggradstab.2013.08.022.
- [53] J. Wang *et al.*, 'Enhancements of the mechanical properties and thermal conductivity of carboxylated acrylonitrile butadiene rubber with the addition of graphene oxide', *J Mater Sci*, vol. 48, no. 4, pp. 1571–1577, Feb. 2013, doi: 10.1007/s10853-012-6913-1.

- [54] F. Grasland, 'Vieillissement du caoutchouc naturel par thermo-oxydation : Etudes de ses conséquences sur la cristallisation sous déformation, la fissuration et la rupture', Thèse de doctorat, Université de Lyon, Lyon, 2018. Accessed: Feb. 12, 2021. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02090732>
- [55] Hind Boukfessa and B. Bezzazi, 'Élaboration et caractérisation d'un matériau composite à base d'une résine époxyde chargé par des déchets de graphite', presented at the SNMPE, Boumerdes, 05/12 2018.
- [56] K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, S. Thomas, and Y. Grohens, 'Evolution from graphite to graphene elastomer composites', *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 4, pp. 749–780, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.08.003.
- [57] X. Bai, C. Wan, Y. Zhang, and Y. Zhai, 'Reinforcement of hydrogenated carboxylated nitrile–butadiene rubber with exfoliated graphene oxide', *Carbon*, vol. 49, no. 5, pp. 1608–1613, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2010.12.043.
- [58] H. Kang, K. Zuo, Z. Wang, L. Zhang, L. Liu, and B. Guo, 'Using a green method to develop graphene oxide/elastomers nanocomposites with combination of high barrier and mechanical performance', *Composites Science and Technology*, vol. 92, pp. 1–8, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.compscitech.2013.12.004.
- [59] Y. Hai, L. Liao, G. Lv, F. Qin, L. Mei, and Y. Wei, 'Application of Composite Powders Recycled from Graphite Tailings in Styrene-Butadiene Rubber', *JOM*, vol. 67, no. 11, pp. 2733–2738, Nov. 2015, doi: 10.1007/s11837-015-1492-7.
- [60] H. Kim, Y. Miura, and C. W. Macosko, 'Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity', *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 11, pp. 3441–3450, Jun. 2010, doi: 10.1021/cm100477v.
- [61] L. L. Wang, L. Q. Zhang, and M. Tian, 'Mechanical and tribological properties of acrylonitrile–butadiene rubber filled with graphite and carbon black', *Materials & Design*, vol. 39, pp. 450–457, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2012.02.051.
- [62] N. Agrawal, A. S. Parihar, J. P. Singh, T. H. Goswami, and D. N. Tripathi, 'Efficient Nanocomposite formation of Acrylo Nitrile Rubber by incorporation of Graphite and Graphene layers: Reduction in Friction and Wear Rate', *Procedia Materials Science*, vol. 10, pp. 139–148, 2015, doi: 10.1016/j.mspro.2015.06.035.
- [63] M. M. ElFaham, A. M. Alnozahy, and A. Ashmawy, 'Comparative study of LIBS and mechanically evaluated hardness of graphite/ rubber composites', *Materials Chemistry and Physics*, vol. 207, pp. 30–35, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.12.036.
- [64] H. Liang, Y. Fukahori, A. G. Thomas, and J. J. C. Busfield, 'The steady state abrasion of rubber: Why are the weakest rubber compounds so good in abrasion?', *Wear*, vol. 268, no. 5–6, pp. 756–762, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.wear.2009.11.015.
- [65] K. Pal *et al.*, 'Influence of carbon blacks on butadiene rubber/high styrene rubber/natural rubber with nanosilica: Morphology and wear', *Materials & Design*, vol. 31, no. 3, pp. 1156–1164, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.matdes.2009.09.037.
- [66] H. H. Hassan, E. Ateia, N. A. Darwish, S. F. Halim, and A. K. Abd El-Aziz, 'Effect of filler concentration on the physico-mechanical properties of super abrasion furnace black and silica

loaded styrene butadiene rubber’, *Materials & Design*, vol. 34, pp. 533–540, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2011.05.005.

[67] J. Khedkar, I. Negulescu, and E. I. Meletis, ‘Sliding wear behavior of PTFE composites’, *Wear*, vol. 252, no. 5–6, pp. 361–369, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0043-1648(01)00859-6.

[68] Y. Li, Q. Wang, T. Wang, and G. Pan, ‘Preparation and tribological properties of graphene oxide/nitrile rubber nanocomposites’, *J Mater Sci*, vol. 47, no. 2, pp. 730–738, Jan. 2012, doi: 10.1007/s10853-011-5846-4.

[69] L. Wang, L. Zhang, and M. Tian, ‘Effect of expanded graphite (EG) dispersion on the mechanical and tribological properties of nitrile rubber/EG composites’, *Wear*, vol. 276–277, pp. 85–93, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.wear.2011.12.009.

[70] S. Marceau, ‘Architecture Multiéchelle et propriétés mécaniques de nanocomposites’, Thèse de doctorat, Université de Savoie, Savoie, 2003. Accessed: Apr. 27, 2021. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006675>

[71] H. Boukfessa, Boudjema Bezzazi, and Medjahed Selma, ‘Effect of carbon black size and amount on vulcanisation and mechanical properties of natural rubber nanocomposites’, presented at the IC-SEAM, Ouargla, 22/04 2021.

[72] H. Boukfessa and B. Bezzazi, ‘The effect of carbon black on the curing and mechanical properties of natural rubber/ acrylonitrile- butadiene rubber composites’, *JART*, vol. 19, no. 3, pp. 194–201, Jun. 2021, doi: 10.22201/icat.24486736e.2021.19.3.1686.

[73] P. L. Teh, Z. A. Mohd Ishak, A. S. Hashim, J. Karger-Kocsis, and U. S. Ishiaku, ‘Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber–organoclay nanocomposites’, *European Polymer Journal*, vol. 40, no. 11, pp. 2513–2521, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.06.025.

[74] H. Ismail, S. Tan, and B. T. Poh, ‘Curing and Mechanical Properties of Nitrile and Natural Rubber Blends’, *Journal of Elastomers and Plastics*, vol. 33, no. 4, pp. 251–262, Oct. 2001, doi: 10.1106/DQN6-QXA0-UC3W-U45H.

[75] Boukfessa Hind, Boudjema Bezzazi, and Belloula Amar, ‘Kinetic characteristics and swelling behaviour of natural rubber (NR)/nitrile rubber (NBR) blends’, presented at the jCh9EMP, Alger, Mar. 29, 2021.

[76] G. Kraus, ‘Swelling of filler-reinforced vulcanizates’, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 861–871, May 1963, doi: 10.1002/app.1963.070070306.

[77] T. Han *et al.*, ‘Novel reinforcement behavior in nanofilled natural rubber (NR) / butadiene-acrylonitrile rubber (NBR) blends: Filling-polymer network and supernanosphere’, *Polymer*, vol. 186, p. 122005, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2019.122005.

[78] A. El-Gamal, ‘Effect of reinforcement filler on vulcanization, diffusion, mechanical, and electrical properties of natural rubber’, *Journal of Elastomers & Plastics*, vol. 51, no. 6, pp. 512–526, Oct. 2019, doi: 10.1177/0095244318803750.

[79] G. Wang *et al.*, ‘Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets’, *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 22, pp. 8192–8195, Jun. 2008, doi: 10.1021/jp710931h.

[80] Hind Boukfessa and Boudjema Bezzazi, 'Élaboration et caractérisation de Matériaux composites à base du caoutchouc NR/NBR chargé par des déchets de graphite.', presented at the 1ère ICPICE, Skikda, 09/12 2021.

[81] Hind Boukfessa, Boudjema Bezzazi, and Belloula Amar, 'Tensile properties and wear resistance of nano-particles filled natural rubber (NR)/Nitrile rubber (NBR) blend', presented at the SISMAJEAU, Oran, Jan. 22, 2021.

Annexes

Annexe I : Propriétés des composites NR/NBR/Noir de carbone

propriétés	NC (phr)						
	0	10	30	50	70	90	110
Densité (g/cm ³)	0.941	0.996	1.068	1.115	1.145	1.189	1.243
Paramètres rhéologiques							
ts ₂ (min)	5.50	4.26	3.56	3.38	2.87	2.38	2.07
t ₉₀ (min)	6.47	5.16	4.31	4.26	3.85	3.52	3.11
CRI (min ⁻¹)	103.09	111.11	133.33	113.64	102.04	87.71	96.15
M _L (dN.m)	2.54	3.60	3.38	3.70	4.50	9.50	9.44
M _H (dN.m)	13.64	15.89	17.49	19.74	23.48	43.57	27.81
M _H -M _L (dN.m)	11.10	12.29	14.11	16.04	18.98	34.07	18.37
Taux de gonflement							
T=25°C	5.99	5.82	5.75	4.75	4.01	4.24	4.75
T=70°C	6.45	6.00	5.89	4.97	4.37	4.57	4.98
T=100°C	7.11	7.00	6.75	5.92	5.36	5.988	6.105
T=125°C	7.76	7.32	6.82	6.1	5.98	6.28	6.55
Propriété mécaniques							
Contrainte à la rupture (MPa)	11	13	16	17	15	11	08
Module d'élasticité (MPa)	01	02	04	09	13	24	23
Allongement à la rupture (%)	1058	1030	795	782	390	193	109
Dureté (Shore A)	42	49	61	73	81	88	92
Résistance à l'abrasion (cm ³)	168	146	51	49	82	90	117

Annexe II : Propriétés des composites NR/NBR/Graphite

Tableau II.1. Propriétés rhéologiques des composites NR/NBR/Graphite.

Propriétés rhéologiques	Graphite (phr)						
	0	10	30	50	70	90	110
20 μm							
t_{s2} (min)	5.5	4.01	3.44	2.76	2.75	2.47	2.55
t_{90} (min)	6.47	4.9	4.28	3.74	3.63	3.43	3.34
M_L (dNm)	2.54	2.96	3.35	3.84	4.36	4.2	3.92
M_H (dNm)	13.64	15.97	17.56	23.13	26.52	26.37	30.93
M_H-M_L (dNm)	11.1	13.01	14.21	19.29	22.16	22.17	27.01
40 μm							
t_{s2} (min)	5.5	4.56	4.22	3.62	3.39	3.23	2.59
t_{90} (min)	6.47	5.41	4.8	4.38	4.16	4.03	3.72
M_H (dNm)	13.64	15.82	16.1	20.48	22.73	25.99	30.88
M_L (dNm)	2.54	3.15	3	2.93	3.2	3.66	4.91
M_H-M_L (dNm)	11.1	13	13.5	17.55	19.53	22.33	25.97
63 μm							
t_{s2} (min)	5.5	4.22	3.87	3.76	3.74	2.71	2.77
t_{90} (min)	6.47	5.16	4.8	4.66	4.52	4.17	3.86
M_L (dNm)	2.54	4.98	4.5	4.4	7.97	2.75	4.36
M_H (dNm)	13.64	19.29	20.1	21.85	26.11	25.14	30.96
M_H-M_L (dNm)	11.1	14.31	15.6	17.45	18.14	22.39	26.6
80 μm							
t_{s2} (min)	5.5	4.1	3.85	3.65	3.22	2.95	2.74
t_{90} (min)	6.47	5.36	4.5	4.32	3.85	2.75	2.5
M_L (dNm)	2.54	4.62	4.9	5.2	4.98	5.02	5.1
M_H (dNm)	13.64	19.5	21.2	22.45	24.35	26.85	31.12
M_H-M_L (dNm)	11.1	14.88	16.3	17.25	19.37	21.83	26.02

Tableau II.2. Taux de gonflement des composites NR/NBR/Graphites.

Température (°C)	Graphite (phr)						
	0	10	30	50	70	90	110
20 µm							
25	5.99	5.89	5.65	5.14	4.54	4.33	4.14
70	6.45	6.42	6.25	5.97	5.33	5.05	4.98
100	7.11	6.96	6.83	6.21	5.76	5.62	5.45
125	7.76	7.45	6.98	6.62	6.12	6.05	5.99
40 µm							
25	5.99	5.7	5.52	5.21	4.54	4.59	4.24
70	6.45	6.52	6.3	5.97	5.43	5.15	5.00
100	7.11	7.1	6.99	6.75	6.21	6.06	5.99
125	7.76	7.60	7.45	7.04	6.94	6.75	6.41
63 µm							
25	5.99	5.76	5.57	5.3	4.64	4.51	4.27
70	6.45	6.5	6.42	6.05	5.95	5.83	5.75
100	7.11	7.09	6.98	6.78	6.43	6.33	6.11
125	7.76	7.7	7.55	7.32	6.95	6.85	6.5
80 µm							
25	5.99	5.8	5.68	5.37	4.84	4.56	4.32
70	6.45	6.51	6.45	6.1	5.93	5.9	5.86
100	7.11	7.1	7.05	7.00	6.83	6.63	6.58
125	7.76	7.72	7.58	7.38	6.89	6.87	6.68

Tableau II.3. Densité des composites NR/NBR/Graphite.

Graphite (phr)	0	10	30	50	70	90	110
20 µm							
Masse volumique (g/cm ³)	0.941	0.99	1.05	1.144	1.198	1.228	1.274
40 µm							
Masse volumique (g/cm ³)	0.941	0.965	1.056	1.122	1.198	1.203	1.329
63 µm							
Masse volumique (g/cm ³)	0.941	0.998	1.081	1.124	1.199	1.204	1.31
80 µm							
Masse volumique (g/cm ³)	0.941	0.995	1.065	1.103	1.126	1.191	1.293

Tableau II.4. Propriétés mécaniques des composites NR/NBR/Graphite.

Propriétés mécaniques	Graphite (phr)						
	0	10	30	50	70	90	110
20 µm							
Resistance (R_m)	11	9	8	7	6	5	5
Module d'élasticité (E)	1	1	2	3	4	5	6
Allongement (%)	1058	1008	774	741	609	458	395
Dureté Shore A	42	44	47	54	60	67	75
Résistance à l'abrasion (cm^3)	153.5	144.2	118.6	77.29	56.74	65.45	77.4
40 µm							
Resistance (R_m)	11	8	7	7	6	5	5
Module d'elasticité (E)	1	1	2	3	4	5	6
Allongement (%)	1058	1002	811	623	550	394	359
Dureté Shore A	42	43	47	55	62	69	73
Résistance à l'abrasion (cm^3)	153.5	145.5	137.2	87.41	60.32	72.39	78.49
63 µm							
Resistance (R_m)	11	8	7	6	5	5	4
Module d'elasticité (E)	1	1	2	3	4	5	5
Allongement (%)	1058	998	963	751	530	352	322
Dureté Shore A	42	45	47	59	65	70	75
Résistance à l'abrasion (cm^3)	153.5	150.1	142.5	113.1	73.17	83.47	80.4
80 µm							
Resistance (R_m)	11	8	7	7	5	5	4
Module d'elasticité (E)	1	1	2	2	3	4	5
Allongement (%)	1058	966	898	775	512	320	315
Dureté Shore A	42	43	46	54	60	65	74
Résistance à l'abrasion (cm^3)	153.5	149.2	128.2	85.7	62.2	75.4	84.5

Liste des publications et communications

Intitulé	Auteur (s)	Date et Lieu/lien
Publication internationale		
The effect of carbon black on the curing and mechanical properties of natural rubber/acrylonitrile-butadiène rubber composites.	H.Boukfessa, B.Bezzazi,	06/30/2021/Jornal of Applied Research and Technology 19 (2021) 194- 201
Communication internationale		
Tensile properties and wear resistance of nano-particles filled natural rubber (NR)/Nitrile rubber (NBR) blend	H.Boukfessa, B.Bezzazi, A.Belloula	22/01/2021/SISM AJEAU/Oran
Effect of carbon black size and amount on vulcanisation and mechanical properties of natural rubber nanocomposites	H.Boukfessa, B.Bezzazi, S.Medjahed	21-22/04/2021/IC- SEAM/Ouargla
Élaboration et caractérisation de Matériaux composites à base du caoutchouc NR/NBR chargé par des déchets de graphite.	H.Boukfessa, B. Bezzazi	07-09/12/2021/1 ^{ère} ICPICE/Skikda
Communication nationale		
Élaboration et caractérisation d'un matériau composite à base d'une résine époxyde chargé par des déchets de graphite	H.Boukfessa, B.Bezzazi,	04-05/12/2018/ SNMPE/Boumerdes
Kinetic characteristics and swelling behaviour of natural rubber (NR)/nitrile rubber (NBR) blends	H.Boukfessa, B.Bezzazi,	29/03/2021/JCh9EMP/Alger